

А. П. ПАЛКИН — ОСНОВАТЕЛЬ ВОРОНЕЖСКОЙ НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ ШКОЛЫ ХИМИКОВ-НЕОРГАНИКОВ

© 2014 Ю. П. Афиногенов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 10.02.2014 г.

29 июня 2014 исполняется 125 лет со дня рождения профессора Воронежского государственного университета Александра Павловича Палкина. Он родился в 1889 году в семье рабочего-столяра в селе Хлыновском Вятской губернии. Рано лишившись родителей, он долгое время воспитывался в приюте. В 1904 году Александр Павлович поступает в Вятское среднетехническое училище, а затем в Киевский политехнический институт, по окончании которого в 1918 году получает специальность агронома-химика. С этого момента начинается период его преподавательской деятельности: до 1921 года он работает ассистентом на кафедре неорганической химии Варшавского университета (г. Ростов-на-Дону), а затем с 1921 по 1930 год преподает химию в Среднеазиатском госуниверситете (г. Ташкент). В конце 1930 года А. П. Палкин был приглашен на должность доцента Ленинградского госуниверситета, где преподавал до 1935 года.

Двадцатые и тридцатые годы прошлого столетия были знаменательными в жизни и деятельности Александра Павловича. Именно в этот период судьба свела его с выдающимся русским ученым — академиком Николаем Семеновичем Курнаковым, основоположником крупнейшей в СССР школы химиков-неоргаников, создателем одного из важнейших разделов общей химии — физико-химического анализа. На его базе он заложил основы современного материаловедения, внес крупный вклад в физико-химию металлических сплавов, солевых и водно-солевых систем. В эти годы Н. С. Курнаков возглавлял одну из научных лабораторий Института общей и неорганической химии АН СССР, и А. П. Палкин проводил научные исследования в ней в период каникул, а затем с 1931 года по совместительству работал в должности старшего химика. С 1925 по 1935 г. А. П. Палкин опубликовал около 30 научных работ, большинство из которых было посвящено солевым и водно-солевым равновесиям. Он занимался физико-химическим исследованием калийно-магниевых щелоков (температуры кипения и замерзания, упругость пара, плотность), проблемой получения фосфата и фто-



Рис. 1. А. П. Палкин (1889—1964 гг.)

рида натрия из апатита, изучением растворимости CaSO_4 в насыщенных растворах хлоридов калия и натрия при различных температурах, изучением системы апатит-сода. Результаты многих исследований были использованы в народном хозяйстве. Например, данные, полученные при изучении сложной четверной водно-солевой системы из хлоридов калия, натрия, магния и воды, были использованы в промышленном освоении под руководством Н. С. Курнакова Соликамских калийных месторождений. Результаты изучения совместно с А. Г. Бергманом солевой тройной взаимной системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 = \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ легли в основу промышленной переработки солевых озер Колундинской степи.

Именно в этот период времени Александр Павлович начинает заниматься исследованием фазовых диаграмм бинарных, тройных и взаимных солевых систем в расплавленном состоянии. В дальнейшем исследования в этой области будут продолжены им в Воронежском госуниверситете.

В 1935 году А. П. Палкину была присуждена ученая степень кандидата химических наук, он был утвержден в ученом звании профессора и приглашен в Воронежский госуниверситет на должность заведующего кафедрой неорганической химии химического факультета. С его приходом на весь последующий период научной деятельности сотрудников кафедры большое влияние оказали положения физико-химического анализа, развитые академиком Н. С. Курнаковым. Кафедра переключилась на работу по изучению равновесий в водно-солевых и взаимных системах обмена в расплавленном состоянии. Исследовались взаимодействия с участием природных солей калия, натрия, магния, бора (сульфаты, хлориды, нитраты, фосфаты, бораты и т. п.). Геометрический метод анализа полученных фазо-

вых диаграмм позволял установить особенности взаимодействия в сложных системах. Решалась проблема создания физико-химических основ переработки минеральных и сырьевых ресурсов (Соликамские карналлиты, Хибинские апатиты, Курские фосфориты, соли солевых озер и т. д.).

В 1939 году А. П. Палкин назначается деканом химического факультета, который к началу Великой Отечественной войны при его непосредственном участии становится крупным учебно-научным подразделением университета (6 кафедр, 7 профессоров, 14 доцентов, 26 ассистентов, 27 лаборантов и препараторов). При факультете успешно функционирует НИИ химии со своим штатом научных сотрудников. С началом войны перестраивается учебная и научная деятельность факультета. Именно в этот период проявляется удивительная способность А. П. Палкина (этого спокойного, уравновешенного, интеллигентного человека) объединить вокруг себя сотрудников и студентов факультета, направив их усилия на помощь фронту, на сохранение факультета и его кафедр в период эвакуации



Рис. 2. Н. С. Курнаков и А. П. Палкин



Рис. 3. А. П. Палкин в рабочем кабинете

в г. Елабугу, организацию учебного и научного процессов на факультете после возвращения из эвакуации и в послевоенные годы (см. «ВГУ к 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции», 1957 г., под ред. Б. И. Михантьева; «Химический факультет ВГУ (1933—2008)», 2008 г., под ред. Ю. П. Афиногенова).

В 1949 году А. П. Палкин защитил докторскую диссертацию на тему «Особенности химических диаграмм тройных и четверных взаимных солевых систем в расплавах с точки зрения их эволюции и морфологии», в которой на основе физико-химического анализа сформировал свои взгляды на их развитие и взаимную связь. Впоследствии в 1960 году эти представления были обобщены им в единственной в своем роде монографии «Взаимосвязь и развитие тройных и четверных взаимных систем в расплавленном состоянии». Тем самым он своим учением об эволюции химических диаграмм вписал новую страницу в физико-химический анализ.

В 1955 году Александр Павлович возглавил научные исследования тройных и четверных взаимных систем вытеснения в расплавленном со-

стоянии типа $AX+B \leftrightarrow VX+A$, $AX+BX+2C=2CX+A+B$ с участием цветных и редких металлов (Na, Ca, Al, Mg, Zn, Pb, Sn, Ag, Cu, Cd, Ga, In, Tl) и их галогенидов, главным образом, хлоридов. Исследование этих систем и построение их фазовых диаграмм были связаны с вопросами переработки полиметаллических сульфидных руд хлорным методом, получения цветных и редких металлов и их сплавов заданного состава методом металлотермического восстановления. К особенно интересным взаимным системам этого класса следует отнести те из них, в которых на состояние обменного равновесия и его смещение влияют процессы комплексообразования и растворимости металлов в своих расплавленных солях (взаимные системы с участием Zn, Tl, Al, Ga, In, Pb и их хлоридов). В этой области А. П. Палкиным и его учениками было опубликовано до 1964 года в академических журналах около 50 научных статей. Одновременно он продолжал исследование фазовых диаграмм солевых систем, образованных хлоридами редких металлов.

До последних лет своей жизни А. П. Палкин не прерывал тесной творческой связи с ИОНХ



Рис. 4. А. П. Палкин с преподавателями и дипломниками кафедры



Рис. 5. Декан химфака А. П. Палкин с сотрудниками и студентами факультета

им. Н. С. Курнакова АН СССР. В трудные послевоенные годы институт передал факультету некоторое научное оборудование (в том числе, пирометр Н. С. Курнакова), позволявшее продолжить начатые до войны научные исследования в области физико-химического анализа простых солевых и взаимных систем обмена и вытеснения.

Александр Павлович никогда не зажимал творческую инициативу своих сотрудников и аспирантов проводить научные исследования в области проблем, отклоняющихся от генерального научного направления кафедры с 1955 года — «Физико-химический анализ взаимных систем вытеснения типа соль — металл в расплавленном состоянии». Так, аспирант Л. А. Башкиров (впоследствии — доктор химических наук) изучал магнитные свойства никель — цинк — магниевых ферритов, занимался их синтезом, проводил рентгеноструктурные исследования. В конце шестидесятых годов доцент Я. А. Угай заинтересовался проблемами

физики и химии полупроводников, опубликовав в 1957 году статью «О некоторых особенностях физико-химического анализа полупроводниковых систем». С этого момента на кафедре Александра Павловича возникло еще одно научное направление — химия полупроводников, что привело к выделению в 1962 году из кафедры неорганической химии первой в стране кафедры химии полупроводников. Ее заведующим стал доцент Я. А. Угай (впоследствии — профессор, д. х. н., Лауреат Государственной премии СССР, основатель своей научно-педагогической школы «Химия твердого тела и полупроводников»).

За 30 лет работы в университете (1935—1964 гг.) А. П. Палкин создал воронежскую научно-педагогическую школу химиков-неоргаников, представителями которой явились его ученики: Я. А. Угай, Н. Д. Чиканов, Ю. П. Афиногенов, Т. Н. Ларионова, И. П. Палюра, Н. В. Острикова, Т. А. Поливанова, Е. С. Мушенко и многие другие.



Рис. 6. Декан химфака А. П. Палкин с сотрудниками и выпускниками факультета (1952 г.)

И в настоящее время идеи физико-химического анализа, привнесенные в ВГУ А. П. Палкиным, лежат в основе научных исследований сотрудников, магистров, аспирантов и студентов кафедр неорганического профиля химического факультета. Кроме того, для студентов, обучающихся по специальности и направлению «Химия», изданы учебные пособия с грифами Министерства и УМО «Фазовые диаграммы многокомпонентных систем» (Ю. П. Афиногенов, 2005 г.), «Физико-химический анализ многокомпонентных систем» (Ю. П. Афиногенов, Е. Г. Гончаров, Г. В. Семенова, В. П. Зломанов, 2006 г.). Они используются при чтении лекционного курса «Неорганическая химия» и спецкурса «Физико-химический анализ».

Особого внимания заслуживала педагогическая деятельность А. П. Палкина. Не обладая ораторским талантом, своим тихим голосом он привлекал слушателей громадной эрудицией, глубиной излагаемого материала при чтении лекций по неорганической химии и физико-химическому анализу. С помощью своих лекционных ассистентов он сопровождал лекции химическим экспериментом, демонстрацией богатых коллекций химических элементов и их соединений, природных минералов.

Возглавляя многие годы деканат и кафедру, Александр Павлович вел большую общественную работу. С 1941 года в течение ряда лет он являлся бессменным председателем Воронежского отделения Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева и членом его Центрального совета, членом Ученого совета при Облispолкоме, консультантом ряда промышленных производств.

Автору этой статьи посчастливилось в течение двенадцати лет сначала учиться у Александра Павловича, работать в качестве лекционного ассистента, а затем — ассистента. И в моей памяти он остался истинным российским интеллигентом, патриотом химического факультета и университета, умным, обаятельным, отзывчивым и добрым человеком. К студентам он обращался только на Вы, и не было случая, чтобы он повысил голос на студента или подчиненного ему сотрудника.

За свою многолетнюю учебную, научную и общественную работу А. П. Палкин был удостоен высшей награды СССР — Ордена Ленина. Одна из лабораторий химфака университета носит его имя.

Афиногенов Юрий Петрович — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208 973

Afinogenov Yuri P. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208 973

THE DEPENDENCE OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ION-EXCHANGE MEMBRANES ON THE CHARGE OF COUNTER IONS

© 2014 Tolera S. Badessa, Vladimir A. Shaposhnik

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com

Received 26.03.2014

Abstract. In this work the impedance of cation- and anion-exchange membranes has been measured in electrolyte solutions with ions of different charges in a wide range of concentrations. It is shown that the true value of membrane specific conductivity can be obtained only with the infinite dilution of the equilibrium electrolyte. It has been found that the cation-exchange membrane conductivity decreases with increasing the charge of the counter ions. The specific conductivity of anion-exchange membranes at the infinite dilution is constant due to the fact that multiply charged anions in a neutral medium are transferred to singly charged counter ions.

Keywords: impedance meter, contact-difference method, cation- and anion-exchange membranes, multiply charged ions, specific conductivity.

INTRODUCTION

The idea of Equilibrium in a semi-permeable membrane — solution system was first considered by *D. V. Gibbs* (1876) in his first work “The Equilibrium of Heterogeneous Substances” [1], and it was written rigorously by mathematical language and not readily available for many chemists of the time; hence, many of them were rediscovered again. In particular, the theory of membrane equilibrium was published by *F. G. Donnan* in 1911 [2] which refers to the distribution of ion species between two ionic solutions separated by semi-permeable membrane and was named Gibbs — Donnan equilibrium.

The basic idea of Gibbs — Donnan equilibrium was the equilibration of concentrations of mobile ions in the membrane (the counter ions and co-ions) and in solution regardless of the presence of fixed ions in the membrane. Donnan equilibrium considered a cation-exchange membrane with a 1—1 charges of strong electrolyte solution:

$$\bar{c}_+ \cdot \bar{c}_- = c_+ \cdot c_- = c^2, \quad (1)$$

where \bar{c}_+ and \bar{c}_- are the concentration of counter ions and co-ions in membrane phase respectively, and c_+ — and c_- are concentrations of counter ions and co-ions in solution phase respectively. The co-ions have the same charge sign as that of the fixed

ions. Since the concentration of cations and anions is equal in the solution while maintaining electro-neutrality condition, then they can be written as the product of the square of the concentration of the electrolyte (1). Electro-neutrality condition in phase boundary between solution and ion-exchange membrane of cation-exchanger, which has a high concentration of fixed ion X :

$$X + \bar{c}_- = \bar{c}_+, \quad (2)$$

leads to the inequality of the concentration of mobile ions, since the concentration of counter ions is significantly higher than that of the concentration of co-ions. At low concentrations of the equilibrium electrolyte solution, the concentration of co-ions is close to zero (1), due to the electrostatic repulsion of like-charges of fixed ions (Donnan exclusion effect), so the concentration of counter ions is close to the concentration of the fixed ions (2):

$$X \approx \bar{c}_+. \quad (3)$$

The ion-exchange membranes find application in diverse processes (electrodialysis, electro-deionization, storage batteries, electro-chemical synthesis, fuel cells etc), which are energy source and environmental saving. The development of high chemical, mechanical and thermal stabilities of ion-exchange membrane,

which meet the growing demands of the aforementioned processes, is of great importance. In all the above mentioned electrochemical processes, ion exchange membrane works as highly conducting medium of the interior concentration of the inorganic fixed ions in it [3]. The specific conductivity of ions in solution and membrane is proportional to the concentration of mobile ions in the system:

$$k = \sum_i z_i \lambda_i c_i, \quad (4)$$

where λ_i — molar conductivity of ion, z_i — dimensionless charge number of ion. In strongly diluted solutions, conductivity of membrane is constant due to the fact that the concentration of mobile counter ion is equal to the concentration of fixed ions (3). The increment of concentration into a membrane inter-phase system permeates the Donnan electrolyte sorption which leads to the increment of specific conductivity of the membrane.

In the previous scholarly works done, conductivity measurements of ion-exchange membranes were carried out mainly in solutions of singly charged cations and anions in the high and medium concentration levels. The aim of this work is to study the concentration dependence of the conductivity of ion-exchange membranes in electrolyte solutions containing multiply charged ions with wide ranges of concentrations.

EXPERIMENTAL METHOD

Methods for measuring the electrical conductivity of ion-exchange membranes can be divided into three groups — the difference, contact and contact-difference methods. In difference method, measuring the conductivity of the membrane is done using the sample cell that contains two electrodes connected to the cell in the bottom and the upper part of it. Between the electrodes the solution and membrane can be placed. The electrical resistance of the cell is measured first for that of solution with membrane and then for solution without membrane, and by taking the difference between them the electrical resistance of the membrane is determined [4]. The disadvantage of this method is that the difficulty of measuring the conductivity of membranes in diluted electrolyte solution, mainly in an infinitely diluted solution the conductivity is equal to that of the pure solution, because in this case there is no membrane Donnan sorbed electrolyte. The cause of the fundamental errors of this method is the need to calculate the difference between two electrical resistances of the solution and solution with membrane which is very large.

The second possible method of measuring the conductivity of membrane is the contact method in which a direct measurement of the electrical resistance of the membrane between the electrodes is taken place [5, 6]. Fig. 1 shows a scheme of the contact method, when a single membrane is placed between the electrodes and its electrical resistance is measured. The disadvantage of this method is the presence of a resistivity of the boundary phase between the electrode and the membrane, which constitutes a significant amount. This deficiency has been corrected by measuring the resistivity of two and single membranes in the contact cell (Fig. 1). The difference between the electrical resistances of two and single membranes is taken as a true value of the electrical resistivity of the membrane. This method is called contact — difference method [7].

In this work, the sample cell shown in Fig. 1 is connected to impedance meter TESLA 507, which measures the total complex resistivity (impedance) Z . In the coordinates of the Nyquist plot $\text{Im}(Z), \text{Re}(Z)$ under the phase angle of ϑ , the magnitude of Z is obtained from the total measured value of impedance vector, a line is drawn perpendicular to the axis $\text{Re}(Z)$, which gives the value of pure resistance R . To measure the resistance of the membrane in contact-difference method, it is necessary to use the characteristics of vector differences of impedances of two and single membranes, as shown in Fig. 2. From impedance values of the two and single membranes $Z_2 - Z_1$ is obtained by drawing a line perpendicular to the coordi-

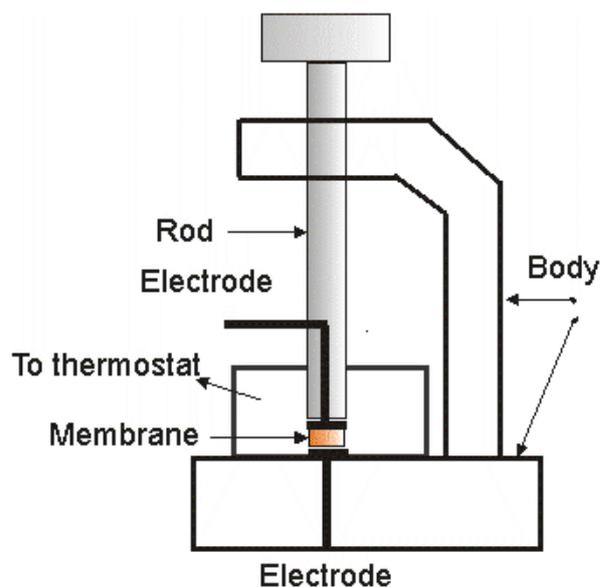


Fig. 1. Scheme of sample cell for measuring the conductivity of membrane using contact and contact-difference methods

nate of the real axis of Nyquist plot that allows to find the true resistivity of the membrane R :

$$R = R_{a_1} - R_{a_2} = \frac{d}{\kappa S}, \quad (5)$$

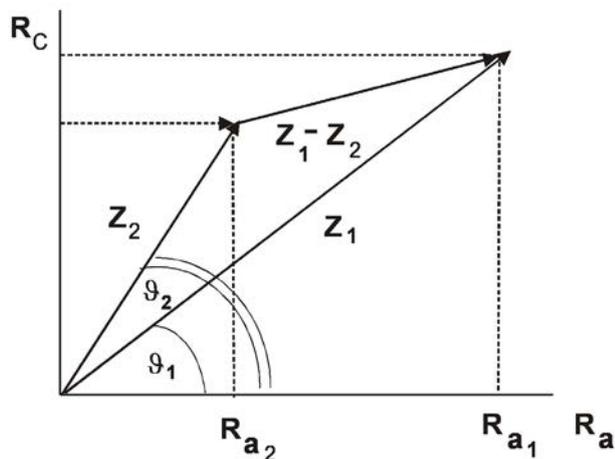


Fig. 2. Scheme of the vector difference in measuring impedance of membranes

where d — the membrane thickness, measured by a micrometer, κ — electrical conductivity of the membrane, S — the surface area of the electrodes or membranes. Thus, the conductivity of the membrane is determined by the equation:

$$\kappa = \frac{d}{(R_{a_1} - R_{a_2})S}. \quad (6)$$

For this experimental works, the serial of heterogeneous membranes MC-40 and MA-41 were taken that have been produced by compressing the composites consisting of 2/3 of the ion-exchangers and polyethylene. Cation-exchange membrane MC-40 was prepared from a strong acid cation-exchanger KU-2 and anion-exchange membrane MA-41 from the highly basic anion exchanger AV-17. Prior to the measurements of the conductivity of the membrane MC-40 it was equilibrated with the chloride salt solution of sodium, magnesium and aluminum ions with concentration ranging from 0.1 mol/L to 10^{-5} mol/L, in the same manner anion-exchange membrane MA-41 was equilibrated with the sodium salt solution of chloride, nitrate, sulphate and phosphate ions with concentration ranges from 0.1 mol/L to 10^{-5} mol/L in separate containers for at least 24 hours. After the equilibration of ions between solution and membrane, the electrical resistivity of the membrane was measured using the impedance meter connected with the contact-difference sample cell (Fig. 1). And then the resistivity was converted to the specific conductivity using the equation (6).

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 3 shows the measured values of conductivity of cation-exchange membranes MC-40 as a function of the equilibrium concentration of the electrolyte solutions containing differently charged cations. Commonly to all, the dependencies of the conductivities of the membranes are exponentially decaying upon the dilution of equilibrium concentration of solutions. Conductivities values of membranes MC-40 were measured at the equilibrium concentration of sodium chloride 0.6 mol/L, which is close to the value of its concentration in seawater. This suggests selecting the appropriate concentration of the standard solution in solving the technical problem of demineralization of sea water, but not a scientific problem, since the standard concentration in the membrane phase is the main contributor of the conductivity that comes from the non-exchangeable sorbed sodium chloride in the cation-exchange membrane. The minimum values of the conductivity for all of the cation-exchange membranes were prepared at a maximum dilution where almost no non-exchangeable sorbed electrolyte concentrations in the membrane and the concentration of counter ions is close to the concentration of fixed ions.

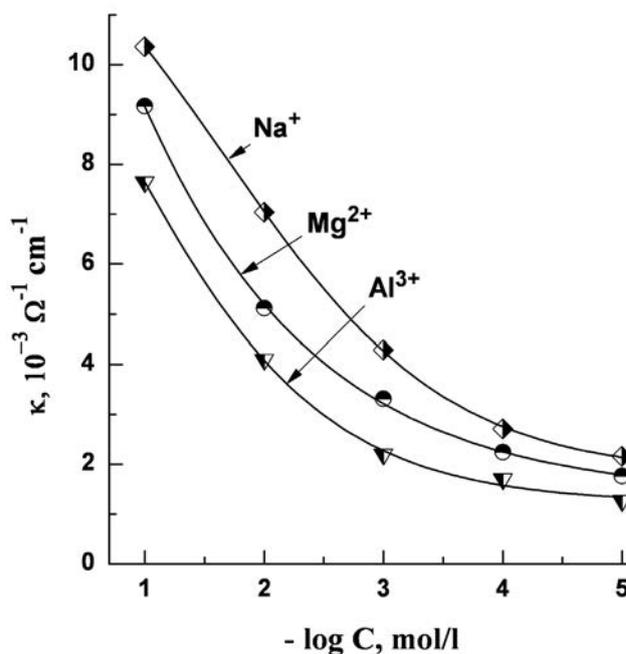


Fig. 3. Dependence of specific conductivity of cation-exchange membrane MC-40 on the concentration of chloride salt solutions of sodium, magnesium and aluminum

In all of the concentrations of equilibrium solutions, the specific conductivity of the membrane in the

form of singly charged sodium counter ion is higher than that of the doubly charged magnesium and triply charged aluminum ions. The cause of the differences in conductivities of membrane MC-40 in different ionic forms is that sulfo-cation exchanger has higher affinity to multiply charged ions as compared to singly charged ions. Previously we have calculated the structure of cation-exchangers in the form of differently charged counter ions using quantum — chemical (ab initio) method and the obtained structures were used to calculate the energy of the electrostatic interaction of a fixed ions with counter ions of different charge numbers [8]. The resulting structures have allowed us to find the distance between fixed ion and the counter ions and their effective charges that have been used to calculate the energy of the electrostatic interaction between the sulfonate groups in the cation-exchanger and counter ions of different charge numbers using the integral form of the equation of Coulomb's law [9]:

$$E = \frac{z_+ z_- e^2}{\epsilon r}, \quad (7)$$

where z_+ — the number of charges of the cation, z_- — the number of charges of anion, e_0 — the charge of electron, ϵ — dielectric permittivity, r — the distance between the oxygen atoms of sulfo-group and counter ion. The result of calculation of the electrostatic interaction energy of a fixed ion with singly charged counter-ion of sodium gave a value of 3.8 kJ/mol, with doubly charged counter ion of magnesium 12.8 kJ/mol, and with triply charged counter ion of aluminum 20.8 kJ/mol. The larger the value of the Coulombic interaction energy of a fixed ion with that of counter ions, the lower the electrical mobility of the mobile ions and the lower the value of specific conductivity. These results explain the reason why the conductivity of singly charged counter ion of sodium is larger than that of doubly charged ion of magnesium and triply charged ion of aluminum for the entire range of concentrations of the equilibrium solutions. Fig. 4 shows the dependence of the conductivity of the anion exchange membrane MA-41 on the equilibrium concentration of electrolyte solutions containing multiply charged anions. Comparing Figs. 3 and 4, it is possible to find the common features and differences between them. The Common features of the two are that with the dilution of concentrations of the equilibrium solutions, the specific conductivity of the membrane decreases in both cases, this is due to a decrease in the non-exchangeable sorbed electrolytes.

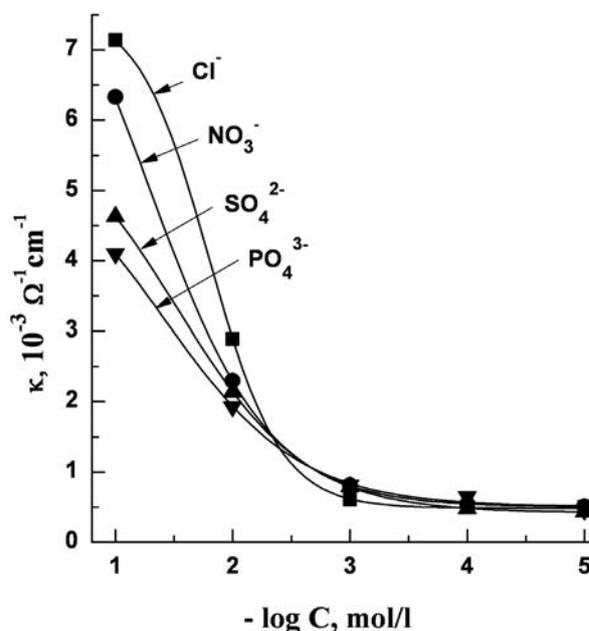


Fig. 4. Dependence of specific conductivity of anion-exchange membrane MA-41 on the concentration of sodium salt solutions of chloride, sulphate and phosphate

The difference between the concentration dependence of anion- and cation-exchange membranes is that at infinite dilution of equilibrium electrolyte solutions, the specific conductivities of anion-exchange membranes are not dependent on the number of charge of anions, whereas the conductivities of cation-exchange membranes are highly dependent on the number of charges. The cause of these equal conductivities of anions at infinite dilution is that multiply charged anions are preferably changed to the acids form of multiply charged anions. In particular, sodium phosphate, dissolved in distilled water at pH 5.7, can form a monovalent sodium dihydrogenphosphate, because of this the effect of the charge on conductivity of anion exchange membrane was not observed upon infinite dilution of solution.

CONCLUSIONS

It was shown that the conductivities of ion-exchange membranes in the forms of multiply charged ions decrease exponentially upon dilution of solutions. In this work we have proved that the true resistivity of ion-exchange membranes should be measured by impedance meter with a contact-difference method at infinite dilution of equilibrium solution. In this work we also found that the various values of conductivities of the cation-exchange membranes, in which upon infinite dilution of the solution, their value decreases with increasing charge of the counter ions; however,

in the case of anion-exchange membranes in which multiply charged anions in neutral solutions transfer to singly charged ions, the dependence of the conductivity of membrane on the number of charges was not observed at infinite dilution of the solutions.

REFERENCES

1. *Gibbs J. W.* // Trans. Connect. Acad. Sci. 1876. V. 3. P. 108.
2. *Donnan F. Z.* // Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. 1911. Bd. 17. S. 572.
3. *Vinod K. S., et al.* // Indian Journal of Chemistry. 2000. V. 39A. P. 1264.
4. *Green A., Weech A., Michaelis L.* // J. Gen. Physiol. 1929. V. 12. P. 473.
5. *Juda W., McRae W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 1044.
6. *Kressman T. R.E.* // Nature. 1950. V. 165. P. 586.
7. *Shaposhnik V. A., Emel'yanov D.E., Drobysheva I. V.* // Colloid J. 1984. V. 46. № 4. P. 820.
8. *Badessa T. S., Rodionov A. Y., Shaposhnik V. A.* // Sorption and chromatography processes. 2012. V. 13. № 4. P. 449.
9. *Peters D. G., J. M. Hayes J. M., Hieftje G. M.* Separation and Measurements. Saunders Company, 1974.

Бадесса Толера Седда — аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: toleraseda@yahoo.com

Badessa Tolera Seda — post graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; e-mail: toleraseda@yahoo.com

Шапошник Владимир Алексеевич — д. х. н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com

Shaposhnik Vladimir — Dr. Sci. (Chem.), Professor of Analytical Chemistry, Voronezh State University; e-mail: v. a.shaposhnik@gmail.com

STUDY OF METAL SUBSTITUTED CALCIUM DEFICIENT HYDROXYAPATITE

© 2014 E. P. Domashevskaya, A. A. Al-Zubaidi, D. L. Goloshchapov, N. A. Rumyantseva, P. V. Seredin

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Received 30.04.2014

Abstract. Calcium hydroxyapatite (HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is an important material, which is applied in reconstruction of human solid tissue. In medicine, artificial materials based on HAP are used as ceramics and composites for recovering of bone and teeth, and as implant coatings for better integration of synthetic materials with hydroxyapatite of human solid tissue.

Phase and elemental composition of HAP samples by XRD and EPMA data has shown that under certain conditions method of chemical precipitation from solution calcium-deficient hydroxyapatite CDHAP could be produced with the calcium to phosphorous ratio $\text{Ca/P} = 1.43$.

XRD analysis proved that all of the samples consist of nanocrystals with the average size of ~ 50 nm. The obtained data show that the calcium deficiency in the crystal lattice of HAP is kept when calcium atoms are substituted by of Zn and Cu atoms.

Partial substitution of calcium by Zn and Cu atoms of the radii less then calcium radius leads to the decrease of HAP cell unit parameters and reducing of nanocrystals average size.

Keywords: hydroxyapatite, Zn-HAP, Cu-HAP, Ca-deficient HAP, nanocrystals, phase composition.

INTRODUCTION

Calcium hydroxyapatite (HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is an important material, which is applied in reconstruction of human solid tissue. In medicine, artificial materials based on HAP are used as ceramics and composites for recovering of bone and teeth, and as implant coatings for better integration of synthetic materials with hydroxyapatite of human solid tissue [1, 2]. Depending on the type of bone and human individual characteristics in orthopedia different HAP-based materials with various properties are required. HAP characteristics variations can be obtained by including in HAP structure of different impurities in the cationic and anionic sublattices. According to these goals calcium-deficient hydroxyapatite (CDHAP) is the best in this case because of its structure and high chemical activity. Currently, this material is often used to restore human bones.

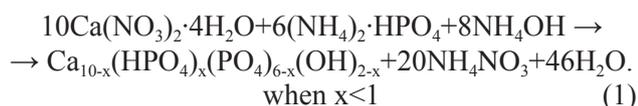
It is known that metal ions (Na, Mg, Zn, Cu, Fe, Sr), incorporated in the hydroxyapatite tier of bone tissue plays an important role in osteogenesis and affect the properties of biogenic HAP [3]. Deliberate injection of metal ions in synthetic hydroxyapatite lattice can lead, besides better biocompatibility, to the changes in

structural properties of these materials [3]. Among other impurities zinc and copper are actively also involved in process of ontogenesis. Zinc is present in the dental enamel and bone tissue increasing the activity of osteoblasts and plays an important role in the human immune system [3, 4]. Copper ions just as silver ions have an antibacterial effect, and in small concentrations facilitate an antiseptic effect on the affected area of bone [5]. All of the above mentioned metals provide the improvement of HAP bioactive properties. Articles devoted to this subject; indicate the possibility of obtaining such materials by chemical precipitation method [3, 6] and describe the properties of copper and zinc-substituted HAP in comparison with other calcium phosphates. However, the problems concerned with the study of the structure and physicochemical properties of modified hydroxyapatite depending on the concentration of dopants and their influence on the phase composition of HAP have been studied rather incompletely.

The aim of this work is to determine the influence of metal ions Zn^{+2} and Cu^{+2} on the phase composition and structure of calcium-deficient hydroxyapatite.

MATERIALS AND METHODS

Calcium-deficient hydroxyapatite (CDHAP) was prepared by chemical precipitation route [5, 7, 8]. The solution of 0.3 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ was added to the solution of 0.5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dropwise and pH was adjusted to 9.5 by adding of 25% ammonia solution $\text{NH}_4(\text{OH})$ until a white suspension was obtained according to the reaction (1):



The samples synthesis was monitored by measuring of pH values during the reaction using pH-meter/ionometer IPL-111-1 by «Multitest» as well as acid addition rate to the solution and also by the stirring rate. After 24 hours the samples were filtered, washed with distilled water, and annealed at 400 °C for 1 hour. The annealing temperature is conforming to the maximum vacancies content in the cation sublattice of CDHAP [8].

Copper- and zinc-substituted HAP (MeHAP) were prepared in the same process (1) with addition of 3 M metal salts solutions $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. In both cases pH = 10.5 was attained by adding of 25% solution of $\text{NH}_4(\text{OH})$ [9].

X-ray Diffraction (XRD) was studied with DRON 4—07 using Co $K\alpha$ -radiation ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$) in the angular range $10^\circ - 90^\circ$ in 0.1° steps under applied voltage of 20 kV and current of 10 mA. X-ray analysis was carried out using a database of ICDD (International Center for Diffraction Data).

The crystallite size was calculated by X-ray line broadening of the (002) reflex using Debye-Scherrer's equation (2):

$$D = k\lambda / \beta_{1/2} \cos\theta \quad (2)$$

where D is crystallite size, k - is a shape factor equal 0.9, λ — is wave length ($\text{Co}K\alpha = 1.7902 \text{ \AA}$), θ — is the diffraction angle related to 002 reflection ($\theta = 30.16$), and $\beta_{1/2}$ - is a difference between half width of the measured line and reference line.

The presence of changes in the bonds between the elements of the cation and anion sublattices CDHAP and Me-HAP was controlled by Fourier transform infrared spectroscopy. Registration of IR spectra was performed with VERTEX-70 produced by «Bruker» company, within the frequency range from 400 to 4000 cm^{-1} .

Determination of the elemental composition of the obtained CDHAP Me-HAP was conducted by the

electron probe microanalysis (EPMA) with the X-ray microanalyzer JED-2200 attachment for the scanning electron microscope JEOL JSM 6610 A, which was also applied for the studies of the samples morphology.

RESULTS AND DISCUSSION

PHASE COMPOSITION OF THE SAMPLES

Fig. 1 shows X-ray diffraction pattern for the undoped sample. According to the results of X-ray analysis in comparison with the card № 9—432 from the database JCPDS ICDD, it was found that the sample comprises a single phase of calcium hydroxyapatite (Tab. 1).

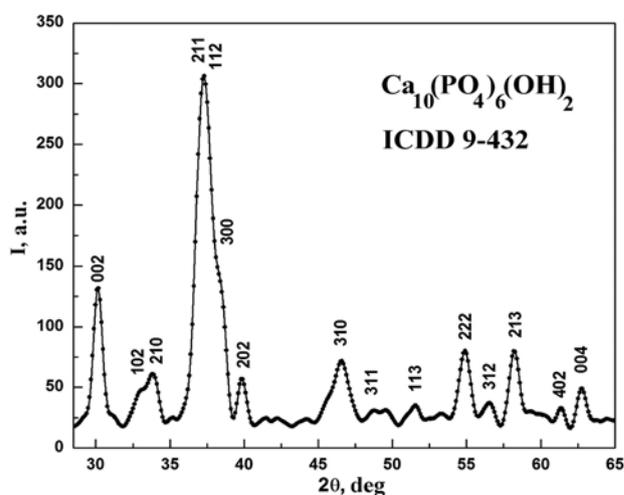


Fig. 1. XRD pattern of the undoped HAP sample prepared at pH = 9.5 and annealed at 400 °C

Fig. 2 shows X-ray diffraction patterns of zinc-substituted HAP (Zn-HA) samples with different concentrations of zinc 1, 2, 3% (curves 2, 3, 4) obtained at pH ~ 10, and annealed at 400 °C. Comparison with undoped HAP sample (curve 1) revealed that all samples of zinc-substituted HAP represent substitutional solid solution based on hydroxyapatite. However, comparing the diffraction patterns concludes that with increasing concentration of Zn in the HAP diffraction lines are broadened, leading to a change in the shape of the most intensive reflection (211) (112). This may be related to the presence of lattice distortions in zinc-substituted HAP samples and with a decrease of the size of nanocrystals.

Fig. 3 shows X-ray diffraction patterns of copper-substituted HAP (Cu-HAP) samples with copper concentrations Cu 1, 2, 3% (curves 2, 3, 4) obtained at pH ~ 10 and annealed at 400 °C and undoped hydroxyapatite (curve 1).

Table 1. Interplanar distances and relative intensities of the diffraction lines for synthesized CDHAP, Me-HAP with the substitution of Zn and Cu metals and reference HAP according to JCPDS-ICDD

№	Hydroxyapatite № 9—432 ICDD 1995			HAP		3% Zn/ HAP		3% Cu/ HAP	
	d	I	hkl	d	I	d	I	d	I
1	3.440	40	002	3.440	53	3.438	40	3.433	33.5
2	-	-	-	-	-	-	-	3.347	5
3	3.170	12	102	3.171	17	3.110	9	3.166	14
4	3.080	18	210	3.086	18	3.075	21.5	3.080	19.5
5	-	-	-	-	-	-	-	2.910	10
6	2.814	100	211	2.813	100	2.801	100	2.804	100
7	2.778	60	112	2.779	70	2.770	53		
8	2.720	60	300	2.725	43			2.721	44
9	2.631	25	202	2.630	24.5	2.625	20	2.629	34
10	2.528	6	301	2.526	16	2.520	5.1	2.524	8.5
11	2.296	8	212	2.310	18				
12	2.262	20	310	2.266	21.9	2.263	16.2	2.263	18.5
13	2.228	2	221						
14	2.148	10	311	2.152	14.5	2.150	3.4	2.143	18
15	2.134	4	302						
16	2.065	8	113	2.062	3.8	2.060	6.6	2.060	8
17	2.040	2	400						
18	2.000	6	203	1.999	12	1.999	3.2	1.999	7
19	1.943	30	222	1.943	20.5	1.946	56	1.938	22.5
20	1.890	16	312	1.890	17.5	1.899	15	1.893	
21	1.871	6	320						
22	1.841	40	213	1.840	24.5	1.840	60	1.839	44
23	1.806	20	321						
24	1.780	12	410						
25	1.754	16	402	1.753	3.5			1.750	18.5
26	1.722	20	004	1.722	18	1.720	20.5	1.716	16
27	1.684	4	104					1.683	4

	Hydroxyapatite № 9—432 ICDD 1995			HAP		3% Zn/ HAP		3% Cu/ HAP	
28	1.644	10	322	1.646	13			1.645	10
29	1.611	8	313	1.619	2.1			1.611	9.5
30	1.587	4	501	1.586	1.8				
31	1.542	6	420					1.542	7
32	1.530	6	331	1.532	1.9				
33	1.503	10	214	1.500	2.3			1.504	8.5
34	1.474	12	502						
35	1.465	4	510						
36	1.452	13	304	1.450	18.5	1.448	13.5	1.454	10.5

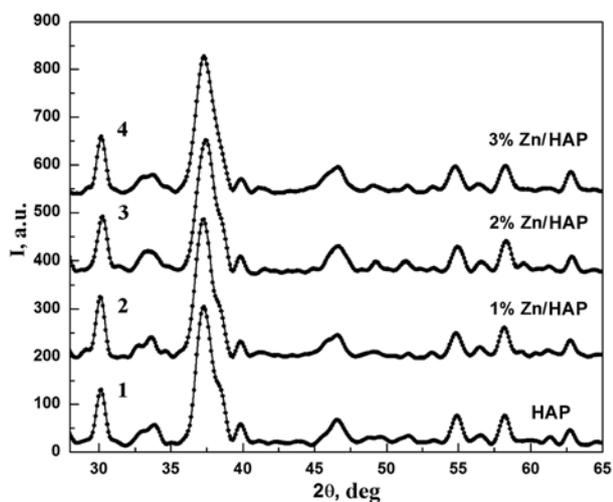


Fig. 2. XRD pattern of Zn-HAP 1% (*curve 2*), Zn-HAP 2% (*curve 3*), Zn-HAP 3% (*curve 4*) obtained at pH ~ 10, and annealed at 400 °C and undoped HAP (*curve 1*)

According to the results of X-ray analysis, it was found that the Cu- HAP samples (1%) (*curve 2*), and Cu- HAP (2%) (*curve 3*) comprise a single phase — calcium hydroxyapatite. Meanwhile, in the sample obtained with a higher content of copper Cu- HAP (3%) (*curve 4*) low-intensity additional lines of the second phase $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ are detected along with the main phase HAP. The lines of this phase are marked in bold in Tab. 1.

Thus, the results of X-ray analysis show that applying the liquid phase method it is impossible to obtain single-phase HAP samples at the copper concentration exceeding 2% without some additional affects to the system. The reason for this difference in

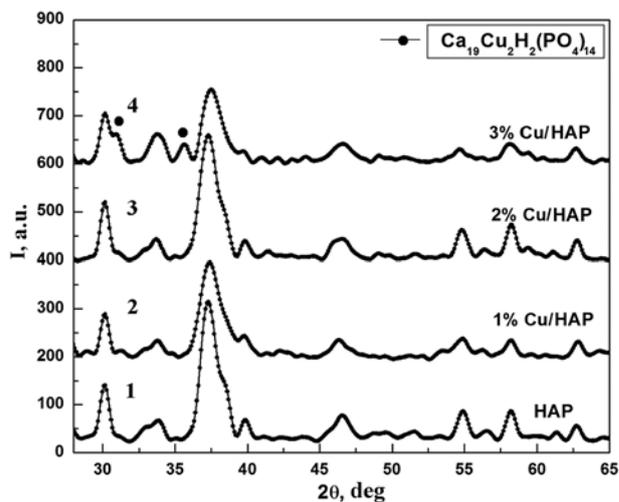


Fig. 3. XRD pattern of Cu-HAP 1% (*curve 2*), Cu 2% HAP (*line 3*), Cu-HAP 3% (*curve 4*) obtained at pH ~ 10, and annealed at 400 °C and undoped HAP (*curve 1*)

the behavior of Zn and Cu under replacing of calcium atoms in the HAP lattice can be explained by a significant difference in their electronic structure. Atomic structure of copper $\text{Cu } 3d^{10}4s^1$ allows one to have as the divalent state in $\text{Ca}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ phase as monovalent state in $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ phase.

Tab. 1 shows the interplanar distances and intensity of the diffraction lines for the samples of CDHAP and MeHAP with the maximum concentration of metals (3%). From a comparison of the interplanar distances and intensities of the obtained samples with the corresponding values of the HAP sample from the database ICDD it follows that CDHAP interplanar distances are in good agreement with the correspond-

ing values of the reference sample in the international database. At the same time for MeHAP samples one can observe the tendency in decreasing of interplanar distances. Such a decrease is due to the substitution of Ca atoms with rather large radius of 1.95 Å by smaller atoms Zn (atomic radius 1.34 Å) and Cu (atomic radius 1.27 Å).

The lattice parameters for all hydroxyapatite samples were determined according to the «quadratic» formula for the hexagonal system (3): indices (310) for the parameter a and the indices (002) for the parameter c :

$$1/d^2 = (h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \quad (3)$$

where h, k, l — Millers indexes of reflection.

The calculations showed that the parameters of $a = 0.9434$ (nm) and $c = 0.6880$ (nm) for undoped HAP agree well with the parameters of the reference sample in the international database ($a = 0.9418$ nm, $c = 0.6884$ nm). At the same time the partial substitution of calcium atoms by smaller zinc and copper atoms leads to a certain decrease in the lattice parameters of HAP doped samples (Tab. 2). A similar effect was noted in [10].

Table 2. Parameters of the crystal lattice and unit cell volumes of the samples

Sample	a (nm)	c (nm)	V (nm) ³
CDHAP	0.9434	0.6880	0.5313
1% Zn-HAP	0.9429	0.6878	0.5295
2% Zn-HAP	0.9425	0.6876	0.5289
3% Zn-HAP	0.9421	0.6876	0.5285
1% Cu-HAP	0.9434	0.6878	0.5301
2% Cu-HAP	0.9429	0.6876	0.5294
3% Cu-HAP	0.9421	0.6866	0.5277

EVALUATION OF THE SIZE OF CRYSTALLITE

Evaluation of the crystallite sizes of the samples was performed in accordance with the Debye-Scherrer formula (2), comparing the half width of the diffraction line (002) for the investigated samples ($2\theta = 25.97$ (6)°), with half the width of (111) line of polycrystalline silicon ($2\theta = 28.512^\circ$). Tab. 3 shows the measured values of half the width of the diffraction line (002) and the calculated sizes of the nanocrystals of all the prepared samples.

Table 3. Half width of the (002) line and the crystallite sizes in CDHAP and Me-HAP samples

Sample	(002) Half width (°)	crystallite size D (nm)
CDHAP	0.388	54
1% Zn-ГАП	0.390	50
2% Zn-ГАП	0.470	38
3% Zn-ГАП	0.495	35
1% Cu-ГАП	0.430	45
2% Cu-ГАП	0.447	42
3% Cu-ГАП	0.420	47

The results show that by precipitation from solution we obtained undoped nanocrystalline hydroxyapatite with nanocrystal sizes of ~ 50 nm, comparable to the size of nanocrystals obtained by similar methods in the other studies [7, 11]. The comparison of the crystallite sizes in CDHAP and MeHAP indicates (Tab. 3) that the incorporation of Zn and Cu metals into the crystalline lattice of HAP leads to some decrease in the sizes of nanocrystals.

ELEMENTAL COMPOSITION OF THE OBTAINED SAMPLES

Determination of the elemental composition and stoichiometry of the obtained materials was made by microanalysis (EPMA) method. The results of EPMA for CDHAP and Me-HAP samples with a maximum content of metals is shown in Tab. 4.

Table 4. Elemental composition and the value of Ca / P ratio for the samples CDHAP and Me-HAP (3%).

El	HAP	Zn- HAP 3%	Cu- HAP 3%
Ca	24.22	24.09	22.74
O	58.87	59.10	59.13
P	16.91	16.51	18.08
Zn	---	0.3	---
Cu	---	---	0.05
Ca/P	1.43	1.46	1.26

The results of EPMA show that in undoped hydroxyapatite sample Ca/P ratio is equal to 1.43 which

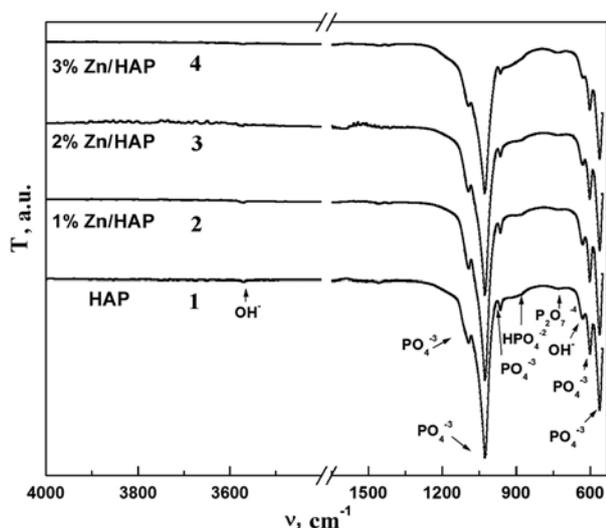


Fig. 4. IR-spectra of the samples 1% Zn-HAP (curve 2), 2% Zn-HAP (curve 3), 3% Zn-HAP (curve 4) obtained at pH ~ 10, and annealed at 400 °C and undoped HAP (curve 1)

is significantly lower than the stoichiometric one (1.67). This fact confirms that we produced calcium-deficient hydroxyapatite CDHAP. The presence of Zn in HAP crystal lattice does not almost change Ca/P ratio, while Cu reduces this value.

RESULTS OF IR SPECTROSCOPY

To determine the possible changes in the bonds between the elements in the cation and anion sublattices of CDHAP and Me-HAP samples IR spectra were

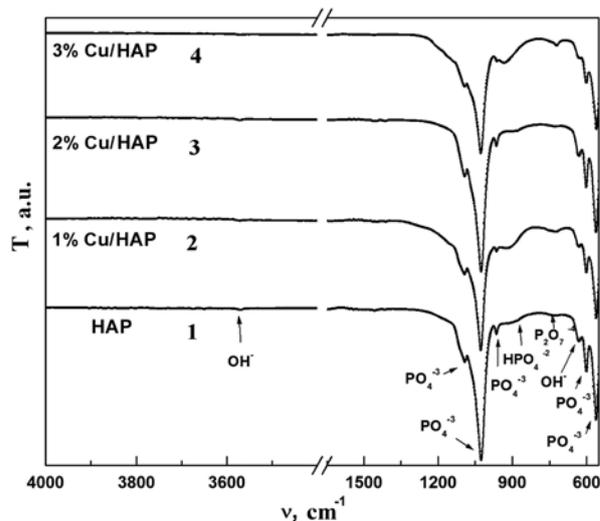


Fig. 5. IR spectra of samples 1% Cu-HAP (curve 2), 2% Cu-HAP (curve 3), 3% Cu-HAP (curve 4) obtained at pH ~ 10, and annealed at 400 °C and undoped CDHAP (curve 1)

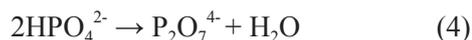
obtained. Figures 4 and 5 show the IR spectra of zinc-substituted and copper-substituted HAP in comparison of IR spectrum of undoped HAP.

Identification of the vibration modes in IR spectra of the samples was performed using the known literature data [12], whereby it was found that the spectra of the studied materials involve vibration modes specific to the HAP. Frequencies of the vibration modes in the obtained samples, together with the known literature data presented in Tab. 5.

Table 5. Vibration modes of the infrared spectra (IR) of samples CDHAP and Me-HAP

vibration modes	Vibrational frequencies ν cm^{-1}								
	Experimental data							The published data	
	HAP	1% Zn- HAP	2% Zn- HAP	3% Zn- HAP	1% Cu- HAP	2% Cu- HAP	3% Cu- HAP	CDHAP [12]	HAP [21]
$\text{PO}_4^{3-}(\nu^4)$	568	565	560	564	561	560	560	565	565
$\text{PO}_4^{3-}(\nu^4)$	599	601	600	600	599	603	599	602	602
OH^-	627	628	628	628	629	632	632	-	630
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	725	724	727	722	720	720	725	725	-
HPO_4^{2-}	880	875	877	873	880	876	874	875	-
$\text{PO}_4^{3-}(\nu^1)$	960	965	965	965	960	963	961	962	964
$\text{PO}_4^{3-}(\nu^3)$	1019	1024	1024	1024	1025	1023	1028	1032	1041
$\text{PO}_4^{3-}(\nu^3)$	1087	1095	1090	1097	1090	1091	1092	1093	1095
OH^-	3570	3575	3573	3570	3574	3572	3566	3570	3570

The results show that two high-intensity groups of vibrations at 1090—960 cm^{-1} and 600—560 cm^{-1} are related to PO_4^{3-} complex. Vibration modes observed at 3572 and 630 cm^{-1} correspond to OH^- group. In addition, in the spectra of all samples the low-intensity modes 880 and 725 cm^{-1} are found, related belonging to the groups HPO_4^{2-} and $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. The latter confirms the nature of the calcium — deficient hydroxyapatite in all the obtained samples as undoped HAP as MeHAP [13]:



CONCLUSION

The results of complex investigations of the phase and elemental composition for HAP samples have shown that under certain conditions method of chemical precipitation from solution calcium-deficient hydroxyapatite CDHAP could be produced with the calcium to phosphorous ratio $\text{Ca/P} = 1.43$.

By means of the XRD analysis it was proved that all of the samples consist of nanocrystals with the average size of ~ 50 nm.

The obtained data shows that the calcium deficiency in the crystal lattice of HAP is kept when calcium atoms are substituted by of Zn and Cu atoms.

Partial substitution of calcium by Zn and Cu atoms of the radii less than that of calcium leads to the decrease in HAP cell unit parameters and reduction of nanocrystals average size.

Increase of copper content in Cu-HAP up to 3% results in the second phase $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ with monovalent copper.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was supported by grant of RFBR 13—02—97500.

REFERENCES

1. *Berzina C. L., Borodajenko N.* // J.: Infrared Spectroscopy — Materials Science, Engineering and Technology. 2012. P. 123—148.
2. *Данильченко С. Н.* // Вестник СумГУ. Серия физическая. 2007. № 2. С. 94—100.
3. *Devanand V. G., Ramasamy S.* // Biotech. 2013. V. 3. P. 173—186.
4. *El Mhammedi M. A., Achak M., Massa H.* // J. Coat. Technol. Res. 2010. V. 7. I. 6. P. 715—720.
5. *Gross K. A., Komarovska L., Viksna A.* // The Australian Ceramic Society. 2013. V. 49. I. 2. P. 129—135.
6. *Kashkarov V. M., Goloshapov D. L., Rummyantseva A. N., Seredin P. V., et. al.* // J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2011. V. 5. I. 6. P. 1162—1167.
7. *Li C., Liang J., Niu J., Liu S., et al.* // Electron Microscop. 2011. V. 60. P. 301—305.
8. *Norhidayu D., Sopyan I., Ramesh S.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 89. I. 9. P. 257—270.
9. *Riad M., Mikhail S.* // Researches in Engineering. 2010. V. 10. I. 1. P. 85—91.
10. *Siddharthan A., Seshadri S. K. and Sampath Kumar T. S.* // Trends Biomater. 2005. V. 18. I. 2. P. 110—112.
11. *Tamai M, Nakamura M., et. al.* // J. of Materials Science: Materials in Medicine. 2003. V. 14. № 7. P. 617—622.
12. *Thian E. S., Konishi T., Kawanobe Y.* // Mater Sci: Mater Med. 2013. V. 24. P. 437—445.
13. *Yang Hui, Xiao Bingjuan, Xu Ke-Wei* // Mater Sci: Mater Med. 2009. V. 20. I. 3. P. 785—792.

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Аль Зубайди Асаад Абдулхусейн — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Голощанов Дмитрий Леонидович — к. ф.-м. н., ведущий инженер, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Румынцева Нина Анатольевна — инженер, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Domashevskaya Evelina Pavlovna — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Asaad Al-Zubaidi — postgraduate student, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

Goloshchapov Dmitry L. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Chief Engineer, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

Rummyantseva Nina A. — Engineer, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

STUDY OF METAL SUBSTITUTED CALCIUM DEFICIENT HYDROXYAPATITE

Середин Павел Владимирович — д. ф.-м. н., доцент,
кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воро-
нежский государственный университет; e-mail: paul@
phys.vsu.ru

Seredin Pavel V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Assistant
Professor, Department of Solid State Physic and Nanos-
tructures, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.
vsu.ru

MORPHOLOGY OF THE HUMAN DENTAL ENAMEL

© 2014 P. V. Seredin¹, Y. A. Ippolitov², I. Y. Ippolitov², D. L. Goloshchapov¹, A. S. Lenshin¹,
A. A. Al-Zubaidi¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia

²Voronezh State Medical Academy, Studencheskaya st., 10, 394000 Voronezh, Russia

e-mail: paul@phys.vsu.ru

Received 09.09.2013

Abstract. Enamel morphological formations participating in hard tooth tissues metabolic processes were studied by scanning electron microscopy, X-ray spectroscopic micro- and quantitative analyses and histochemical methods of examination.

Keywords: tissue, enamel, biopolymers.

INTRODUCTION

Enamel is the most mineralized tissue of the living organism. It includes 95 % mineral substances (mainly hydroxyapatite, carbonated apatite, fluorapatite etc.), 1.2 % — organic compounds, 3.8 % is connected with water bound within the crystals, organic compounds and unbound water [1].

Dental enamel is known to be the hardest human tissue. This allows it to withstand the impact of large mechanical loads during the fulfillment of the tooth's functions. It is well known that enamel consists by more than 90 % of the mineral compounds (mainly hydroxyapatite — HAP $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, fluorapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$, carbonated apatite et al.), by 1.2 % — of organic compounds and referred to the bound water in the crystals and organic components as well as free water [2—4].

The composition of organic components in the mature enamel is known rather tentatively. Jenkins G. N. provides the following numerical data on the content of organic substances in the enamel of premolars and molars (percentage-wise relative to dry solid matter) — insoluble proteins — 0.3—0.4 %, soluble proteins — 0.05 %, fat — 0.6 %, citrates — 0.1 % [5]. The most widespread proteins, about 90 % of all the organic fraction are represented by hydrophobic proteins (amelogenins) enriched with amino acids and 10 % are acid proteins — enamelin [6].

Enamel does not involve cells and is not capable of regenerating damage. However, an exchange of mineral ions permanently takes place within enamel. These ions are provided from the underlying dental tissues (dentin, pulp) and from saliva [7, 8]. Simulta-

neously with ion provision (remineralization) ion removal from enamel also takes place (demineralization). These processes are in continuous equilibrium. Its shift towards one of the processes depends on a number of factors, including the content of micro- and macroelements in the saliva, pH value within the oral cavity and on the tooth surface [1]. The degree of enamel penetrability is not the same during different periods of the odontogenesis. It is reduced in the following series: enamel of non-erupted tooth → enamel of deciduous tooth → enamel of the permanent tooth of young person → enamel of the permanent tooth of the aged person.

The mechanism of penetration of the organic compounds into dental enamel is not yet clear in details. First of all it should be noted the presence of special morphological formations intended for providing of organic compounds and mineral ions into the dental enamel — these are lamellas. Moreover, enamel plates, bundles and spindles — parts of enamel involving poorly calcified enamel prisms and interprism substance was observed and described, where rather considerable concentration of proteins with high molecular mass similar to enamelin protein was revealed [7].

The role of organic composition of the dental enamel matrix is actively investigated including its state in the caries initiation process [9—11].

Organic matrix bound to the crystals that provides for growth and orientation during the formation of enamel is almost completely lost during maturation of dental enamel. It is preserved in the form of the finest 3D protein grid while its wires are arranged between the prisms. Recent investigations provided new data

on the nature and functions of the organic matrix of the enamel.

It was confirmed that its most important role is the stabilization of the buffer system providing free calcium ions in this system [12]. It should be noted that organic components of the enamel matrix has been so far studied to a less extent than its mineral phase. Calcium-binding protein, which is capable of depositing in the neutral medium in the presence of calcium ions, is considered to be functional elementary block of the organic matrix in the enamel. The calcium-binding protein of the enamel and acid-insoluble protein both determine the orientation of the crystals in enamel prisms and its structure.

The surface of the dental enamel under examination is characterized by microrelief formed with periamata and hollows in the form of pits that can be observed with the use of scanning electron microscope.

The appearance of the new technologies allows us to study the composition of organic structure in the hard dental tissues at a qualitatively new level [13, 14].

OBJECTIVE OF THE INVESTIGATIONS, MATERIALS AND METHODS

The study of morphological formations and substances of the protein nature in the human dental enamel.

Using scanning electron microscopy (SEM) in the secondary electron emission mode as well as X-ray spectral microchemical quantitative analysis (XRMA), dental enamel of the teeth extracted according to orthodontic indications for the patients at aged 17—25 years was investigated. The surface of enamel for each of 50 teeth was examined at magnification of 800 to 4000 times with the use of low-vacuum electron microscope GEOL GSM — 6380 LV produced in Japan.

The use of SEM allowed attaining a high resolution without the preliminary treatment of the objects (meaning teeth) with gold or carbon thus providing the possibility to reliably estimate the quantitative microchemical analysis of microstructures and formations on the enamel surface with the use of XRMA. The images and results of the study were registered using digital technique.

For the first time a hypothesis regarding the presence of the “cation protein” (CP) and a set of the constituent amino acids was tested in a series of the histochemical experiments. Taking into account the histo- and cytogenesis of the dental structures and the previously obtained results based on the study of the multi-layered partially keratinizing pavement epithelium of the mucous tunic in the oral cavity the inves-

tigations were performed based on the original technique of preparation of thin paraffin sections made of the whole teeth as well as the modified histochemical technology of CP identification with the use of bromphenol blue reagent [12, 15, 16].

Histochemical preparations were obtained from the teeth, extracted according to the orthodontic indications. Quantitative investigations were performed at the “Microtels-4” facility where digitization of the micro-TV image was made within the limits of certain selected regions; in addition, extinction values were calculated point by point. Screening operations were performed in pseudo-color and then the image was displayed. The sensed regions involving the necessary structures were limited manually by square technique operation, the calculations of statistical tables were made automatically after the selection of the measured displayed regions. To solve the problem of the representative sampling the accumulated average technique was applied. Ten premolars of the human upper jaw was studied (the sampling was applied for the descriptive analysis and conformity/discernibility arraying by Wilcoxon method). Statistical processing was performed with the use of the STX routine, the sampling length was 100 values.

The presence of CP can be identified by the binding of bromphenol blue molecules with the structures of decalcified tooth at pH value 8.2. Control reactions were performed with the use of trypan and chloride sulfoxide for the protein depolymerization and blocking of the carboxyl groups in the “marker” amino acids and CP. After performing the shic-reaction with a periodate oxidation the concentration level of the neutral glycoproteins (NGP) in the hard dental tissues was determined as well as the concentration level of the acidic non-sulfated glycoprotein — hyaluronic acid (HA) using Muller method just as characteristic biopolymers of the “tissue barrier”.

RESULTS OF INVESTIGATIONS

The enamel surface on the electron scanning images of the teeth fragments is represented by characteristic formations in the form of roughness and small hollows (pits) with a diameter of 4—6 μm and a depth of 0.5—3 μm . In addition, microcracks and elevations in the enamel microrelief is also represented by the clefts in the form of holes as if passing into tubules with a diameter up to 2 μm thus providing a honeycomb structure. A targeted quantitative microchemical analysis made it possible to determine chemical element composition on the surface of enamel and in the outfall of the enamel hollow (see electron images

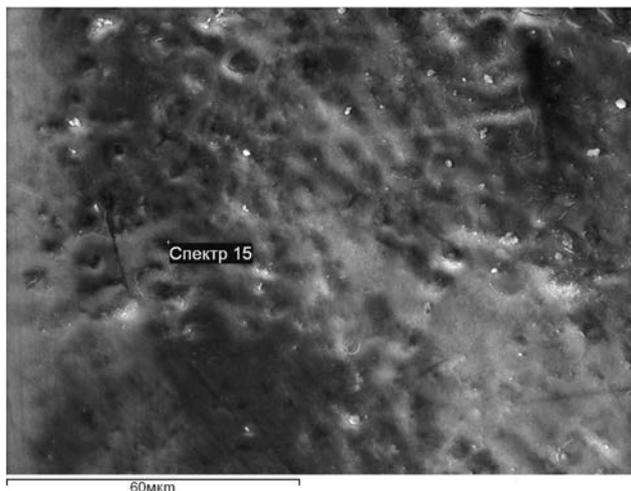


Fig. 1. Electron image of the enamel surface. Magnification by 1500 times

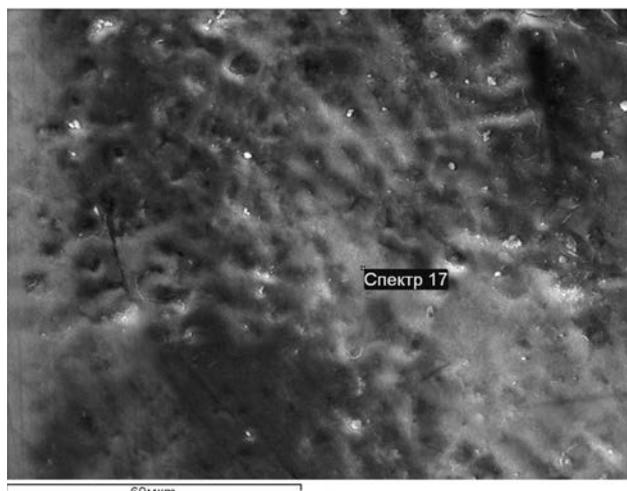


Fig. 2. Electron image of the enamel surface. Magnification by 1500 times

№ 1, 2, 3, 4 and the corresponding Tab. № 1, 2, 3, 4 including the data on the quantitative analysis of microelements). Electron images of № 3 and 4 represent enamel splits where one can clearly observe crystal-shaped structures along the surface of the enamel prisms as well as the porous surface reminiscent of the hollows in the form of tubules. Results of the quantitative analysis for the empty area in the form of tubules are presented in the Tab. shown under the electron image.

Quantitative analysis showed an increase of the weight percent of carbon in the enamel tubule meaning an increased content of organic component in this kind of morphological formation while the weight percent of calcium, phosphorus, chlorine and oxygen is higher in the apatite crystal of the enamel surface than in the tubule of the enamel crystal.

Protein is detected in histochemical micropreparations of all dental parts and it is connected with the structure of tubules in dentin and enamel and is revealed as a homogeneous coloration

CP content is rather high in the enamel structures — $0.3559 + 0.01$, $\sigma = 0.119$, while in the nearest dentin the corresponding values were of $0.1528 + 0.004$, $\sigma = 0.045$.

Results of microdensitometry can become a basis for the hypothesis on the ways of formation protective dental media, while their pathogenetic significance for the understanding of appearance and development of the carious process is yet unknown.

At the same time investigations into the diagnostics of the statistical model basing on descriptive analysis with the use of distribution diagram obtained on the Pearson plane.

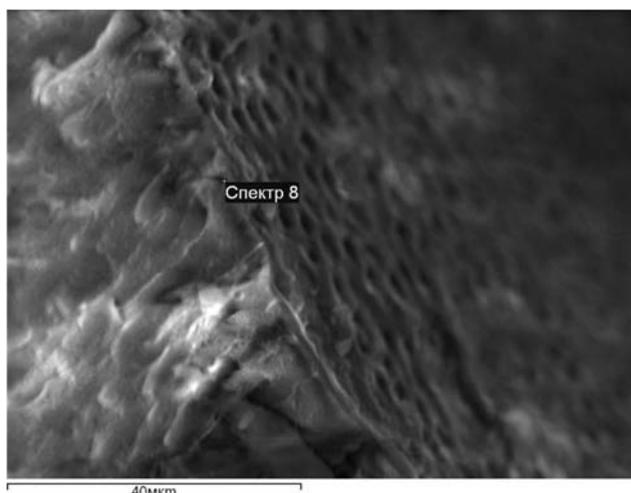


Fig. 3. Electron image of the split near the surface of enamel. Magnification by 2000 times

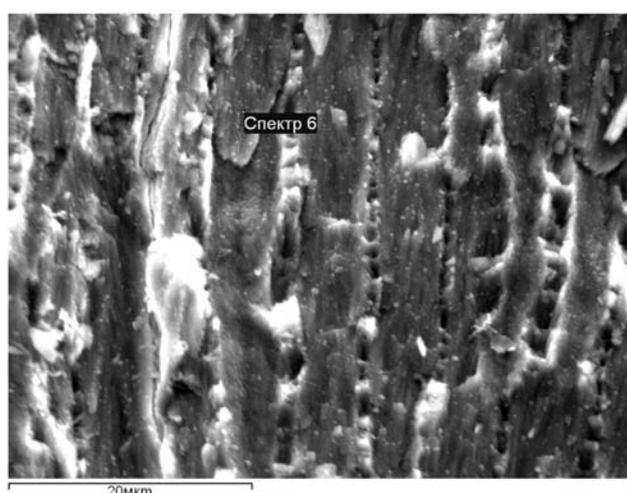


Fig. 4. Electron image of enamel split. Magnification by 4000 times

Table 1. Quantitative microchemical analysis in the region of enamel tubule

Element	Weight %	Atomic %
C	20.54	31.60
O	34.71	40.10
P	19.12	11.41
Cl	0.67	0.35
Ca	35.88	16.54
In total	110.92	

The statistical model for CP of enamel is described by a simple β -distribution.

Moreover, after performing of the shic-teaction with a periodate oxidation a higher level of NGP was determined in the enamel adjacent to dentine than on the surface of the enamel.

HA — acidic non-sulfated glycoprotein is distinguished by rather high variations in topochemistry and composition. High values of reactivity of this glycoprotein are detected in the interprism substance although an inhomogeneity of the distribution for this colorant can be observed under transition from enamel to dentin.

If one accounts for the role of carbohydrate-protein biopolymers and the substances of a protein nature as a protective factor from bacteria and the products of their metabolism for the multi-layered pavement epithelium of the human organism then it seems possible to assume the realization of a similar function in the

Table 2. Quantitative microchemical analysis in the region of enamel crystal

Element	Weight%	Atomic%
C	10.24	14.75
O	51.75	55.99
Na	0.69	0.52
P	21.10	11.79
Cl	0.81	0.40
Ca	38.31	16.54
In total	122.91	

hard dental tissues as well; then the microscopic areas filled with biopolymers form a common diffuse system of the mineral ions exchange in the human tooth.

CONCLUSION

Carbohydrate-protein biopolymers and the substances of a protein nature are detected in the interprism areas of dental enamel playing an important role in the metabolic processes taking place in the human dental enamel forming physiological barrier for microorganisms and the products of their vital activity.

It should be noted that a higher content of organic component is obtained for the demineralization process of the enamel crystal matrix, and plays an opposite role and promotes caries [9—11]. Thus maintaining the carbon-protein balance is the key to the health of a hard tooth.

Table 3. Quantitative microchemical analysis in the region of the enamel tubule

Element	Weight %	Atomic %
C	19.08	30.70
O	38.54	46.56
Na	0.41	0.34
P	14.91	9.30
Cl	0.58	0.32
Ca	26.47	12.77
In total	100.00	

Table 4. Quantitative microchemical analysis in the region of the enamel tubule

Element	Weight %	Atomic %
C	30.23	51.62
Na	0.62	0.55
Mg	0.28	0.23
P	19.06	12.62
Cl	0.43	0.25
Ca	37.11	18.99
O	12.27	15.73
In total	100.00	

ACKNOWLEDGEMENTS:

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research. Projects #13—02—97500 *r_centra* and grant PSR-MG/17—3.

REFERENCES

1. Borovskii E. V., Leontiev V. K. // M.: Meditsina, 1991. 304 p.
2. Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Rumyantseva N. A., Seredin P. V., et al. // *Ceramics International*. 2013. V. 39. I. 4. P. 4539—4549.
3. Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Rumyantseva N. A., et al. // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. (CONDENSED MATTER AND INTERPHASES)*. 2011. T. 13. № 4. S. 427—441.
4. Kashkarov V. M., Goloshchapov D. L., Rumyantseva A. N., Seredin P. V., et al. // *J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011. V. 5. I. 6. P. 1162—1167.
5. Jenkins G. N. // 4-th ed. Oxford. 1978. 599 p.
6. Goldberg M., et al. // *Int. J. Dev. Biol.* 1995. V. 39. P. 93—110.
7. Bykov V. L. / *Histology and embryology of the human oral cavity organs: tutorial* // SPb. 1998. 248 p.
8. Bergman G. // *Arch. Oral. Biol.* 1963. V. 8. P. 233—235.
9. Seredin P. I., Kashkarov V., Lukin A. // *J. Synchrotron Rad.* 2013. V. 20. P. 705—710.
10. Seredin P. V., Lukin A. N., Ippolitov Yu. A. // *Nauchnye vedomosti BelGU. Seriya Meditsina. Farmatsiya*. 2011. № 16 (111). V. 15/1 C. 104—109.
11. Ippolitov Yu. A., Lukin A. N., Seredin P. V. // *Vestnik novykh meditsinskikh tekhnology*. 2012. T. 19. № 2. S. 343—346.
12. Shubich M. G. // *Archives of anatomy, histology and embryology*. 1973. V. 65. № 8. P. 8.
13. Leontiev V. K., et al. // *Proceedings of the conference devoted to the memory of Prof. A. A. Panikorovskii*. 2001. P. 59—62.
14. Kunin A. A., et al. // *Contemporary methods of prevention, diagnostics and treatment of the most important diseases: materials of the program-targeted investigations devoted to the 80-th anniversary of VSMA. Voronezh, 1998*. P. 101—102.
15. Bykov E. G. // *The way of histidine detection: Innovatory* № 1155 on 10.05.1989. Voronezh: VSMI. 1989.
16. Merkulov G. A. // *L.: Medgiz, 1961. 340 p.*

Середин Павел Владимирович — д. ф.-м. н., с. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Голощанов Дмитрий Леонидович — к. ф.-м. н., ведущий инженер, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Леншин Александр Сергеевич — к. ф.-м. н., с. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

Ипполитов Юрий Алексеевич — д. м. н., доцент, кафедра терапевтической стоматологии, Воронежская государственная медицинская академия; e-mail: stomat@vmail.ru

Ипполитов Иван Юрьевич — аспирант, кафедра терапевтической стоматологии, Воронежская государственная медицинская академия; e-mail: stomat@vmail.ru

Аль Зубайди Асаад Абдулхусейн — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Seredin Pavel V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Goloshchapov Dmitry L. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Chief Engineer, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

Lenshin Aleksandr S. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

Ippolitov Yuri A. — Dr. Sci. (Medical), Senior Researcher, Associate Professor, Department of Dental Research, Voronezh State Medical Academy; e-mail: stomat@vmail.ru

Ippolitov Ivan Yu. — postgraduate student, Department of Dental Research, Voronezh State Medical Academy; e-mail: stomat@vmail.ru

A. A. Al-Zubaidi — postgraduate student, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРА НА ВОЛЬТАМПЕРНУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МК-40

©2014 Э. М. Акберова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: elmara_09@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.03.2014 г.

Аннотация. Измерены вольтамперные характеристики катионообменной мембраны МК-40 в 0.01 М растворе NaCl при различных температурах. С ростом температуры раствора установлено увеличение предельной диффузионной плотности тока, длины плато ВАХ и степени поляризации электрообменной системы, при которой наступает нестабильный режим электроконвекции.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, вольтамперная характеристика, температура раствора, электроконвективная нестабильность.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что повышение температуры является эффективным способом интенсификации электролиза. На практике повышение температуры осуществляется с помощью внешних источников путем повышения температуры раствора [1] или за счет джоулева тепла, выделяющегося при прохождении тока через электрообменную систему (внутренний источник) [2, с. 144]. Экспериментально установлено возникновение градиентов температуры в растворе на границе с ионообменными мембранами при превышении предельной диффузионной плотности тока [3—6] и факты влияния джоулева разогрева мембранной системы при регистрации точки перегиба ВАХ [7] и анализе импеданса биполярных мембран [8].

Задачей данной работы было изучение влияния температуры раствора (внешнего источника тепла) на параметры ВАХ и возникновение электроконвективной нестабильности в растворе на границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования была выбрана серийно выпускаемая в промышленном масштабе (ООО «Щекиноазот», Россия) гетерогенная катионообменная мембрана МК-40, основу которой составляет сильнокислотный сульфокатионообменник

КУ-2, так как на сульфокислотных катионообменных мембранах в растворах однозарядных щелочных металлов эндотермический процесс диссоциации воды, негативно влияющий на развитие электроконвекции, происходит с очень низкой скоростью даже при многократном превышении величины предельного диффузионного тока [9].

Эксперименты были выполнены в семисекционной электролизной ячейке с чередующимися катионообменными (МК-40) и анионообменными (МА-40) мембранами. Высота мембранного канала l составляла $4.0 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $1.8 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние $h = 1.1 \cdot 10^{-3}$ м. Растворы хлорида натрия концентрации 0.01 М в исследуемую центральную секцию подавались со скоростью $V = 2.6 \cdot 10^{-3}$ м/с. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме.

Изучение формирования электроконвективной нестабильности в растворе на границе с ионообменной мембраной МК-40 проводилось в температурном интервале от 20 °С до 50 °С, верхнее значение которого было ограничено возможностью термической деструкции мембран. Температура раствора автоматически поддерживалась жидкостным термостатом марки Ultrathermostat MTA KUTESZ (Венгрия).

Для получения вольтамперных характеристик (ВАХ) исследуемой мембраны в соседних секциях устанавливались два хлоридсеребряных зонда,

расположенных на расстоянии 1 мм от ее поверхности. Предельная диффузионная плотность тока i_{lim} определялась по первому изменению наклона вольтамперной кривой. Значение тока i_2 соответствует началу области вторичного подъема ВАХ, когда линейный наклонный участок с более высоким электросопротивлением (плато предельного тока) сменяется большим ростом плотности тока при приращении напряженности электрического поля. Сопротивление мембранной системы R на различных участках ВАХ определялось по их наклону в координатах $i - f(\phi)$.

При построении ВАХ вместо суммарного скачка потенциала $\Delta\phi$ использовали величину приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ [10, 11]:

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - iR_{ef},$$

где $\Delta\phi$ — скачок потенциала, i — плотность тока, R_{ef} — эффективное сопротивление мембранной системы, определяемое по наклону начального участка вольтамперной кривой при $i \rightarrow 0$. Использование приведенного скачка $\Delta\phi'$ позволяет исключить из рассмотрения начальное омическое сопротивление, зависящее от расстояния между измерительными электродами, толщины мембраны и других параметров, которые часто не являются определяющими для поведения мембраны, но с трудом учитываются при переходе от одной мембранной системы к другой [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны вольтамперные кривые мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия при температурах 20 °С и 50 °С. ВАХ имеют характерную форму с участками разного наклона к оси потенциала. Специфическую особенность ВАХ электрообменных систем — наличие области вторичного подъема тока связывают с появлением в растворе дополнительных переносчиков тока — ионов H^+ и OH^- вследствие гетеролитической реакции диссоциации молекул воды и с появлением на межфазной границе нестабильного электроконвективного перемешивания, возникающего в результате воздействия электрического поля на пространственный электрический заряд в приповерхностном обедненном слое раствора.

Сравнительный анализ параметров вольтамперных кривых мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия (табл. 1) показывает, что характеристики ВАХ определяются температурой раствора.

С ростом температуры установлено увеличение предельной диффузионной плотности тока и длины

плато ВАХ, но значительное падение сопротивления мембранной системы в области плато ВАХ.

Основной причиной уменьшения сопротивления электрообменной системы в области плато предельного тока в диапазоне температур от 20 °С до 50 °С является увеличение электропроводности раствора и мембраны. В соответствии с температурным коэффициентом электропроводности растворов электролитов $\alpha = 1/\chi(\Delta\chi/\Delta T)$ электропроводность раствора хлорида натрия в диапазоне концентраций $(2-5) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ увеличивается на 2—3 % на 1 °С, а электропроводность мембран — до 10 % на 1 °С [12]. Таким образом, повышение температуры раствора, окружающего ионообменную мембрану, приводит к снижению электрического сопротивления всей системы, по крайней мере, на 2.0—2.5 % на 1 °С [12, 13] и падению гидравлического сопротивления канала на 1 % на каждый градус [1].

Установлено, что предельный диффузионный ток i_{lim} мембраны МК-40 (табл. 1) возрастает примерно в 2 раза при увеличении температуры от 20 °С до 50 °С, т. е. при изменении температуры на 1 °С предельный диффузионный ток увеличивался на 2—3 %. Эксперименты, проведенные М. В. Певницкой и А. Г. Белобаба [15, 16], выявили, что в разбавленных растворах при изменении температуры на 1 °С предельный диффузионный ток увеличивается на 1.5—4.5%. По данным В. А. Шапошника [2, с. 143; 14] влияние температуры на

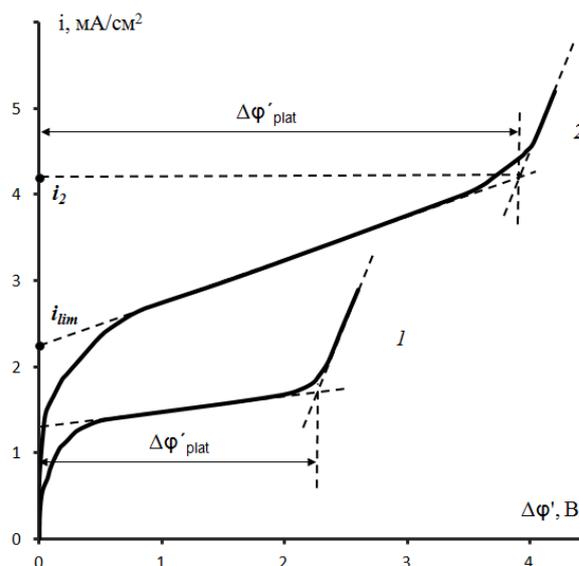


Рис. 1. ВАХ катионообменной мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия при температуре раствора 20 °С (1) и 50 °С (2)

предельный ток возрастает с увеличением концентрации раствора. Поэтому с ростом концентрации раствора температурная интенсификация электролиза становится более действенной, чем гидродинамическая [1].

Таблица 1. Характеристики ВАХ мембраны МК-40 в растворе 0.01 М хлорида натрия

Температура, °С	i_{lim} , мА/см ²	$\Delta\varphi'_{plate}$, В	R_2 , Ом·см ²	R_3 , Ом·см ²
20	1.29	2.25	5050	290
50	2.23	3.90	1980	180

Увеличение предельной диффузионной плотности тока (i_{lim}) с повышением температуры T происходит в результате увеличения коэффициента диффузии D и снижения вязкости ν . Величина коэффициента диффузии связана с температурой уравнением Аррениуса:

$$D = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (1)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации. Соотношение коэффициентов диффузии для различных температур:

$$D_2 = D_1 \cdot \exp\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (2)$$

позволяет получить выражение для предельной диффузионной плотности тока при произвольной температуре T_2 :

$$i_{lim}(T_2) = \frac{FD_1 \cdot C_0}{(\bar{l} - t) \delta_N} \exp\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}, \quad (3)$$

где C_0 — концентрация раствора; \bar{l} и t — числа переноса противоионов в мембране и растворе, соответственно; δ_N — эффективная толщина диффузионного пограничного слоя в растворе на границе с мембраной.

Экспериментальная зависимость предельной диффузионной плотности тока от температуры (рис. 2) подтверждает, что экспоненциальная кривая, рассчитанная по (3), как и в работе [14] более точно соответствует экспериментальным данным, чем линейная.

Полученные зависимости i_{lim} от температуры (рис. 2) позволили рассчитать энергию активации предельного состояния для катионообменной мембраны МК-40, составившую 15 ± 2 кДж/моль. Результаты согласуются с экспериментальными данными Н. Я. Пивоварова и др. [17, 18], определивших на основании зависимостей предельных токов от температуры с учетом неоднородности поверхности мембран энергию активации предельного состояния на катионообменной мембране МК-40 в растворах хлороводородной кислоты и хлорида натрия — 18 ± 3 и 19 ± 3 кДж/моль соответственно.

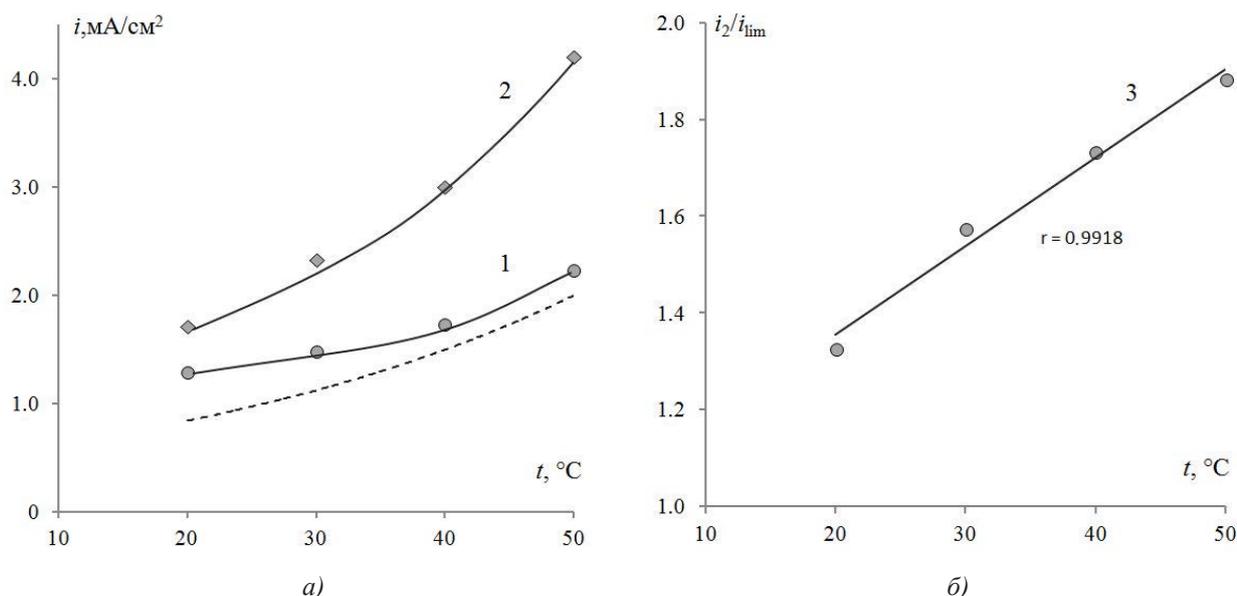


Рис. 2. Температурные зависимости предельной диффузионной плотности тока (1), тока (2) и степени поляризации электромембранной системы (3) возникновения неустойчивого режима электроконвекции для катионообменной мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия. Пунктирная линия — расчет по (3). r — коэффициент корреляции

Согласно представлениям, описанным в работах Rubinstein I. [19, 20], Wessling M. [21], Moon S. H. [22], Письменской Н. Д. [23], Васильевой В. И. и др. [24], длина плато $\Delta\varphi_{plat}$ характеризует способность электромембранной системы к развитию электроконвекции и интерпретируется как область перехода от диффузионного механизма транспорта ионов к электроконвективному. Сокращение длины плато свидетельствует о том, что нестабильный режим электроконвекции (режим Рубинштейна-Зальцмана), сопровождаемый появлением нестационарных вихрей, начинается при меньшем значении скачка потенциала. Возрастающее наклон плато по отношению к оси потенциалов, соответствующее уменьшению сопротивления мембранной системы R_2 , отвечает более интенсивному протеканию электроконвекции в стабильном режиме, аналогичному режиму Духина-Мищук [25].

Следует отметить, что увеличение температуры раствора заметно увеличивает область токов (потенциалов), где регистрируется электроконвекция в стабильном режиме (рис. 1). Уменьшение вязкости раствора электролита, вызванное повышением температуры, ослабляет силу трения воды на границе с гидрофобной поверхностью мембраны МК-40 и усиливает электроосмотическое проскальзывание раствора (электроосмос второго рода).

Однако вместе с тем увеличение температуры приводит к увеличению длины плато предельного диффузионного тока ВАХ и, соответственно, степени поляризации электромембранной системы i_2/i_{lim} , при которой наступает нестабильный режим электроконвекции (рис. 2б). Энергия активации нестабильного режима электроконвекции составила 23 ± 3 кДж/моль.

Одной из причин негативного влияния увеличения температуры на развитие нестабильного режима электроконвекции в растворе на границе с мембраной МК-40 является увеличение константы диссоциации воды с увеличением температуры. В интервале температур от 20 °С до 50 °С константа диссоциации воды увеличивается в 20 раз [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние температуры раствора на параметры вольтамперных характеристик и развитие электроконвективной нестабильности у поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40. Увеличение температуры приводит к росту длины плато ВАХ и, соответственно, переходу от диффузионного транспорта ионов к нестабильному

электроконвективному при большей степени поляризации электромембранной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smagin V. U., Zhurov N. N., Yaroshevsky D. A., et al. // Desalination. 1983. V. 46. P. 253.
2. Шапошник В. А. Кинетика электродиализа. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1989. 175 с.
3. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V. A., Grigorchuk O. V., et al. // Desalination. 2006. V. 192. № 1—3. P. 408.
4. Шапошник В. А., Васильева В. И., Решетникова Е. В. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 7. С. 872. [Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Reshetnikova E. V. // Russ. J. Electrochem. 2000. V. 36. Iss. 7. P. 773.]
5. Шапошник В. А., Васильева В. И., Угрюмов Р. Б. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 5. С. 595. [Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Ugryumov R. B., et al. // Russ. J. Electrochem. 2006. V. 42. Iss. 5. P. 531.]
6. Васильева В. И., Шапошник В. А., Заболоцкий В. И. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 4. С. 545.
7. Aritomi T., Boomgaard Th., Srtathman H. // Desalination. 1996. V. 104. P. 13.
8. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1403.
9. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 8. С. 1403.
10. Maletzki F, Rosler H. — W., Staude E. J. // J. Membr. Sci. 1992. V. 71. P. 105.
11. Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Белова Е. И. и др. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 3. С. 325. [Pismenskaya N.D., Nikonenko V. V., Belova E. I., et al. // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. P. 307.]
12. Смагин В. Н. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Ионоселективные полимерные мембраны и их применение в технологии». Черкассы, 1980. С.27.
13. Смагин В. Н. Обработка воды методом электродиализа. М.: Стройиздат, 1986. 172 с.
14. Шапошник В. А., Золотарева Р. И. // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 10. С. 1545.
15. Певницкая М. В. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 11. С. 1708.
16. Певницкая М. В., Белобаба А. Г., Матасова К. А. // Химия и технология воды. 1992. Т. 14. № 5. С. 604.
17. Пивоваров Н. Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах. Владивосток: Дальнаука, 2001. 112 с.
18. Пивоваров Н. Я., Гребень В. П., Кустов В. Н. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 8. С. 941. [Pivovarov N. Ya., Greben V. P., Kustov V. N., et al. // Russ. J. Electrochem. 2001. V. 37. Iss. 8. P. 808.]
19. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И. и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 956. [Rubinshtein I., Zaltzman B., Pretz J., et al. // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. Iss. 8. P. 853.]

20. Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 2238.
21. Ibanes R., Stamatialis D. F., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2004. V. 239. P. 119.
22. Choi Y. H., Lee H. Y., Moon S. H. // J. Colloid and Interface Science. 2001. V. 238. P. 188.
23. Письменная Н. Д., Никоненко В. В., Мельник Н. А. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 6. С. 677. [Pis'menskaya N. D., Nikonenko V. V., Mel'nik N. A., et al. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. Iss. 6. P. 610.]
24. Васильева В. И., Жильцова А. В., Малыхин М. Д. и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 2. С. 134. [Vasil'eva V.I., Zhiltsova A. V., Malykhin M. D., et al. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. Iss. 2. P. 120.]
25. Мицук Н. А., Духин С. С. // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 11. С. 963.
26. Справочник химика. Т. 3: Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электронные процессы / [редкол.: Б. П. Никольский (гл. ред.) и др.]. М.; Л.: Химия. 1965. 1006 с.

Акберова Эльмара Маликовна — ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Akberova Elmara M. — Leading Engineer of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО МОДИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ SiO_2 ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2014 О. В. Артамонова¹, О. Р. Сергуткина¹, И. В. Останкова², М. А. Шведова¹

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ул. 20-летия Октября, 84, 394006 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: ol_artam@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.12.2013 г.

Аннотация. Гидролизом и последующей конденсацией водного раствора кристаллогидрата силиката натрия синтезирована нанодисперсная добавка на основе SiO_2 для модифицирования структуры и свойств цементного камня. Методами физико-химического анализа проведена идентификация продуктов синтеза.

Установлен оптимальный состав прекурсоров и параметры синтеза наномодификаторов; предложена эволюционная модель образования частиц гидратированных оксидов в данной системе.

Ключевые слова: синтез, система $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$, нанодисперсная добавка, модификатор, цементный камень.

ВВЕДЕНИЕ

Цементные композиты представляют собой многокомпонентные, многофазные системы сложной структуры. Одним из современных направлений получения высокопрочных бетонов является модифицирование их структуры наночастицами (НЧ) различного состава и морфологии [1, 2]. Нанодисперсные добавки, как правило, не существуют в готовом виде, а должны быть синтезированы и обладать комплексом свойств, важнейшие из которых: эффективность применения, устойчивость во времени, сходная с синтезируемым камнем кристаллохимическая структура, близость размера её частиц к таковым для частиц цементного геля и гелевых пор, и т. д. Эффективность применения оценивается по улучшению механических и физико-химических свойств модифицируемых материалов; устойчивость во времени необходима в связи с особенностями технологии производства цементных композитов.

Выбор химической природы объекта исследований основан на химическом составе основных клинкерных минералов портландцемента: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ [3], которые после затворения исходной смеси водой в результате процессов частичного гидролиза и гидратации переходят в соответствующие гидратные

формы. Технические характеристики затвердевшего цементного камня определяются во многом состоянием, структурой и свойствами образовавшихся гидросиликатов кальция, которые являются наноструктурированными системами [4]. Особое внимание, уделяемое исследователями модификаторам структуры цементного камня на основе $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, объясняется тем, что синтезируемые добавки, имея сходную с гидросиликатами кальция кристаллохимическую природу, могут являться центрами кристаллизации гидросиликатных фаз цементного камня, а также встраиваться в структуру цементного камня [5].

В качестве модификатора структуры цементного камня нанодисперсные частицы целесообразно использовать до их заметной агломерации, когда размеры не превышают нескольких нанометров, что близко к диаметру частиц цементного геля и гелевым порам. В работе [6] сформулированы основные требования (структурообразующий, технологический, экономический и экологический аспекты) к НЧ, как модификаторам структуры цементного камня.

Применение НЧ на основе кремнезема может быть технологически затруднено, так как необходимо обеспечить равномерное распределение нанодисперсного модификатора по объему материала.

ла. Задача крайне сложная, поскольку наномодификаторы вводятся в количестве десятых и сотых долей процента по отношению к массе цемента. Данная проблема может быть решена в том случае, если НЧ получают в водной среде, которая является водой затворения. Синтез золей кремниевой кислоты чаще всего проводится добавлением кислот к раствору силиката или пропуском растворов солей через ионообменную колонку [7]. В обоих случаях продукт получается в виде водной дисперсии, которая, по нашему мнению [8], может быть определённой частью воды затворения (с учётом рассчитанной массовой доли SiO₂ от массы цемента) при изготовлении строительных материалов на цементных системах.

Анализ периодической литературы, посвящённой практике наномодифицирования цементных систем [9—13], показывает, что авторы не приводят сведений о способе ввода НЧ в твердеющую смесь, за исключением работы [9], в которой агломераты НЧ, полученные в виде аморфного порошка SiO₂ с размерами частиц 22—23 нм, распределяли ультразвуковым диспергатором в воде затворения.

Цель данного исследования состоит в разработке методики синтеза устойчивых и оптимальных по физико-химическим свойствам модификаторов структуры цементного камня с размерами частиц в 5—10 нм, а также в предложении эволюционной модели образования частиц в системе SiO₂–H₂O.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными компонентами для получения НЧ SiO₂ являлись кристаллогидраты силиката натрия (Na₂SiO₃·9H₂O и Na₂SiO₃·5H₂O) ХЧ, ГОСТ 4239-66 и ГОСТ 50418-992; соляная кислота (HCl) ХЧ, ГОСТ 3118; уксусная (CH₃COOH) и серная (H₂SO₄) кислоты ХЧ, ТУ6-09-2540-72; дистиллированная вода, ГОСТ 6709.

Между идеей золь-гель синтеза НЧ SiO₂ методом добавления кислот к раствору растворимого силиката [7] и реальной методикой лежит большое число экспериментальных исследований по установлению оптимальных параметров синтеза. Скорость роста и морфология частиц наноразмерного кремнезема, полученного золь-гель методом, исследована при варьировании следующих параметров: состава и концентрации прекурсоров, pH среды, способа и времени дозирования прекурсоров.

Частично результаты данных исследований представлены в табл. 1. С учётом полученных данных исследования были расширены в направлении изменения природы аниона кислоты (табл. 2).

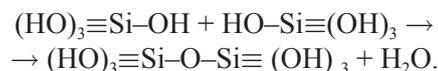
Процесс образования золей и агломерацию наночастиц системы SiO₂–H₂O исследовали физико-химическими методами анализа:

— установление качественного и количественного состава системы — рентгенофазовый анализ (РФА), (дифрактометр ARL X'TRA); рентгенофлуоресцентный анализ (VRA-30, Carl Zeiss Jena); дифференциально-термический анализ (дериватограф «Paulik-Paulik 3M»); ИК-спектроскопия (ИК-спектрометр VERTEX 70, образцы прессовали в таблетки KBr с ω = 5 %);

— определение формы и размера частиц, процессов агломерации частиц в полученных системах — методами лазерной дифракции (лазерный анализатор размера частиц «Анализетте 22»); просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), (Transmission Electron Microscope H — 9500 с 75 кВ); динамического светорассеяния (спектрометр Photocor Complex).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [7] авторы рассматривают основную суть процессов образования золей кремниевой кислоты следующим образом. Монокремниевая кислота слабая и может существовать лишь в разбавленных растворах при концентрациях <0.011 г/л в области pH от 1.0 до 8.0. Выделяющаяся в результате реакции гидролиза силикатов кремниевая кислота содержит в своем составе силанольные группы (≡Si–OH), способные к реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей (≡Si–O–Si≡). В процессе поликонденсации образуются заподимеризованные кремниевые кислоты:



Мономолекулярные кремниевые кислоты неустойчивы и обычно конденсируются в полимерные состава xSiO₂·yH₂O. Поликремниевые кислоты в воде практически нерастворимы, легко образуют коллоидные растворы — золи.

Установлено существование различных стадий процесса поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот, включающих гомогенную поликонденсацию, флуктуационное образование зародышей новой фазы, последующий рост частиц.

Из вышесказанного следует, что методика синтеза должна создавать первоначальные условия для контроля гидролиза силикатов, это, прежде всего, pH среды, который определяется действием следу-

Таблица 1. Влияние состава кристаллогидрата силиката натрия и концентрации водных растворов прекурсоров на размер и морфологию нанодисперсных частиц кремнезёма

Номер системы	Прекурсоры		Нанодисперсные частицы (данные ПЭМ)			
	формулы	концентрация, моль/л	исследования ПЭМ, сутки	средний размер НЧ, нм	особенности морфологии и кинетики агломерации	
1	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, HCl	0.10 0.01	33	~ 50	Крупные агломераты. [Первые признаки агломерации наблюдали через 20 дней (опалесценция)]	
2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, HCl	0.10 0.01	83	~ 50	Крупные агломераты. [Через 16 дней ПЭМ частицы не обнаружены; 40 дней начало агломерации]	
3	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, HCl	0.10 0.10	83	$(10 \div 30) \times$ $\times (70 \div 90)$	Волокнистые кристаллы. [Через 16 дней ПЭМ частицы не обнаружены; 40 дней начало агломерации]	
4	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, HCl	1.00 0.01	14	30 ÷ 50	Небольшие агломераты. [Через 12 дней первые признаки агломерации (опалесценция)]	
5	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, HCl	1.00 0.01	14	–	Через 30 дней раствор прозрачный	
6	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, HCl	1.00 0.10	14	15 ÷ 20	Агломераты цепочечной структуры. [Через 14 дней первые признаки агломерации (опалесценция). Затем агломерация увеличивалась]	
7	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, HCl	1.00 0.10	14	2 ÷ 5	Отдельные частицы и небольшие агломераты. [Через 16 дней заметна очень слабая опалесценция]	
7	то же	то же	21	20 ÷ 50	Крупные агломераты. [Признаки явной агломерации, интенсивная опалесценция]	
7	то же	то же	30	50 ÷ 70	Сростки агломератов. [Наблюдается образование геля]	

ющих факторов: методом дозирования, т. е. порядком ввода прекурсоров (прямой или обратный), мольным соотношением (SiO₃²⁻): (H⁺), зависящим от концентрации и объема растворов прекурсоров, скорость дозирования силиката (данный фактор может оказывать влияние на скорость формирования первоначальных мицелл).

В табл. 1 приведены результаты исследования семи систем. При постоянном во всех системах объеме растворов прекурсоров скорость дозирования составляла 1 мл/мин. Процесс созревания золь изучали методом визуального наблюдения и описания наблюдаемых изменений, а также проводили исследования полученных композиций методами ПЭМ и РФА.

Установлено, что первоначальный размер частиц кремнезёма зависит от состава кристаллогидрата силиката натрия, из менее гидратированной формы Na₂SiO₃·5H₂O образуются НЧ меньшего размера (5—10 нм, система 7), чем из прекурсора Na₂SiO₃·9H₂O (системы 6 табл. 1 и 8 табл. 2). Полученные из более гидратированного прекурсора частицы в результате последующей агломерации образует агрегаты цепочечной структуры (20—50 нм).

Метод прямого дозирования (система 1), по видимому, создаёт условия для торможения процессов образования НЧ SiO₂, при этом увеличива-

ется индукционный период образования НЧ, а затем происходит их быстрая агломерация. Большой избыток силиката (системы 4 и 5), а также его недостаток (система 3) приводит к образованию НЧ большего размера или к отсутствию их образования. Уменьшение концентрации раствора силиката при сохранении мольного соотношения (SiO₃²⁻):(H⁺) в случае использования серной кислоты (система 9 табл. 2) приводит к значительной агломерации уже на третьи сутки. Можно предположить, что соотношение (SiO₃²⁻):(H⁺) = 1.0 соответствует гидролизу силикат-иона до гидросиликат-иона: SiO₃²⁻ + H₂O ⇌ HSiO₃⁻ + OH⁻. Образовавшийся ион OH⁻ нейтрализуется эквивалентным количеством ионов H⁺.

Итак, для синтеза утойчивых в течение 7 суток наночастиц требуемого размера в 5—10 нм следует соблюдать следующие параметры синтеза: использовать прекурсор Na₂SiO₃·5H₂O, синтез проводить методом обратного дозирования со скоростью около 1 мл/мин с постоянным перемешиванием раствора при мольном соотношении (SiO₃²⁻):(H⁺)=1.0, что соответствует системам 7 и 10 (табл. 2).

Из вышеуказанных публикаций, посвящённых практике наномодифицирования цементных систем [9—12], в работе [10] «наномодифицирующая добавка в бетон получена путём титрования слабо-разбавленного раствора силиката натрия уксусной

Таблица 2. Параметры золь-гель процессов синтеза нанодисперсных модификаторов

Номер системы	Прекурсоры		Параметры синтеза				Начало агломерации, сутки
	состав водных растворов	концентрация, моль/л	рН системы по окончании дозирования	рН системы через 7 суток	метод дозирования прекурсоров	средний размер частиц через сутки, нм	
7	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	1.0	9	10	обратный	2—5	7
	HCl	0.1					
8	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	1.0	10	12	обратный	15—20	5
	HCl	0.1					
9	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	0.1	12	13	обратный	~ 100	3
	H ₂ SO ₄	0.1					
10	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	1.0	8	9	обратный	~ 5	7

кислотой до pH 4.3. Средний размер частиц наноразмерного кремнезёма в возрасте 3 суток составляет 58.6 нм, в возрасте 7 сут — 182.2 нм с дальнейшим увеличением, т. е. дисперсность полученных нами золей значительно выше. Первоначальные размеры НЧ SiO₂, полученных [11], равны 2—8 нм, частицы, полученные [12], в возрасте 1—5 суток имели размер 17.1—17.9 нм, через 19 суток — 131.2—143 нм. НЧ в работах [11, 12] получены значительно менее экономичным ионообменным методом. Авторы [13] синтез нанодисперсного диоксида кремния проводили при взаимодействии тетраэтоксисилана с водным раствором гидроксида натрия. Процесс включал несколько стадий: смешивания растворов с последующим упариванием, фильтрованием, сушки в инертном газе и растворении в абсолютном спирте. Размер полученных наночастиц 10—100 нм.

Таким образом, методика синтеза, предлагаемая нами, отличается экономичностью, простотой аппаратного оформления, обеспечивает получение НЧ размером 5—10 нм, устойчивых в течение 7 суток, а также рациональным способом введения и равномерным распределением НЧ в цементной системе.

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ SiO₂-H₂O

Формирование наночастиц с контролируемыми свойствами осложняется недостаточной изученностью процессов зарождения и роста частиц различной химической природы, их структурирования на отдельных стадиях образования. Анализ изменения структуры наночастиц и их агрегатов важен для понимания эффективного, целенаправленного управления изменением состава, размера и морфологии наночастиц, пор и их распределения при получении многофункциональных композиционных материалов с требуемыми характеристиками.

В наиболее известных работах по системам SiO₂-H₂O [7, 14—19], в публикациях экспериментального характера, посвящённых созданию новых материалов на основе наноструктурных композиций [13], и, в частности, наномодифицированию цементных композитов [9—12], нет примеров создания эволюционной модели образования частиц гидратированных оксидов на наномасштабном уровне. Чтобы предложить такую модель, синтезированные нами наиболее представительные системы были исследованы методами физико-химического анализа.

По данным рентгенофазового анализа все исследованные нами системы являются рентгеноаморфными. При этом на рентгенограммах фиксируются области ближнего порядка размером ~1 нм, которые в дальнейшем могут играть роль зародышей в ходе последующей кристаллизации.

Количественная оценка содержания SiO₂ и H₂O в образцах показала, что состав систем отвечает формуле SiO₂×4H₂O (по данным рентгенофлуоресцентного анализа) и SiO₂×3.8H₂O (по данным дифференциально-термического анализа) [20].

Методом лазерной дифракции определена шарообразная форма частиц во всех исследуемых системах (рис. 1а), что явилось подтверждением более ранних указаний [21] о наличии в кремниевой кислоте четырёх равноправных функциональных силанольных групп. Результаты исследований по определению размера частиц, выполненные методами лазерной дифракции (рис. 1б), ПЭМ и методом динамического светорассеяния хорошо коррелируют между собой.

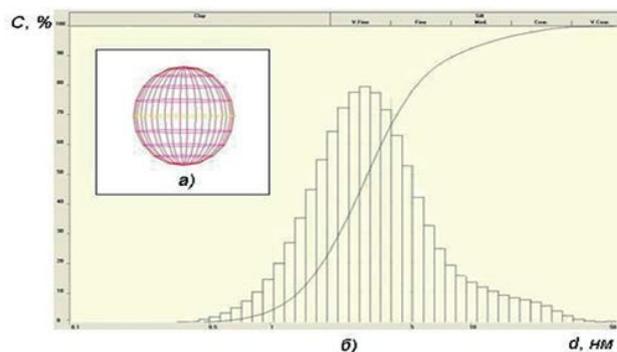


Рис. 1. Данные исследования системы 7 методом лазерной дифракции через сутки после синтеза: а) модель формы частиц гидрозоля кремния; б) график распределения размера частиц гидрозоля кремния в объеме системы

Процессы агломерации НЧ системы SiO₂-H₂O в зависимости от состава прекурсоров и параметров синтеза изучены электронно-микроскопическим методом (рис. 2, 3). По данным ПЭМ (рис. 2; 3а) наименьший размер частиц через сутки после синтеза имеют системы 7 и 10, примерно, 5 нм, причем процесс агломерации в данных системах начинается через 7 дней после синтеза (при температуре 25 °С). Через 14 дней визуально система становится непрозрачной, результаты ПЭМ показывают образование крупных агломератов размером 20—50 нм (рис. 3б). Через 20 дней после начала процесса фиксируется гелеобразование

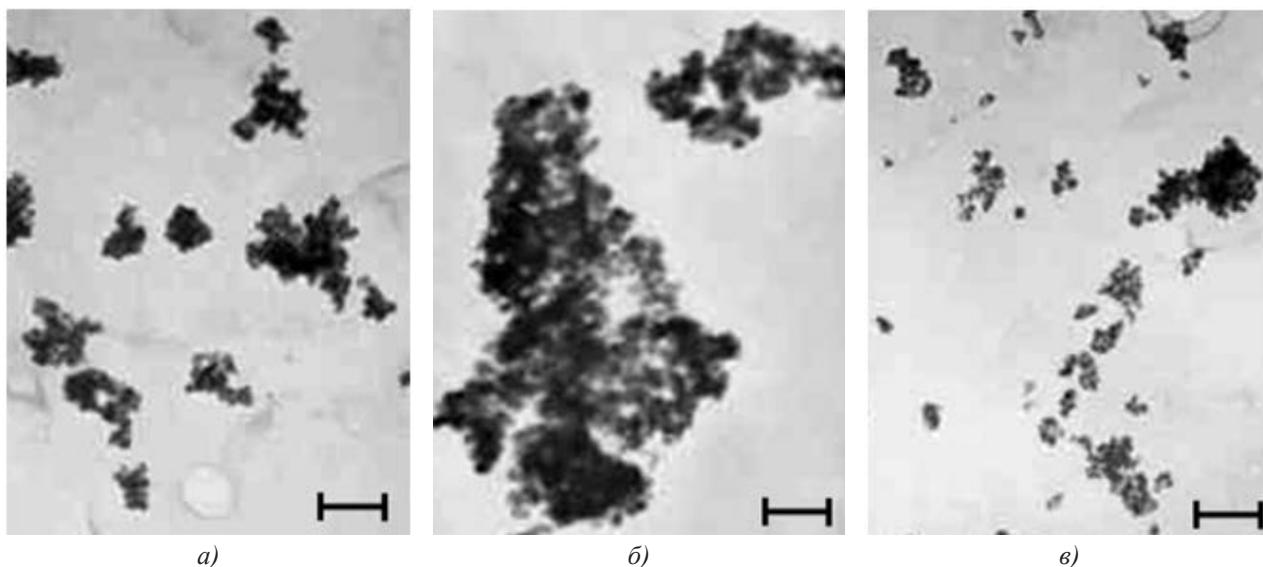


Рис. 2. ПЭМ-изображения композиций образцов: а) система 8; б) система 9; в) система 10. Размер метки 50 нм

(рис. 3в). Наибольший размер частиц наблюдается у системы 9 — около 100 нм.

Проведенные исследования полученных НЧ методом динамического светорассеяния (Photocor Complex) показали, что в ходе индукционного периода (12 часов) происходит формирование зародышей с размером 1—2 нм в количестве 15—20% от общей массы исходного вещества. Ранее нами [22] установлено, что в разбавленных растворах кремниевой кислоты 0.5—1.5 г/л SiO₂ (при невысоких величинах пересыщений) на начальной стадии процесса наблюдается резкое уменьшение концентрации активных форм (порядка 15—20% от обще-

го содержания) и увеличение pH. Это может быть связано с гомогенной поликонденсацией, приводящей к образованию низкомолекулярных полимерных форм. Продолжительность индукционного периода образования частиц твердого вещества уменьшается с увеличением концентрации, pH и температуры.

В дальнейшем наблюдается рост частиц, который может протекать по механизму гетерогенной поликонденсации, за счет осаждения оставшихся в растворе активных форм — мономера и низкомолекулярных полимеров — на уже сформировавшихся зародышах. В целях поиска эксперименталь-

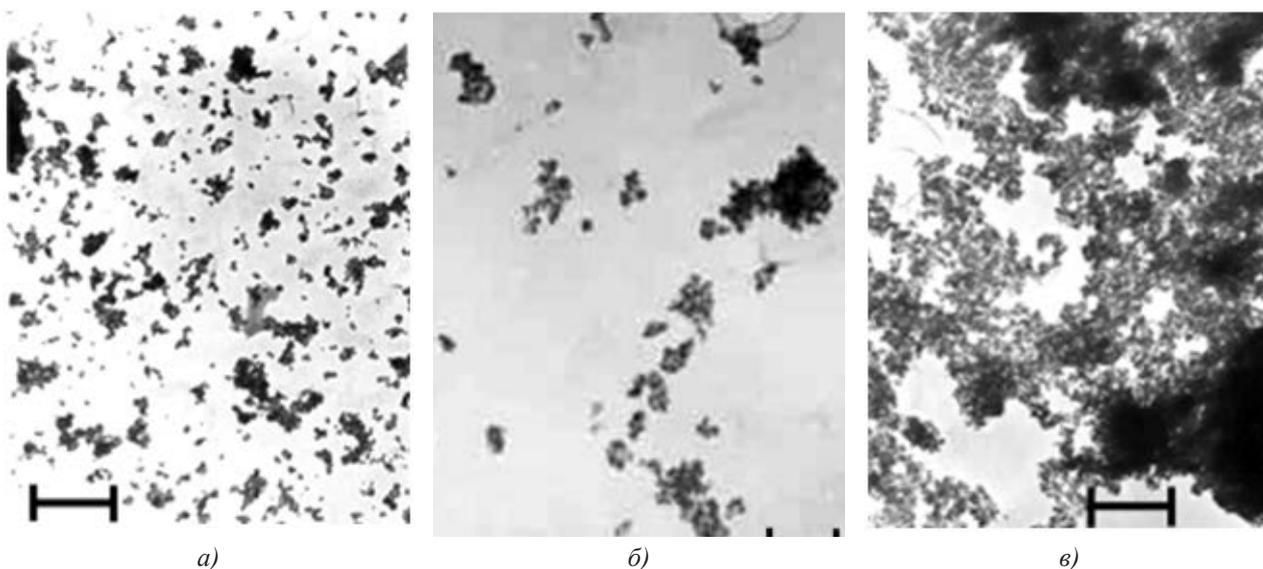


Рис. 3. ПЭМ-изображения образцов системы 7: а) через 7 дней; б) через 14 дней; в) через 21 день. Размер метки: для а) 50 нм, для б) 100 нм; для в) 200 нм

ных подтверждений данного предположения для системы 7 был получен ИК-спектр (рис. 4), в котором можно выделить для связи Si–O–Si полосы поглощения 1060, 810, 460 см^{-1} (сильные) и 560 см^{-1} (слабая), которые характеризуют валентные колебания. Автор [15] указывает на наличие в области колебаний Si–O сильных полос 1200, 1100, 810 и 465 см^{-1} и слабых полос 720, 630 и 560 см^{-1} . Шарообразная форма полученных нами НЧ (рис. 1а) позволяет отнести синтезированные системы к островным силикатам, для водородных форм которых характерно наличие катионной OH-группы (полоса 3640 см^{-1}) [15, 23].

В ИК-спектрах всех соединений на основе SiO_2 присутствует широкая полоса поглощения в области 3450–3350 см^{-1} и полоса поглощения 1630–1640 см^{-1} , которые соответствуют валентным ν - и деформационным δ -колебаниям адсорбированных молекул воды [24]. Полосы поглощения 3415 и 1611 см^{-1} идентифицируются в системе 7 (рис. 4). Автор [25] определяет полосу поглощения 1625 см^{-1} как соответствующую δ -колебаниям димерно или мономолекулярно адсорбированной H_2O .

Итак, идентифицируемые в синтезированной системе несколько смещённые полосы колебаний свидетельствуют о наличии валентных связей Si–O, катионных OH-групп и адсорбированной воды.

Кинетические кривые процессов роста и агломерации частиц представлены на рис. 5. Наиболее интенсивно агломерация наблюдается в системе 9, что связано с максимальным увеличением величины pH в растворе по сравнению с другими исследуемыми системами.

Таким образом, для создания модели зарождения и роста наночастиц в системе $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ имелись следующие предпосылки.

1. Представления авторов [7] о формировании золь кремниевой кислоты в результате поликонденсации с образованием силоксановых связей и о существовании различных стадий процесса поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот.

2. Полученные нами физико-химические характеристики продуктов синтеза:

- близкая к наиболее устойчивой шарообразная форма наночастиц (рис. 1а);
- нанодисперсность продуктов синтеза (данные ПЭМ и динамического светорассеяния);

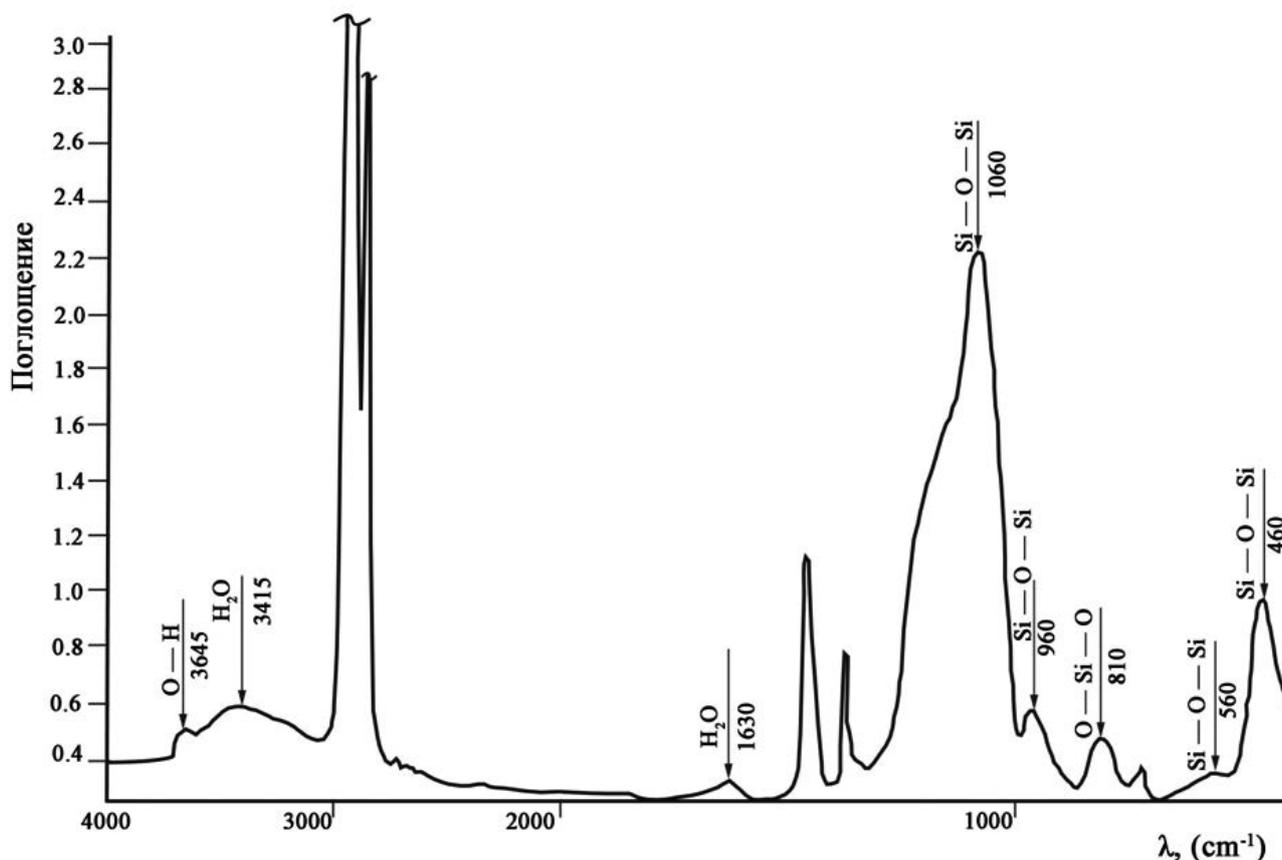
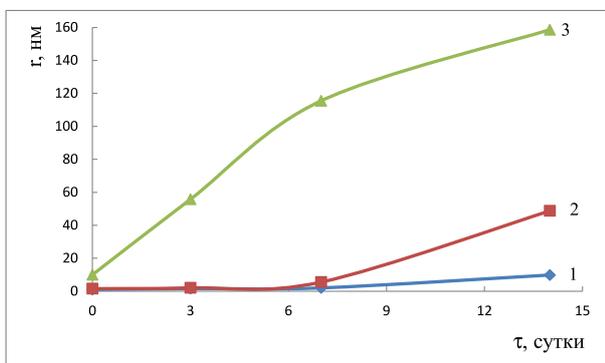
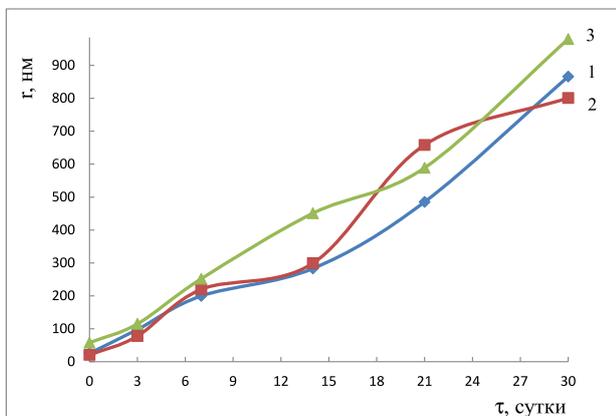


Рис. 4. ИК-спектр системы 7 через 7 суток от начала синтеза

— данные ИКС (рис. 4);
 — кинетические кривые процессов роста и агломерации наночастиц (рис. 5).



а



б

Рис. 5. Графики зависимости процессов роста частиц (а) и агломерации (б) от времени: 1 — система 7; 2 — система 10; 3 — система 8 (по данным динамического светорассеяния)

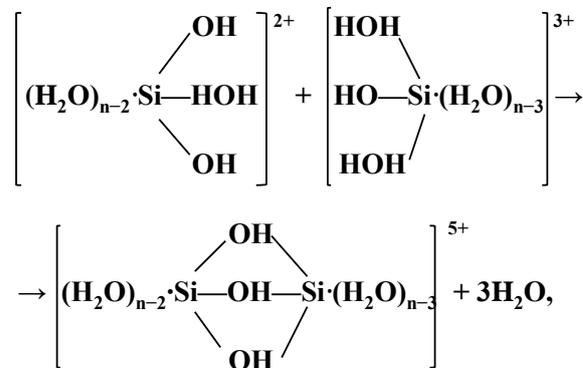
3. Эволюционная модель образования твёрдого вещества [27].

Обобщая уже известные работы различных авторов, а также результаты наших экспериментальных исследований, в [28] предложена модель зарождения и роста частиц на наномасштабном уровне, которая применительно к системе SiO₂–H₂O представлена на рис. 6.

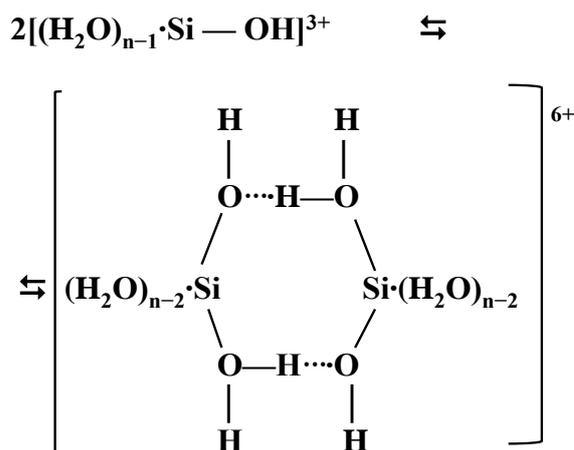
Исходный ион Si⁴⁺ в растворе подвергается гидратации с образованием мономерного акваиона Si⁴⁺·nH₂O. Далее протекает частичный или полный гидролиз с образованием растворимого мономерного гидроксокомплекса [(H₂O)_{n-1}·Si–OH]³⁺, причём гидроксокомплексы образуются из аквакомплексов в результате реакции кислотно-основного взаимодействия при удалении протона из внутренней сферы комплексного иона:



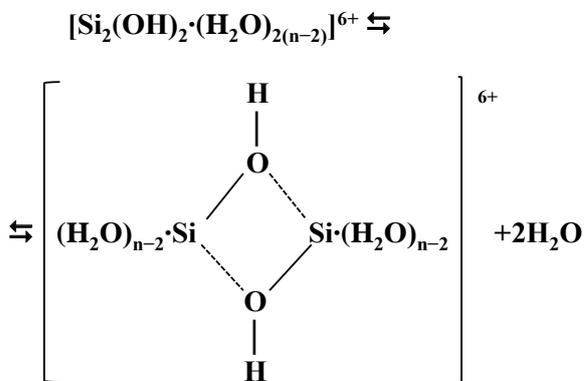
Следующие стадии: гомогенная гидролитическая поликонденсация с образованием полиядерных оксигидроксокомплексов (полимерная молекула):



и образование флуктуационного ассоциата, который представляет собой конгломерат полимерных молекул, образующийся за счет водородной связи:



Димер в результате дегидратации может также вызывать образование оловых соединений:



Поликонденсация идёт за счёт идентифицируемых на ИК-спектрах ОН-групп. Далее происходит

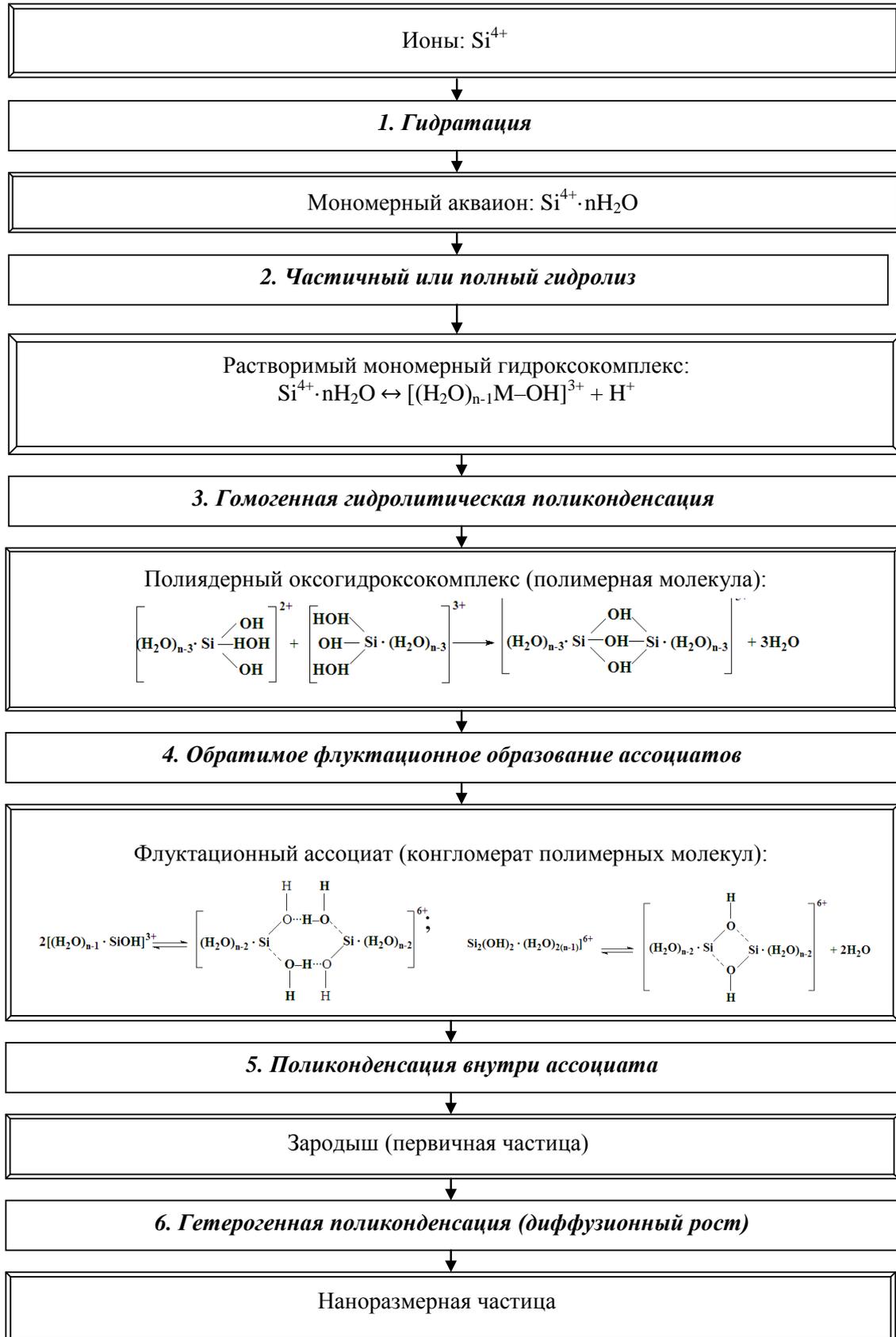


Рис. 6. Эволюционная модель образования частиц гидратированных оксидов на наномасштабном уровне в системе $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

образование зародыша (первичной частицы) за счет поликонденсации внутри ассоциата. Согласно [14], минимальные зародыши сферической формы содержат 40—50 атомов кремния и имеют размер порядка 1.5 нм. Выше отмечено формирование зародышей размером 1—2 нм по данным динамического светорассеяния.

Таким образом, образование зародышей новой фазы происходит уже на ранних стадиях поликонденсации, что приводит к локализации химического процесса в поверхностном слое, при этом реакция начинает протекать на фоне различных физических явлений. В этих условиях структура и свойства поверхностных слоев растущих зародышей становятся лимитирующими факторами, определяющими кинетику физических и химических процессов при получении коллоидной системы SiO₂ — H₂O [28].

Затем наступает этап гетерогенной поликонденсации, по мнению [17] рост зародышей происходит за счёт диффузии мономера. Данная стадия заканчивается образованием НЧ, которые, в свою очередь, под действием процесса коагуляции могут образовывать далее различные системы: гель, рентгеноаморфный или кристаллический осадок.

ВЫВОДЫ

Разработана методика синтеза наномодификаторов структуры и свойств цементного камня на основе SiO₂ по золь-гель технологии. Определены оптимальные системы 7 и 10 (прекурсоры: 1.0 MNa₂SiO₃ · 5H₂O, 0.1M HCl, 0.1M CH₃COOH) и условия синтеза: метод обратного дозирования со скоростью 1 мл/мин, температура 25 °С, pH 8—9. Предложена эволюционная модель образования частиц гидратированных оксидов на наномасштабном уровне в данной системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаликман В. Р. Наноматериалы и нанотехнологии в современных бетонах // Промышленное и гражданское строительство. 2013. № 1. С. 31.
2. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Никитин В. А. Структура и свойства наномодифицированных цементных систем // Сборник трудов международной конференции «Наука и инновации в строительстве. Современные проблемы строительного материаловедения и технологии». Воронеж, 2008. Т. 1. Кн. 2. С. 424.
3. Строительное материаловедение / [под общ. ред. В. А. Невского]. Ростов н/Д: Феникс, 2009. 589 с.
4. Жерновский И. В., Строкова В. В. Некоторые вопросы понятийного аппарата наносистемного строительного материаловедения // Строительные материалы. 2012. № 3. С. 8.
5. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ. М.: Мир, 1996. 500 с.
6. Артамонова О. В., Сергуткина О. Р., Чернышов Е. М., Коротких Д. Н. // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журн. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2010. № 1. С. 97. // www.nanobuild.ru.
7. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 309 с.
8. Чернышов Е. М., Артамонова О. В., Коротких Д. Н. и др. // Строительные материалы. 2008. № 2. С. 32.
9. Урханова Л. А., Лхасаранов С. А., Номоев А. В., Лыгденов В. Ц. // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журн. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2010. № 4. С. 42. // www.nanobuild.ru.
10. Лукутцова Н. П. // Строительные материалы. 2010. № 9. С. 101.
11. Джумагелдиева Ш. А. // Вестник ЕНУ им. Л. Н. Гумилёва. 2011. № 4. С. 159.
12. Логанина В. И., Прошина Н. А., Давыдова О. А. // Строительные материалы. 2009. № 7. С. 48.
13. Седунов С. Г. и др. // Молекулярные технологии. 2011. № 5. С. 263. www.niira.ru/journal.
14. Айлер Р. К. Химия кремнезёма / [пер. с англ.]. Т. 1, 2. М.: Мир, 1982. 712 с.
15. Чукин Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. 172 с.
16. Попов В. В. Образование дисперсных систем оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов элементов. Обзор. инф. «Актуальные вопросы химической науки и технологии и охраны окружающей среды. Общественно-научные вопросы». М.: НИИТЭХИМ, 1991. Вып. 7 (309). 78 с.
17. Стрелко В. В. // Коллоид. журн. 1970. Т. 33. № 3. С. 430—436.
18. Handbook of nanoscience, engineering, and technology / [Ed. by W. A. Goddard, D.W/ Brenner, S. E. Lyshewski, G. J. Iafrate]. Boca Raton: CRC Press, 2003. 800 p.
19. Vigil G., Xi Zh., Steiberg S., Israelachvili J. // J. Interface Sci. 1994. V. 165. № 2. P. 367—385.
20. Артамонова О. В., Сергуткина О. Р., Останкова И. В. // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2012). Воронеж, 2012. С. 148.
21. Шабанова Н. А., Попов В. В., Фролов Ю. Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1985. Т. 28. Вып. 6. С. 58.
22. Артамонова О. В., Кузовкина А. С., Рогожникова М. С. и др. / Тезисы докладов первой Всероссийской конференции: Золь-гель синтез и исследование

неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем. Санкт-Петербург, 2010. С. 149.

23. *Накамото К.* Инфракрасные и спектры комбинационного рассеяния неорганических и координационных соединений / [пер с англ]. М.: Мир, 1991. 536 с.

24. *Платонов В. В., Третьяков Н. Е., Филимонов В. Е.* // Сб. «Успехи фотоники». Изд-во Лен. ун-та, 1971. 2. С. 92.

25. *Григорович С. Л.* Канд. дисс. ... М.: МГУ, 1974.

26. *Мелихов И. В.* Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 309 с.

27. *Артамонова О. В.* // Научный Вестник ВГАСУ. Серия: «Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения». Воронеж. 2013. № 7. С. 3.

28. *Артамонова О. В., Чернышов Е. М.* // Строительные материалы. 2013. № 9. С. 82—95.

Артамонова Ольга Владимировна — к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2369350, e-mail: ol_artam@rambler.ru

Сергуткина Октябрина Романовна, — к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2369350, e-mail: ok_sergut@rambler.ru.

Останкова Ирина Валерьевна — инженер кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208956, e-mail: vms159@mail.ru.

Шведова Мария Александровна — студентка 3-го курса строительного факультета, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2369350, e-mail: marishwedowa@mail.ru.

Artamonov Olga V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemistry, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2369350, e-mail: ol_artam@rambler.ru

Sergutkina Oktjabrina R. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemistry, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2369350, e-mail: ok_sergut@rambler.ru.

Ostankova Irina V. — Engineer of the Department of Macromolecular Compounds, and Colloids, Voronezh State University; tel.: (473) 2208956, e-mail: vms159@mail.ru.

Shvedova Maria A. — student of 3rd year of Construction and Technological Faculty, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2369350, e-mail: marishwedowa@mail.ru.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННЫХ ПЛЕНОК СИСТЕМ Ti-Nb

© 2014 С. В. Зайцев¹, Ю. В. Герасименко¹, М. В. Лобанов², А. М. Ховив²

¹Научно-исследовательский институт полупроводникового машиностроения (ОАО НИИППМ), Ленинский проспект, д. 160а 394033 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: zaytsev@vsu.ru

Поступила в редакцию 30.04.2014 г.

Аннотация. Изучено влияние концентрации Nb на морфологию поверхности оксидированных пленок системы Ti-Nb, полученных методом магнетронного распыления металлических мишеней. Формирование металлических пленок осуществлялось в среде аргона в вакуумной установке двумя неравномоными магнетронными источниками. Соотношение Ti и Nb в образцах, установленное с помощью энергодисперсионного анализа, составило соответственно: 89:11, 80:20, 74:26, 47:53, 23:77 ат. %. Морфология поверхности металлических пленок после отжига в атмосфере кислорода при 1073 К значительно различается, как по однородности пленок, так и по толщине получаемых оксидных структур, и зависит от концентрации Nb в полученных металлических образцах.

Ключевые слова: тонкие пленки, магнетронное распыление, морфология поверхности, оксидсодержащие структуры.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие промышленное использование прозрачных проводящих оксидов (TCOs) увеличилось, благодаря их применению в устройствах плоских дисплеев, светоизлучающих устройствах и солнечных батареях. Привлекательным является использование в качестве TCO оксида TiO₂, легированного Nb, который обладает высокой электрической проводимостью и прозрачностью, сопоставимой с таковой для ITO (оксид олова, легированный In₂O₃) [1].

Зависимость свойств тонких пленок от их структуры, определяемой условиями получения, очень велика. Это приводит, с одной стороны, к существенным различиям параметров массивных и пленочных образцов и, с другой, к большому разбросу характеристик самих пленок.

Авторами [2] была исследована система Nb₂O₅ — TiO₂ и показано, что при спекании массивных образцов оксидов Nb₂O₅ и TiO₂ в интервале температур 1373—1673 К с общей продолжительностью всех обжигов до 40 часов образуются соединения следующих составов: Nb₂O₅·TiO₂, 3Nb₂O₅·TiO₂, 5Nb₂O₅·2TiO₂. Общим для всех структур ниобатов титана является образование блоков

из связанных вершинами кислородных октаэдров NbO₆, соединенных в бесконечные ленты путем касания октаэдров ребрами, установлен конгруэнтный характер их плавления. При образовании рутиловых твердых растворов в системе Nb₂O₅ — TiO₂ большую роль играют ионы Nb⁺⁴, появляющиеся уже при незначительном дефиците кислорода, что вызывает растворимость изоструктурных NbO₂ и TiO₂. В области составов, близких к Nb₂O₅, установлено наличие соединения 7Nb₂O₅·TiO₂. Область гомогенности твердых растворов на основе TiO₂ — рутила зафиксирована до концентраций 13±2 мол. % Nb₂O₅ при температуре 1673 К. Отмечен факт кислородной нестехиометрии TiO₂, спекаемой на воздухе при высоких температурах, в том числе с добавками Nb₂O₅ (что вызывает помутнение системы при высокотемпературном отжиге), указывающий на большую роль ионов Nb⁺⁴ в образовании рутиловых твердых растворов.

Таким образом, высокотемпературное взаимодействие в системе Nb₂O₅ — TiO₂ выявляет индивидуальность природы каждого из компонентов, приводит к образованию со стороны TiO₂ твердых растворов структуры типа рутила, а со стороны Nb₂O₅ — к реализации пяти генетически связанных

индивидуальных фаз, формирующихся по типу $H - Nb_2O_5$ и $N - Nb_2O_5$, т. е. с сохранением структурных элементов этих модификаций. Учитывая, что образование соединений типа полиниобатов и полититанатов свойственно обоим компонентам, можно считать, что в данном случае эта тенденция оказывается более выраженной у оксида ниобия.

Проблема формирования пленок с заданными физико-химическими свойствами требует определения связи их состава и структуры с условиями синтеза. Таким образом, на первый план выдвигается изучение изменения кристаллической структуры и поверхностной морфологии пленок, происходящих при их термообработке. Варьируя условия синтеза, можно изменять в требуемом направлении состав и свойства получаемых пленок.

Целью данной работы была разработка метода формирования тонких пленок системы Ti-Nb одинаковой толщины с различным соотношением элементов при помощи магнетронного распыления, а также изучение влияния концентрации Nb на морфологию поверхности в металлической и оксидированной структуре пленочной системы Ti-Nb.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение тонкопленочных покрытий системы Ti-Nb осуществлялось в вакуумной камере методом магнетронного распыления металлов в среде инертного газа аргона на подложки из монокристаллического кремния [3, 4]. В качестве исходных мишеней использовались металлы ниобий и титан с содержанием примеси не более 0.01 ат. %. Технологической особенностью метода распыления системы металлов Ti-Nb являлось вращение карусели с подложкодержателями вокруг центральной оси над двумя магнетронными устройствами в процессе осаждения пленок. Подобный подход позволяет добиться высокой степени перемешивания атомов металлов в процессе осаждения на подложку. При распылении с вращением сформированные пленки обладают большей равномерностью толщины по всей поверхности подложки.

Синтез смешанных тонких слоев системы титан-ниобий проводился с использованием двух магнетронных источников в одном цикле осаждения металлов. Использование неравномошных магнетронных источников позволило осаждать пленки с достаточно широким диапазоном изменения соотношения металлов [5]. Остаточное давление газов в камере процесса составляло $5 \cdot 10^{-6}$ Торр. Для воспроизводимости результатов фиксировалось количество инертного газа посту-

пающего в камеру, а также температура подложки. Расстояние мишень-подложка и скорость вращения оставались неизменными для всех получаемых образцов. Изменение силы тока при помощи блоков питания магнетронов позволило получать пленки с различной концентрацией Nb и Ti, сохраняя при этом общую толщину пленки.

Получение оксидсодержащих структур Ti-Nb осуществлялось путем отжига синтезированных металлических образцов в муфельной печи в атмосфере кислорода. Отжиг производился при температуре 1073 К в течение 60 минут. Далее образцы охлаждались внутри печи до комнатной температуры.

Контроль толщины пленки и морфологии [6] поверхности осуществлялся на сколах образцов при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6510 LV. Исследование концентрации Nb в пленке, а также элементного состава самой пленки проводилось при помощи энергодисперсионного спектрометра Bruker X'Flash 5010 [7].

Структуру и фазовый состав [8] полученных образцов изучали методом рентгено-фазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра ThermoTechno ARL X'tra в автоматическом режиме при использовании излучения $K\alpha$ меди ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате формирования ультратонких пленок системы Ti-Nb была получена серия из пяти тонкопленочных образцов с разной концентрацией металлов.

На рис. 1 приведены микрофотографии всех образцов, которые наглядно демонстрирует схожесть морфологии поверхности тонкопленочных образцов с различным содержанием Ti и Nb.

В табл. 1 представлены толщины сформированных образцов, которые измерялись на сколах при помощи растровой электронной микроскопии, а также данные по составу полученных тонких пленок. Исследования показывают, что выбранные режимы напыления металлов позволяют получать пленки с незначительной разницей по толщине, но с широким различием в составе.

По результатам определения позиции рефлекса дифрактограммы на рис. 2 образца (а) было установлено, что сформировалась структурная модификация β -Ti, на существование которой при комнатной температуре указывают литературные данные [9] по легированию титана ниобием, стабилизирующему высокотемпературную фазу титана. Так как чистые Nb и β -Ti имеют ОЦК решетку, а также

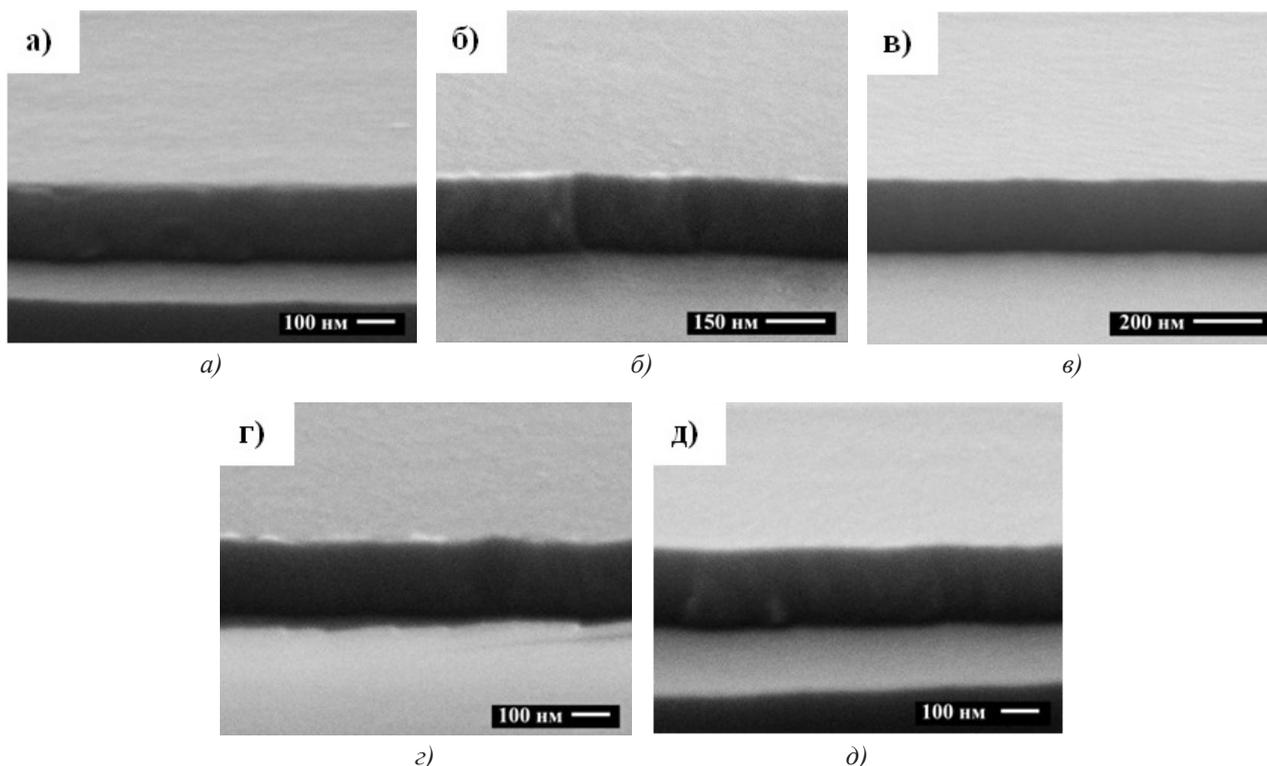


Рис. 1. Микрофотографии тонких пленок системы Ti-Nb с различной концентрацией Nb

близкие по значению ионные радиусы, то в системе образуется ряд непрерывных твердых растворов со стороны ниобия. Математическая аппроксимация дифракционного рефлекса функцией Лоренца позволила оценить межплоскостное расстояние для атомной плоскости (110) для Nb: β -Ti. Оно отличается от случая чистого металла в большую сторону. Это объясняется встраиванием атомов ниобия в ОЦК структуру титана в процессе роста пленки. Также на дифрактограмме присутствуют очень слабые рефлексы от плоскостей фазы α -Ti, что согласно квазиколичественной оценке свидетельствует о пренебрежимо малом содержании низкотемпературной фазы титана в тонкой пленке.

Увеличение концентрации ниобия до значения 20 ат.% приводит к увеличению элементарной ячейки.

Для образца (в) с соотношением металлов Ti (74 ат.%) и Nb (26 ат.%) пропорциональное изменение межплоскостного расстояния при увеличении концентрации примесного элемента сохраняется.

При достижении соотношения атомов Ti: Nb, равном 47:53, было отмечено уширение дифракционного пика на 15% относительно чистых металлов, что указывает на изменение кристалличности металлической пленки при изменении режима синтеза.

Таблица 1. Описание сформированных образцов пленочной системы Ti-Nb

Образец	Мишень магнетрон 1	Мишень магнетрон 2	Плотность тока магнетрон 1, А/м ²	Плотность тока магнетрон 2, А/м ²	Состав (Ti/Nb), ат. %	Толщина, нм
а	Ti	Nb	40	6,86	89/11	204 ± 4
б	Ti	Nb	40	13,7	80/20	201 ± 4
в	Ti	Nb	40	17,2	74/26	204 ± 4
г	Ti	Nb	17,2	17,2	47/53	206 ± 4
д	Ti	Nb	17,2	40	23/77	203 ± 4

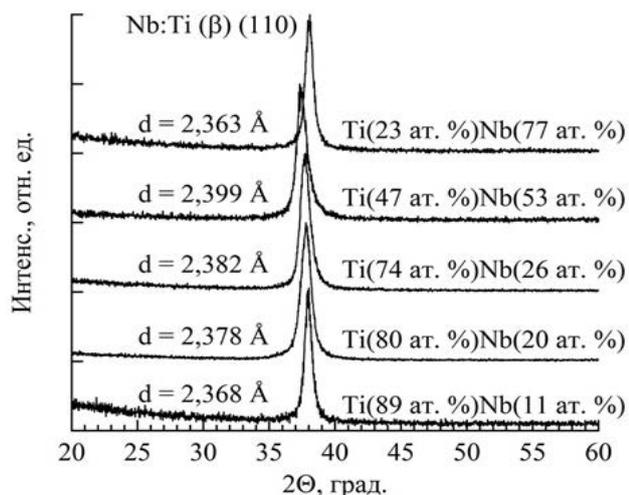


Рис. 2. Дифрактограммы тонких пленок системы Ti-Nb

В случае легирования ниобия титаном, когда состав тонкой металлической пленки имеет соотношение Ti (23 ат.%) и Nb (77 ат.%), морфология поверхности, как и в обратном случае, отличается отсутствием выраженных дефектов и сравнительно малой шероховатостью. По результатам расшифровки дифрактограммы кристаллическая структура пленки близка к ОЦК структуре ниобия с несколько большим межплоскостным расстоянием для плоскости (110), что является следствием

искажения элементарной ячейки при легировании титаном.

Исследованные металлические образцы обрабатывались в муфельной печи резистивного нагрева при температуре 1073 К в течение 60 минут. Отожженные тонкопленочные структуры были изучены при помощи РЭМ для установления влияния концентрации металлов на морфологию поверхности полученной оксидной пленки. Микрофотографии сколов пленочных образцов представлены на рис. 3.

Исследование морфологии поверхности пленки с концентрацией Nb 20% дало результаты, схожие с данными, полученными для меньших концентраций ниобия в диоксиде титана.

При изучении микрофотографии поверхности третьего образца (в) необходимо отметить не только четко выраженную слоистую морфологию, но и, в отличие от пленок с меньшей концентрацией ниобия, возникновение сильных механических стрессов в процессе роста пленки из-за различных коэффициентов увеличения объема при оксидировании для разных слоев. Синтезированная пленка имеет несколько большую толщину, чем однофазные легированные пленки (394 нм против 360 нм), по всей видимости, из-за особенностей кристаллизации верхнего деформированного слоя.

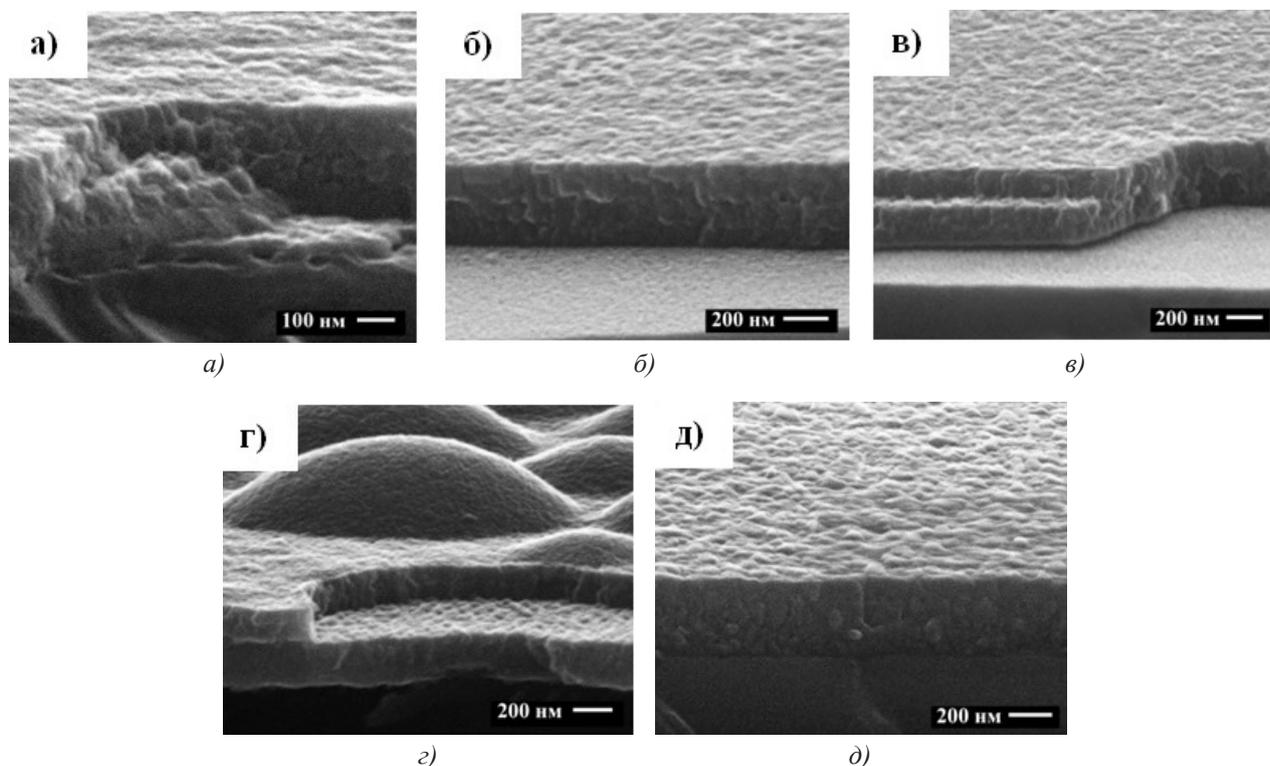


Рис. 3. Микрофотографии оксидных пленок системы Ti-Nb

При равном соотношении титан/ниобий в образце микрофотография свидетельствует об отсутствии существенных механических напряжений в пленке. Наблюдается изменение кристалличности по направлению от подложки к поверхности пленки, что также может свидетельствовать об изменении состава пленки по глубине в процессе отжига.

Морфология поверхности пятого образца (*d*) отличается от оксидных пленок, легированных ниобием, указывая на рост пленки без явления расслоения. Толщина пленки в данном случае оказалась наибольшей среди исследованных образцов, составив 430 ± 5 нм при условии примерного равенства толщин металлических пленок разного состава до процесса оксидирования.

Пленки с большей концентрацией ниобия, формировавшиеся при данной температуре, вследствие значительного несоответствия объема металла и его оксида, оказались механически нестабильными.

ВЫВОДЫ

1. Формирование тонких металлических пленок системы Ti-Nb при помощи распыления металлических мишеней двумя неравномоными магнетронными источниками с вращением карусели позволяет получать образцы одинаковой толщины с широким диапазоном соотношения элементов.

2. Добавка Nb оказывает стабилизирующий эффект на высокотемпературную фазу титана, благодаря встраиванию атомов ниобия в ОЦК структуру Ti в процессе роста пленки.

3. Морфология поверхности металлических пленок после отжига значительно различается, как по однородности пленок, так и по толщине получаемых оксидных структур, и зависит от соотношения атомов Ti: Nb в исходных металлических пленках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ladam, J. Moe Graff* // Surface and Interface Analysis. 1999. V. 112. P. 271—277
2. *Федоров Н. Ф., Салтыкова О. В., Пивоварова А. П.* // Журнал неорганической химия 1989. Т. 34. С. 1316—1319.
3. Технология тонких пленок (справочник) / [под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга]. М: Сов. радио, 1977. Т. 1. 664 с.
4. *Минайчев В. Е., Одинокоев В. В., Тюфаева Г. П.* Магнетронные распылительные устройства (магнетроны). М: ЦНИИ Электроника, 1979. 56 с.
5. *Зайцев С. В., Лукин А. Н., Ховив А. М., Чернышев В. В.* Влияние наноструктурирования анодных оксидов алюминия на их оптические параметры // Изв. вузов: Физика. 2009. Т. 52. № 12/3. С. 100—106.
6. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Гоулдстейн Дж. и др. М.: Мир, 1984. Т. 1. 303 с.
7. *Русаков А. А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
8. *Рид С. Дж. Б.* Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 232 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем/ [под. ред. Н. П. Лякишева]. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.

Зайцев Сергей Витальевич — к. х. н., начальник отдела ОАО «НИИПМ»; тел.: (473) 2230457, e-mail: zaytsev@vsu.ru

Герасименко Юлия Владимировна — к. ф.-м. н., директор управления ОАО НИИПМ; тел.: (473) 2502581, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Лобанов Михаил Викторович — зам. начальника отдела ОАО «НИИПМ»; тел.: (473) 2230457, e-mail: misha_lobanoff@mail.ru

Ховив Александр Михайлович — д. ф.-м. н., д. х. н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Zaitsev Sergey V. — Cand. Sci. (Chem.), Head of the Department JSC «RISMB»; tel.: (473) 2230457, e-mail: zaytsev@vsu.ru

Gerasimenko Yuliya V. — Cand. Sci. (Phys.-Math), Director of the Department JSC «RISMB»; tel.: (473) 2502581, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Lobanov Mihail V. — Deputy Head of Department JSC «RISMB»; tel.: (473) 2230457, e-mail: misha_lobanoff@mail.ru

Khoviv Aleksander M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State University; (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

УДК 547.327

ОКСИД КРЕМНИЯ КАК ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗАТОР В СИНТЕЗЕ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛАМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ КОКОСОВОГО МАСЛА

© 2014 М. Ю. Крысин¹, А. А. Кружилин¹, Л. Д. Ляпун²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

²Открытое акционерное общество «ЭФКО», ул. Фрунзе 2, 309850 г. Алексеевка, Белгородская обл., Россия
e-mail: kaf261@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.05.2014 г.

Аннотация. Показано, что оксид кремния можно использовать как гетерогенный катализатор в реакциях метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла и N,N-диметил-1,3-пропандиамина, приводящих к образованию N,N-диметиламинопропиламидов.

Ключевые слова: N,N-диметиламинопропиламиды, поверхностно-активные вещества, растительное масло, оксид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия поверхностно-активных веществ наиболее активно в качестве пенообразователей находят применение четвертичные соли аминов — бетаиноподобные структуры, синтез которых осуществляют на основе различных амидов, содержащих вторичную или третичную алифатическую аминогруппы [1—3].

Исходными соединениями для синтеза амидо-пропилбетаинов на натуральной основе являются N,N-диметиламинопропиламиды жирных кислот различных растительных масел [4].

Целью данной работы была разработка методик синтеза N, N-диметиламинопропиламидов взаимодействием метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла с N, N-диметил-1,3-пропандиамином в условиях гетерогенного катализа с применением оксида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот растительных масел.

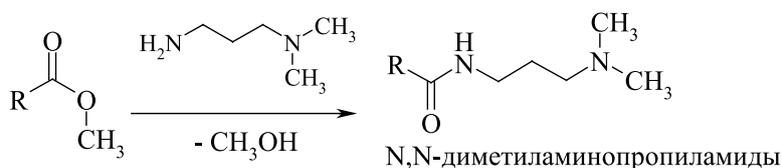
3 Моль N,N-диметил-1,3-пропандиамина и 3 моль метиловых эфиров жирных кислот ко-

косового масла помещают в стеклянный реактор, снабженный обратным холодильником, термометром и мешалкой, добавляют 10 г соответствующей каталитической системы и нагревают до 140 °С при интенсивном перемешивании. Контроль за ходом протекания процесса осуществляют определением значения аминного числа. При снижении этого показателя до 130 мг HCl/г нагревание прекращают. Выделившийся метанол отгоняют при помощи вакуумной станции (p=5 мбар, T=70 °С).

Получают соответствующие N, N-диметиламинопропиламиды жирных кислот кокосового масла с выходом 97%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Классическим вариантом получения N,N-диметиламинопропиламидов являются реакции амидирования N,N-диметил-1,3-пропандиамином свободных жирных кислот в условиях кислотного катализа [1, 5]. Возможно получение данных амидов из растительных масел, как правило, с использованием основного катализа [6—7]. В настоящей работе предложен синтез N,N-диметиламинопропиламидов из метиловых эфиров жирных кислот



R - остатки жирных кислот кокосового масла

кокосового масла с использованием оксида кремния в качестве гетерогенного катализатора.

Были исследованы процессы синтеза N, N-диметиламинопропиламидов в следующих условиях:

- без катализатора;
- в присутствии оксида кремния с различным размером частиц (1—3 мм и 50—200 мкм);
- в присутствии оксида кремния и ортофосфорной кислоты в соотношении 1 : 1;
- в присутствии оксида кремния и уксусной кислоты в соотношении 1 : 1.

Контроль за окончанием реакции проводили по значению аминного числа (АЧ), титрованием 0.1N раствором соляной кислоты в присутствии индикатора — бромкрезолового зеленого. При достижении показателя АЧ = 130 мг HCl/г процесс прекращали. Степень конверсии исходных реагентов определялась хроматографически (на газовом хроматографе Agilent с масс-детектором). Установлено, что при значениях АЧ ≤ 130 мг HCl/г количество непрореагировавших метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла составляет не более 3%.

Таблица 1. Изменение аминного числа в реакциях амидирования во времени

Время, час	Аминное число, мг HCl/г				
	без катализатора	SiO ₂ (1—3 мм)	SiO ₂ (50—200 мкм)	SiO ₂ + H ₃ PO ₄	SiO ₂ + CH ₃ COOH
0	226,5	221,5	220,3	221,8	219,3
0.5	221,4	211,7	214,5	214,5	217,5
1	203,4	197,0	202,7	202,7	211,7
1.5	197,8	184,6	194,4	194,4	206,5
2	195,2	172,9	182,6	182,6	202,0
2.5	193,1	163,1	184,3	179,9	193,5
3	191,0	151,5	179,7	175,1	187,3
3.5	187,3	146,3	171,3	170,7	180,2
4	184,7	142,7	166,9	166,9	174,3
4.5	181,4	140,7	160,5	160,5	167,6
5.5	175,8	136,6	158,6	153,8	161,0
6	171,0	131,5	151,0	145,7	156,3
6.5	165,3	121,9	145,7	136,2	152,7
8.5	160,0	-	136,8	129,7	148,7
9	150,2	-	129,7	-	132,2
10	143,1	-	-	-	128,3
12	143,8	-	-	-	-
14.5	139,2	-	-	-	-
17	137,0	-	-	-	-
19	134,3	-	-	-	-
21	130,5	-	-	-	-



Рис. 1. Зависимость значения аминного числа от времени протекания реакции и катализатора

В табл. 1 представлено изменение во времени аминного числа для изучаемых процессов в зависимости от типа используемого катализатора.

Без использования катализатора реакция протекает более 20 часов. Введение каталитических количеств (1 масс. %) оксида кремния (1—3 мм) позволяет сократить время протекания реакции до 6.5 часов. Существенное влияние оказывает размер частиц, так при использовании мелкодисперсного оксида кремния (50—200 мкм) время реакции составило 9 часов. Вероятно, это связано с адсорбционной способностью гранулированной окиси кремния к воде, которая содержится в исходных реагентах.

В связи с тем, что в реакциях амидирования часто используют кислотный катализ, изучены каталитические системы, содержащие оксид кремния и, соответственно, ортофосфорную и уксусную кислоты. Введение в реакцию таких систем снижает время проведения процесса до 8.5—10 часов, однако, их эффективность ниже, чем при использовании гранулированного оксида кремния (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимальными условиями для проведения процессов синтеза N, N-диметиламинопропилами-

дов жирных кислот кокосовых масел из соответствующих метиловых эфиров является использование в качестве гетерогенного катализатора оксида кремния с размерами частиц 1—3 мм.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.G25.31.0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dan Feng // J. Surfact. Deterg. 2012. V. 15. № 1. P. 657—661.
2. Hongping Quan // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. № 5. P. 1624—1632.
3. Пат. 102134202 (2011) Китай // Xiongyan Xia, et al., заявл. 01.03.2011; опубл. 27.07.2011. 5 с.
4. Крысин М. Ю., Столповская Н. В., Кратавцев П. А. // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2013. № 2. С. 42—44.
5. Пат. 20070060762 (2007) США // Akiko Kawashima, Toshio Yajima, заявл. 06.10.2004; опубл. 15.03.2007. 13 с.
6. Пат. 0677509 (2007) Германия // Ingo Hamann, Hans-Juergen Koehle, Winfried Wehner, заявл. 19.07.1994; опубл. 18.10.1995. 8 с.
7. Muzyczko T. M., Shope S., Loboda J. A. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 45. № 11. P. 720—725.

Крысин Михаил Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Кружилин Алексей Александрович — магистрант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208433; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Ляпун Денис Викторович — начальник бюро разработок инновационных продуктов обособленного подразделения пос. Малобыково, ОАО «ЭФКО»; тел.: 8 (951) 5677507; e-mail: d.lyapun@efko.org

Krysin Mikhail Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

Kruzhilin Aleksey A. — master student, Organic Chemistry Department; Voronezh State University; tel.: (4732) 208433; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Lyapun Denis V. — Chief of the Bureau of the Development of Innovation Products of the Separate Subdivision Malobuikovo village “EFKO”; tel: 8 (951) 5677507; e-mail: d.lyapun@efko.org

КАТОДНАЯ ИНЖЕКЦИЯ, АНОДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ Cu, Pd- и Ag, Pd-СПЛАВАХ. I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

©2014 Н. Б. Морозова, А. В. Введенский, И. П. Береди́на

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 26.02.2014 г.

Аннотация. Представлены теоретические основы метода получения кинетических характеристик стадий инжекции, экстракции и диффузии атомарного водорода в компактных гомогенных бинарных сплавах палладия. Моделирование процесса наводороживания осуществлено в условиях потенциостатического контроля с учетом степени заполнения поверхности атомарным водородом.

Ключевые слова: ступенчатая хроноамперометрия, катодная инжекция, анодная экстракция, массоперенос, атомарный водород, сплавы палладия.

ВВЕДЕНИЕ

Гомогенные палладийсодержащие сплавы используются как электродные материалы в электрокатализе органических соединений [1—5], электровосстановлении водорода [6—8] и в других областях, в частности, в водородной энергетике. Последнее требует сверхчистой, до уровня ~99.9999%, очистки водорода от примесей [9—11], что достигается использованием высокоселективных, по отношению к атомарному водороду, металлических мембран. В этом плане особо перспективны тонкослойные мембраны, изготовленные различными способами, из сплавов системы Cu-Pd. При определенных условиях обработки в сплавах, содержащих 30—53 ат.% меди, происходит трансформация ГЦК решетки неупорядоченного твердого раствора (α -фаза) в ОЦК решетку типа CsCl (β -фаза), обладающую аномально высокой водородной проницаемостью [12]. Интересны и пленочные Ag, Pd-сплавы, со схожими структурно-химическими характеристиками и способностью к $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращению в твердом состоянии при соответствующих условиях, хотя максимум водородной проницаемости в них достигается при более высоком, около 75 ат.% содержании палладия [13].

Роль химического состава в кинетике процесса наводороживания сплавов Cu-Pd и Ag-Pd удобнее изучать не на пленочных, а на компактных образцах, режим термообработки которых изначально

обеспечивает сохранение структуры твердого α -раствора во всем интервале концентраций.

Среди экспериментальных методов изучения водородопроницаемости металлических систем важное место занимают нестационарные электрохимические, прежде всего варианты потенциостатической хроноамперометрии, обладающей высокой чувствительностью, простотой аппаратной реализации и хорошо разработанной теоретической базой. Особенностью хроноамперометрического метода изучения наводороживания является сочетание, причем в одном эксперименте, стадий электрохимической генерации H и его инжекции в металл, а также легко реализуемая при смене катодной поляризации на анодную возможность изучения кинетики обратного процесса экстракции атомарного водорода.

Двухимпульсные методы катодно-анодной хроноамперо-, а также хронокулонометрии обычно ориентированы на получение собственно диффузионных характеристик по атомарному водороду с учетом (или без учета) структурных ловушечных эффектов [14—18]. Меньше внимания уделено установлению кинетических параметров самой обратимой фазограничной реакции инжекции/эмиссии водорода [19], которая зачастую, причем без особых оснований, рассматривается как квазиравновесная.

Механизм и кинетические особенности собственно катодной реакции выделения водорода

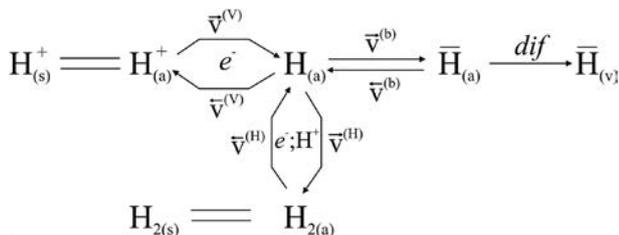
(РВВ) при изучении наводороживания металла также, как правило, не детализируют; то же относится к реакции ионизации атомарного водорода. Тем не менее, на этапе построения достаточно общей теоретической модели ступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии такие данные уже востребованы, применительно к палладию и его сплавам с медью и серебром они представлены в [20—22].

Задача данной работы: определение характера концентрационной зависимости констант скоростей процессов катодной инъекции и анодной экстракции атомарного водорода, а также характеристик его твердофазной диффузии в компактных металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах с $X_{Pd} \geq 30$ ат. %, сочетанием методов вольтамперометрии и ступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии с привлечением полученных ранее данных о заполнении поверхности электродов атомарным водородом.

Первая часть посвящается моделированию процесса наводороживания гомогенных бинарных сплавов в условиях потенциостатического контроля, а вторая — его экспериментальному изучению.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, АНАЛИЗ РЕШЕНИЯ

Примем, следуя [20—22], что на меди, серебре и палладию, а также бинарных сплавах систем Cu-Pd и Ag-Pd в кислой водной среде РВВ протекает по маршруту Фольмера-Гейровского, а диффузионные затруднения по доставке H_3O^+ (далее H^+) к поверхности электрода, как и отвод H_2 в объем раствора отсутствуют. Полагали, что генерируемый в стадии Фольмера атомарный водород адсорбируется как в надповерхностной, так и подповерхностной формах [23, 24], обозначаемый далее как H_a и \bar{H}_a . Возможность реализации параллельного процесса $H^+ \rightarrow \bar{H}$ [25] не рассматривали, специфику зарядового состояния абсорбированного водорода \bar{H} при феноменологичном описании диффузионного процесса не учитывали. Пренебрегая также, в первом приближении, необратимой сорбцией \bar{H} в ловушках различного типа, представим РВВ следующей схемой:



Нижние индексы — (v), (s) и (a) отражают состояние соответствующей частицы в объеме фазы, приповерхностном слое и непосредственно на поверхности, тогда как верхние характеризуют скорости стадий Фольмера (V), Гейровского (H) и фазограничной реакции (b). Адсорбционно-десорбционные стадии с участием H^+ и H_2 полагали квазиравновесными.

Исходная система уравнений материального баланса такова:

$$\frac{d\Gamma_{H^+}}{dt} = v^{(V)}(t; \eta) + v^{(H)}(t; \eta), \quad (1)$$

$$\frac{d\Gamma_H}{dt} = -v^{(V)}(t; \eta) + v^{(H)}(t; \eta) - v^{(b)}(t; \eta), \quad (2)$$

$$\frac{d\Gamma_{\bar{H}}}{dt} = v^{(b)}(t; \eta) - j_{\bar{H}}(x; t)|_{x=0}, \quad (3)$$

$$\frac{d\Gamma_{H_2}}{dt} = -2v^{(H)}(t; \eta). \quad (4)$$

Здесь Γ_{H^+} , Γ_H и Γ_{H_2} — избытки соответствующих адсорбатов на границе раздела фаз со стороны раствора, а $\Gamma_{\bar{H}}$ — то же, но со стороны металла; $j_{\bar{H}} = D \partial c_{\bar{H}}(x; t) / \partial x$ — плотность диффузионного потока, D — коэффициент диффузии \bar{H} . Поскольку в условиях РВВ межфазная граница является открытой физико-химической системой, то $d/dt [\sum \Gamma_i] = -j_{\bar{H}}$. При записи (1) — (4) учтено, что $v^{(b)} = \bar{v}^{(b)} - \bar{v}^{(b)}$, $v^{(V)} = \bar{v}^{(V)} - \bar{v}^{(V)}$ и $v^{(H)} = \bar{v}^{(H)} - \bar{v}^{(H)}$, ибо лишь в этом случае при катодном перенапряжении $\eta < 0$ значения $v^{(V)}$ и $v^{(H)}$, в соответствии с рекомендациями IUPAC, также отрицательны.

Влияние η на парциальные скорости обеих электрохимических стадий реализуется не только через их формальные константы скоростей, но и степень заполнения поверхности $\Theta_H(t; \eta)$ атомарным водородом; применительно к $\bar{v}^{(b)}$ данный фактор является определяющим.

Введем плотность фарадеевского катодного тока РВВ соотношением $i_F(t; \eta_c) = F d\Gamma_{H^+}/dt$. Примем, что практически сразу после начала катодной поляризации поверхностные концентрации H и \bar{H} стабилизируются¹, вследствие чего зависимость Θ_H (а значит и $v^{(V)}$, $v^{(H)}$, $v^{(b)}$) от времени, обусловленная кинетикой адсорбционно/десорбционной стадии, исчезает. Тем не менее, экспериментально измеряемый катодный ток i_c , в данном случае совпадающий с фарадеевским, меняется во времени,

¹ Условия применимости этого допущения обсуждаются далее.

отражая особенности диффузионной кинетики сорбционного накопления водорода в металле:

$$i_c(t; \eta_c) = F [2v^{(H)}(\eta_c) - j_{\bar{H}}(x;t)|_{x=0}]. \quad (5)$$

Схожий вид выражение для катодного тока РВВ имеет и в случае реализации маршрута Фольмера-Тафеля, однако теперь первое слагаемое следует заменить на $2Fv^{(T)}$, где $v^{(T)}$ — скорость стадии рекомбинации.

Детальный механизм РВВ аргіогі зачастую не известен, а на разных участках твердого электрода, кроме того, могут быть одновременно реализованы оба основных маршрута. Поэтому удобнее оперировать с катодной хроноамперограммой в форме:

$$i_c(t; \eta_c) = i_c^\infty(\eta_c) - F j_{\bar{H}}(x;t)|_{x=0}, \quad (6)$$

учитывая, что при $t \rightarrow \infty$ диффузионный поток $j_{\bar{H}}(x;t)|_{x=0} \rightarrow 0$.

Аналогичный вид имеет хроноамперограмма при анодной экстракции водорода из металла:

$$i_a(t; \eta_a) = i_a^\infty(\eta_a) + F j_{\bar{H}}(x;t)|_{x=0}. \quad (7)$$

Следует лишь учитывать, что при $\eta_a > 0$ значение $i_a^\infty(\eta_a)$ определяется не только кинетикой стадии $H \rightarrow H^+$, но и побочными процессами активного растворения металла и (или) оксидообразования, если они термодинамически не запрещены.

Катодная инжекция атомарного водорода. Исходным при поиске концентрационного поля в ходе потенциостатической инжекции H в полубесконечный металлический образец ($0 \leq x \leq \infty$) является уравнение:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x^2} \quad (0 \leq t \leq t_c) \quad (8)$$

с начальным условием:

$$c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{t=0} = c_{\bar{H}}(0). \quad (9)$$

Величина $c_{\bar{H}}(0)$ определяется режимом подготовки образца: термической дегазацией или длительной анодной предполяризацией можно добиться, чтобы $c_{\bar{H}}(0) \rightarrow 0$. Поскольку в данной работе такая подготовка не проводится, то в качестве $c_{\bar{H}}(0)$ далее использовано значение $c_{\bar{H}}^c$, представляющее равновесную концентрацию атомарного водорода в металле или сплаве.

В массивном образце, линейный размер которого $L \gg (2Dt)^{1/2}$, первое граничное условие принимает вид:

$$c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x \rightarrow \infty} = c_{\bar{H}}^c. \quad (10)$$

Кинетика брутто-процесса сорбции водорода, сочетающего стадии фазограничного проникновения и диффузионного перераспределения по металлу, изначально не известна. Поэтому в качестве второго, более общего граничного условия диффузионной задачи при $x = 0$ используем уравнение (3). Представим его, с учетом стационарного приближения по $\Gamma_{\bar{H}}$, в виде:

$$\bar{k}^{(b)} \Gamma_H(\eta_c) - \bar{k}^{(b)} \Gamma_{\bar{H}} = j_{\bar{H}}(x;t)|_{x=0}, \quad (11)$$

при этом размерность истинных констант скоростей $\bar{k}^{(b)}$ и $\bar{k}^{(b)} - c^{-1}$. Однако $\Gamma_H(\eta_c) = \Gamma \Theta_H(\eta_c)$, где Γ — плотность адсорбционных центров, а для стадии твердофазной адсорбции $\bar{H}_{(s)} = \bar{H}_{(a)}$ с константой равновесия γ ($[\gamma] = \text{см}$), не отраженной на схеме РВВ, значение $\Gamma_{\bar{H}} = \gamma c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x=0}$. В итоге (11) принимает более употребимую форму [19]:

$$\begin{aligned} \bar{k} \Theta_H(\eta_c) - \bar{k} c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x=0} = \\ = D \frac{\partial c_{\bar{H}}^c(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\bar{k} = \bar{k}^{(b)} \Gamma$, а $\bar{k} = \gamma \bar{k}^{(b)}$; размерности этих эффективных констант скоростей — моль/см²·с и см/с соответственно.

Экспериментально могут быть определены лишь \bar{k} и \bar{k} , а значит найдено значение эффективной константы равновесия брутто-процесса сорбции $K = \bar{k} / \bar{k}$ ($[K] = \text{моль/см}^3$). Для оценки же истинной безразмерной константы равновесия $K^{(b)} = \bar{k}^{(b)} / \bar{k}^{(b)} = \gamma K / \Gamma$ фазограничной реакции $H_{(a)} \rightleftharpoons \bar{H}_{(a)}$, отражающей баланс двух основных форм адсорбированного, необходимо не только знать Γ , но и найти γ , что крайне сложно.

Решение (8) с учетом (9), (10) и (12), полученное методом преобразований Лапласа, имеет вид²:

$$\begin{aligned} c_{\bar{H}}^c(x;t) = c_{\bar{H}}^c + \\ + \left[K \Theta_H(\eta_c) - c_{\bar{H}}^c \right] \left[\text{erfc} \frac{x}{2D^{1/2}t^{1/2}} - \right. \\ \left. - e^{-\frac{\bar{k}_x}{D}} e^{-\frac{\bar{k}^2 t}{D}} \cdot \text{erfc} \left(\frac{\bar{k} t^{1/2}}{D^{1/2}} + \frac{x}{2D^{1/2}t^{1/2}} \right) \right], \end{aligned} \quad (13)$$

причем η_c параметрически определяет вид концентрационного поля \bar{H} . Если $\eta_c \neq 0$ и $t \rightarrow \infty$, то $c_{\bar{H}}^c(x;t)|_{x=0}$ переходит в $c_{\bar{H}}^c(\eta_c) = K \Theta_H(\eta_c)$, пред-

² Применительно к случаю, когда $\Theta_H(\eta_c) = 0$, решение приведено и в [26].

ставляя стационарную приповерхностную концентрацию атомарного водорода в металле; при $\eta = 0$ в любой точке образца $c_{\bar{H}}^e = K \Theta_{\bar{H}}^e$.

Используя (6) и привлекая (13), получим итоговое выражение, описывающее спад катодного тока при потенциостатической поляризации электрода:

$$i_c(t) = i_c^\infty + F\bar{k} \left(c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e \right) \times \exp\left(\frac{\bar{k}t}{D}\right) \operatorname{erfc} \frac{\bar{k}t^{1/2}}{D^{1/2}} \quad (14)$$

Твердофазно-диффузионная кинетика инъекции \bar{H} . При этом $(\bar{k}t^{1/2}/D^{1/2}) \gg 1$ и выражение (14) принимает вид:

$$i_c(t) = i_c^\infty + \frac{FK_D}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (15)$$

Комплексный параметр водородной проницаемости K_D (моль/см²с^{1/2}), в общем случае, зависит не только от перенапряжения РВВ и диффузионной подвижности \bar{H} , но и его приповерхностной концентрации в металле, задаваемой условиями адсорбционного накопления атомарного водорода и фазограничным равновесием между H и \bar{H} :

$$K_D(\eta_c) = D^{1/2} \left[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e \right] = D^{1/2} K \left[\Theta_{\bar{H}}(\eta_c) - \Theta_{\bar{H}}^e \right] \quad (16)$$

Вне зависимости от реализации маршрута РВВ — Гейровского или Тафеля [20, 22]:

$$\Theta_{\bar{H}}(\eta_c) - \Theta_{\bar{H}}^e = \frac{\Theta_{\bar{H}}^e (1 - \Theta_{\bar{H}}^e) (1 - e^{F\eta_c/RT})}{\Theta_{\bar{H}}^e + (1 - \Theta_{\bar{H}}^e) e^{F\eta_c/RT}} \quad (17)$$

и лишь при достаточно больших катодных перенапряжениях значения $\Theta_{\bar{H}}(\eta) \rightarrow 1$, а зависимость K_D от η_c исчезает. Из (16) следует, что рост исходного равновесного заполнения поверхности атомарным водородом снижает K_D , тормозя процесс диффузионного наводороживания металла за счет ускорения параллельно текущих процессов электрохимической десорбции или рекомбинации.

Определив независимым способом величину $(\Theta_{\bar{H}}(\eta_c) - \Theta_{\bar{H}}^e)$ и зная K_D , можно найти лишь сложный параметр $KD^{1/2}$, тогда как оценка K требует независимого определения D . Значение последнего позволяет также вычислить $c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e$, не проводя адсорбционных измерений.

Фазограничная кинетика инъекции \bar{H} . Теперь уже $(\bar{k}t^{1/2}/D^{1/2}) \ll 1$, а потому (14) принимает вид, удобный для графической линейризации:

$$i_c(t) = i_c(0) - [i_c(0) - i_c^\infty] \frac{2\bar{k}t^{1/2}}{\pi^{1/2}D^{1/2}}, \quad (18)$$

где

$$i_c(0) - i_c^\infty = F\bar{k} \left[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e \right] = F\bar{k} \left[\Theta_{\bar{H}}(\eta_c) - \Theta_{\bar{H}}^e \right] \quad (19)$$

Зная i_c^∞ и определив $i_c(0)$ экстраполяцией линейного участка на $i_c, t^{1/2}$ -зависимости на момент $t \rightarrow 0$, из ее наклона находим значение другого сложного параметра, а именно $\bar{k}/D^{1/2}$. Произведение обоих параметров позволяет получить \bar{k} , однако нахождение \bar{k} , а значит и K вновь предполагает наличие данных о коэффициенте диффузии \bar{H} . В любом случае одновременное определение всех трех кинетических параметров — \bar{k} , \bar{k} и D требует проведения комплекса хроноамперометрических, адсорбционных и концентрационных измерений, причем в строго идентичных условиях.

Анодная экстракция водорода. Схема реакции сохраняется неизменной, за исключением направления диффузионного переноса \bar{H} , но скорости большинства элементарных стадий теперь будут иными, ибо $\eta > 0$.

Исходным при поиске концентрационного поля является уравнение:

$$\frac{\partial c_{\bar{H}}^a(x;\tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c_{\bar{H}}^a(x;\tau)}{\partial x^2}, \quad (\tau > t_c) \quad (20)$$

при этом отсчет τ начинается с момента $\tau = 0$, а согласование с текущим временем t обеспечивается условием $\tau = t - t_c$. Соответственно начальные и граничные условия таковы:

$$c_{\bar{H}}^a(x;\tau)|_{\tau=0} = c_{\bar{H}}^e(x;t)|_{t=t_c} \quad (21)$$

$$c_{\bar{H}}^a(x;\tau)|_{x \rightarrow \infty} = c_{\bar{H}}^e \quad (22)$$

$$\bar{k}\Theta_{\bar{H}}(\eta_a) - \bar{k}c_{\bar{H}}^a(x;\tau)|_{x=0} = -D \frac{\partial c_{\bar{H}}^a(x;\tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (23)$$

Заметим, что смысл эффективных констант скоростей \bar{k} и \bar{k} сохраняется тем же, что и ранее, но значение $\Theta_{\bar{H}}(\eta_a)$ задается режимом анодной поляризации.

Выражение для $c_{\bar{H}}^a(x;\tau)$ может быть получено аналитически лишь после ряда допущений, в част-

ности физически вполне реального $\Theta_{\bar{H}}(\eta_a) \approx 0$, что существенно упрощает вид (23). В итоге

$$c_{\bar{H}}^a(x; \tau) = c_{\bar{H}}^e + (c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e) \operatorname{erfc} \frac{x}{2D^{1/2}t^{1/2}} - \left[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) + \frac{c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e}{\bar{k}\pi^{1/2}t^{1/2}} \right] \times \left[\operatorname{erfc} \frac{x}{2D^{1/2}t^{1/2}} - e^{-\frac{\bar{k}x}{D}} e^{-\frac{\bar{k}^2\tau}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{\bar{k}\tau^{1/2}}{D^{1/2}} + \frac{x}{2D^{1/2}\tau^{1/2}} \right) \right]. \quad (24)$$

Сочетая (7) и (24), получим после ряда преобразований:

$$i_a(\tau) = i_a^\infty - \frac{F[c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e] D^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \times \left(1 - \frac{\bar{k}\pi^{1/2}t^{1/2}}{D^{1/2}} \right) e^{-\frac{\bar{k}^2\tau}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{\bar{k}\tau}{D^{1/2}} \right), \quad (25)$$

при этом i_a^∞ зависит от η_a , тогда как $i_a(\tau)$ еще и от η_c .

Твердофазно-диффузионная кинетика экстракции \bar{H} . При малых D и значительных \bar{k} и τ выполняются условия $\bar{k}\tau^{1/2}/D^{1/2} \gg 1$ и $\bar{k}t^{1/2}/D^{1/2} \gg 1$, а потому (25) заметно упрощается, принимая вид [20, 21]:

$$i_a(\tau) = i_a^\infty - \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right). \quad (26)$$

Параметр K_D по-прежнему определяется выражением (16). Заметим, что он может быть найден как из наклона линейного участка зависимости i_a от $[(t - t_c)^{-1/2} - t^{-1/2}]$, снятой в экспериментах с фиксированным значением t_c , так и обработкой анодной хронокулонограммы:

$$q_a(t) = \int_{t_c}^t i_a(\tau) d\tau = i_a^\infty (t - t_c) + \frac{2FK_D}{\pi^{1/2}} \left[(t - t_c)^{1/2} + t_c^{1/2} - t^{1/2} \right], \quad (27)$$

оба подхода эквивалентны. Иную возможность открывает использование (27) при выполнении условия $t \gg t_c$, когда:

$$q_a(t) \approx i_a^\infty t + \frac{2FK_D}{\pi^{1/2}} t_c^{1/2}. \quad (28)$$

Теперь значение K_D может быть определено из наклона $q_a, t_c^{1/2}$ -зависимости, полученной в опытах с разной продолжительностью катодной поляризации, но при одном и том же достаточно большом значении t .

Фазограничная кинетика экстракции \bar{H} . При малых \bar{k} и τ , но значительном D , когда $\bar{k}\tau^{1/2}/D^{1/2} \ll 1$; $\bar{k}t^{1/2}/D^{1/2} \ll 1$ и, тем более, $\bar{k}\tau^{1/2}t^{1/2}/D \ll 1$, выражение (25) также упрощается:

$$i_a(\tau) = i_a(0) - [i_a(0) - i_a^\infty] \frac{2}{\pi} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2}, \quad (29)$$

при этом параметр $(i_a(0) - i_a^\infty)$ также определяется уравнением (19), т. е. совпадает, конечно, по модулю, с $(i_c(0) - i_c^\infty)$. Последнее и не удивительно, поскольку при постановке задачи предполагалось отсутствие осложнений, обусловленных побочно текущим процессом анодного растворения металла, а также не учитывалась возможность необратимой сорбции \bar{H} ловушками разных типов на этапе наводороживания. При выполнении этих условий линейаризация опытных данных, характеризующая начальный период экстракции атомарного водорода в координатах (29), лишь указывает на реализацию режима фазограничной кинетики экстракции, но не дает дополнительной информации о значениях \bar{k} и \bar{k} .

Учет необратимой сорбции \bar{H} : качественный подход. Общее решение соответствующей задачи чрезвычайно громоздко [14, 15, 18], к тому же требует знания природы и формы ловушек атомарного водорода, характера их пространственно-временного распределения по объему металла, в большинстве случаев неизвестно, а также определенных допущений о кинетике самого процесса захвата \bar{H} ловушками. В данной работе использован сугубо качественный подход, базирующийся на достаточно очевидном соотношении [14]:

$$q^{\text{trap}}(t; t_c) = q_c^{\text{sorb}}(t_c) - q_a^{\text{desorb}}(t; t_c). \quad (30)$$

Здесь $q^{\text{trap}}(t; t_c)$ — заряд, отвечающий необратимо сорбированному водороду ловушками разных типов на этапах инжекции и экстракции, отнесенный к единице поверхности образца.

Экспериментально могут быть найдены лишь полные заряды, отвечающие обратимо сорбированному, а затем десорбированному водороду:

$$q_c(t_c) = \int_0^{t_c} i_c(\tau) d\tau = q_c^{\text{el}}(t_c) + q_c^{\text{sorb}}(t_c) \quad (31)$$

$$q_a(t; t_c) = \int_{t_c}^t i_a(\tau) d\tau = q_a^{\text{el}}(t; t_c) + q_a^{\text{desorb}}(t; t_c), \quad (32)$$

где q^{el} — заряды, протекающие в ходе соответствующих электрохимических процессов. Используя выражения (14) и (25) для плотностей катодного и анодного тока, полученные без учета существования ловушек водорода, в первом приближении

можно считать, что $q_c^{el}(t_c) = i_c^\infty \cdot t_c$, $q_a^{el}(t; t_c) = i_a^\infty \times (t - t_c)$, а значит (30) принимает вид:

$$q^{trap}(t; t_c) = [q_c(t_c) - i_c^\infty \cdot t_c] - [q_a(t; t_c) - i_a^\infty (t - t_c)]. \quad (33)$$

Важно, что заряды q_c и q_a непосредственно находятся интегрированием опытных i_c , t - и i_a , t -кривых, а параметры i_c^∞ и i_a^∞ определяются по (15) и (26) в экспериментах, проведенных в режиме твердофазно-диффузионной кинетики процессов инъекции водорода.

Отметим, в заключение, что проведенный выше анализ возможностей метода ступенчатой хроноамперометрии применительно к процессу наводороживания изначально предполагает отсутствие осложнений, обусловленных гидридообразованием. Последнее должно быть учтено при постановке соответствующих экспериментов и выборе режима катодной поляризации металла или сплава.

Исследование поддержано Минобрнауки России в рамках госзадания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 гг, проект № 675.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishimura K. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 251. № 1. P. 117.
2. Копылова Н. С., Петрий О. А., Ефимов Ю. В. и др. // Электрохимия. 1989. Т. 24. Вып. 3. С. 369.
3. Oniciu L., Schmidt E., Soó A., et al. // Stud. Univ. Babeş-Bolyai. Ser. chem. 1973. V. 18. № 1. P. 75.
4. Козадеров О. А., Дорохов А. В., Введенский А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 189.
5. Козадеров О. А., Дорохов А. В., Введенский А. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 346.
6. Mallá T., Petró J., Polyánsky E. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1976. V. 90. № 4. P. 333.
7. Polcaro A. M., Ricci P. F., Viola A. // Ann. Chim. (Ital.). 1976. V. 66. № 11—12. P. 711.
8. Введенский А. В. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 11. С. 23.
9. Иевлев В. М., Рошан Н. Р., Белоногов Е. К. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 422.
10. Иевлев В. М., Максименко А. А., Белоногов Е. К. и др. // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 216.
11. Кардаш Н. Б., Батраков В. В. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 1. С. 64.
12. Водород в металлах / [под ред. А. И. Алефельд, И. Фелькль]. Т. 2. М.: 1981. С. 275.
13. Бурханов Г. С., Горина Н. Б., Кольчугина Н. Б. // Росс. Химический журнал. 2006. Т. L. № 4. С. 36.
14. McKibben R., Sharp R. M., Harrington D. A., et al. // Acta metal. 1987. V. 35. № 1. P. 253.
15. Pound B. G., Wright G. A., Sharp R. M. // Acta metal. 1987. V. 35. № 1. P. 263.
16. Salvarezza R. C., Montemayor M. C., Fatas E. // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 313. P. 291.
17. Bockris J. O'M., Genshaw M. A., Fullenwider M. // J. Electrochem. Acta. 1970. V. 15. P. 47.
18. Gabrielli C., Grand P. P., Lasia A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 11. P. A1925.
19. Крапивный Н. Г. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 5. С. 672.
20. Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 3. С. 288.
21. Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 337.
22. Введенский А. В. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 20.
23. Хориути Д., Тойя Т. Хемосорбция водорода. В кн. Поверхностные свойства твердых тел / [под ред. Грина М.] М.: Мир, 1972. С. 11.
24. Тойя Т., Ито Т., Иши Ш. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703.
25. Багоцкая И. А. // ЖФХ. 1962. Т. 36. № 12. С. 2667.
26. Полянин А. Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 576 с.

Морозова Наталья Борисовна — к. х. н., ассистент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел. (473) 2208538, e-mail: mnb@chem.vsu.ru.

Введенский Александр Викторович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru.

Береди́на Ирина Петровна — магистрант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел. (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Morozova Natalia B. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; (473) 2208538, e-mail: mnb@chem.vsu.ru.

Vvedenskii Alexander V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; тел.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru.

Beredina Irina P. — graduate student, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru.

КАТОДНАЯ ИНЖЕКЦИЯ, АНОДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ Cu, Pd- и Ag, Pd-СПЛАВАХ. II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

© 2014 Н. Б. Морозова, А. В. Введенский, И. П. Береди́на

ФГБОУ Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2014 г.

Аннотация. Методами линейной вольтамперометрии, ступенчатой потенциостатической хроноамперометрии и хронопотенциометрии отключения постоянного тока исследованы процессы катодной инъекции и анодной экстракции атомарного водорода, а также твердофазная диффузия в компактных металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах ($X_{Pd} \geq 30$ ат. %) в водных растворах 0.1 М H_2SO_4 . Получены основные кинетические характеристики процессов наводороживания изученных сплавных систем. Установлено слабое влияние природы электроотрицательного компонента на характеристики инъекции и экстракции атомарного водорода.

Ключевые слова: ступенчатая хроноамперометрия, катодная инъекция, анодная экстракция, массоперенос, атомарный водород, сплавы палладия.

ВВЕДЕНИЕ

В первой части работы [1] даны теоретические основы метода получения кинетических характеристик стадий инъекции, экстракции и диффузии атомарного водорода путем сочетания данных ступенчатой потенциостатической катодно/анодной хроноамперометрии и определения степени заполнения поверхности; сформулированы основные ограничения используемого подхода. В данной статье представлены результаты экспериментального изучения кинетики отдельных стадий процесса наводороживания палладия и его гомогенных бинарных металлургических сплавов с медью и серебром ($X_{Pd} \geq 30$ ат. %) в водной сернокислой среде при 298 К; обсуждается концентрационная зависимость найденных параметров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы, растворы, аппаратура. Сплавы Cu-Pd и Ag-Pd готовили прямым сплавлением в вакуумированной, а затем заполненной аргоном ($P = 1.2$ атм) индукционной вольфрамовой печи. Тигли из BeO с навесками, содержащими палладия более 50 ат. % Pd, нагревали до 1893 К, с меньшим содержанием — до 1723 К. Расплав охлаждали в течение 40 мин до 1473 и 1373 К соответственно, после чего слитки закалывали в воду для получения структуры α -твердого раствора замещения. Хими-

ческий состав сплавов контролировали рентгенофлуоресцентным спектрометром СПАРК; фазовый — металлографически (МИМ-2М).

При изготовлении электродов слитки механически разрезали и шлифовали, и полученные плоские образцы армировали в оправку из эпоксидной смолы. Подготовка поверхности образцов к эксперименту включала зачистку, полировку на замше с водной суспензией MgO , обезжиривание этанолом и промывку дистиллированной водой.

Исследования вели в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными шлифом катодным и анодным отсеками. В качестве рабочего использован 0.1 М раствор H_2SO_4 (ос. ч.), приготовленный на бидистилляте и деаэрированный х. ч. аргоном. Вспомогательный электрод — Pt(Pt); медносульфатный электрод сравнения подводился к поверхности рабочего электрода через капилляр Луггина и шлиф. Все потенциалы приведены относительно ст. в. э., а токи отнесены к единице истинной поверхности каждого образца; факторы шероховатости предварительно определяли по [2]. Нестационарные электрохимические измерения вели при помощи потенциостатического комплекса ИРС-Сотраст с компьютерным управлением.

Вольтамперометрия. i , $E(t)$ -зависимости прямого и обратного хода получали при постоянной скорости сканирования v , начиная от бестокового

потенциала $E(0)$; типичные для $v = 5$ мВ/с представлены на рис. 1. Экспериментально установлено, что достижение катодного предела сканирования $E_c = -0.08$ В отвечает началу интенсивного выделения водорода на всех электродных системах. Анодный предел сканирования E_a последовательно понижали от 0.7 В — у Pd и до 0.3 В — для сплавов с $X_{Pd} = 30$ ат. % и менее, исходя из условий, чтобы процесс экстракции атомарного водорода был завершен, но оксидообразования компонентов сплавов не происходило по термодинамическим соображениям.

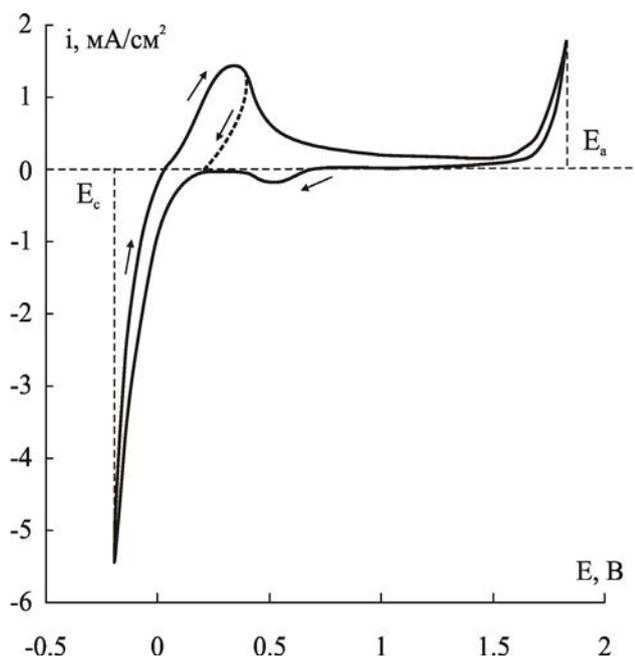


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Pd, полученные в 0.1M H_2SO_4 при разных значениях E_a — анодного предела сканирования

Основной массив вольтамперометрических измерений проведен в многоцикловом варианте без промежуточной перезачистки электрода. Он отличается тем, что после достижения E_a потенциал резко переключали на значение E_c , при котором в течение времени t_c проводили наводороживание образца, после чего вновь снималась анодная ветвь i , $E(t)$ -зависимости. На сплавах с $X_{Pd} \leq 30$ ат. % значение t_c составляло 1—100 с, тогда как период катодной поляризации меди и серебра, а также сплавов на их основе был увеличен до часа и более. В этих экспериментах значение v оставалось неизменным от опыта к опыту. В иной серии опытов уже значение t_c было неизменным, а скорость сканирования последовательно увеличивали от цикла к циклу.

Хроноамперометрия. Для нахождения кинетических параметров процессов инжекции, эмиссии и транспорта атомарного водорода использован многоцикловый вариант метода ступенчатой потенциостатической хроноамперометрии.

Перед получением первой катодно-анодной i , t -кривой электрод подвергали предполяризации при потенциале $E_{pp} = 0.2 \div 0.4$ В в течение $t_{pp} = 500$ с. Для каждого электрода значение E_{pp} подбирали опытным путем, исходя из условия, чтобы протекающий в ходе предполяризации катодный ток не превышал 2—4 мкА и, главным образом, определялся восстановлением следов оксидов. Как правило, значение E_{pp} было несколько отрицательнее $E(0)$.

Переключали потенциал электрода на более отрицательное значение E_c , при котором в течение контролируемого времени t_c происходит выделение водорода, сопровождаемое наводороживанием образца, после чего сразу же задавали анодный потенциал E_p^a , отвечающий пику на анодной ветви i - $E(t)$ кривой данного электрода. Полагали, что перезарядка двойного электрического слоя (ДЭС) завершается достаточно быстро, а потому наблюдаемый в течение не менее 500 с спад анодного тока i_a главным образом обусловлен фарадеевским процессом ионизации атомарного водорода.

По завершении первого цикла катодно-анодной поляризации, когда i_a достигает исчезающе малых, обычно фоновых значений, опыт несколько раз повторяли, не извлекая электрод из раствора и не проводя его промежуточной перезачистки, а лишь последовательно, от цикла к циклу, с шагом одна секунда, увеличивая период наводороживания t_c — от 1 до 10 с. Каждому последующему циклу также предшествовал этап предполяризационной очистки поверхности металла (значения E_{pp} и t_{pp} сохраняли при этом неизменными), учитывая возможность сугубо химического окисления Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавов непосредственно следами растворенного кислорода¹.

В ходе обработки результатов принимали во внимание, что в корректно поставленном многоцикловом катодно/анодном эксперименте с полной экстракцией обратимо сорбированного водорода каждая последующая кривая $i_c(t)$ должна быть продолжением предыдущей; соответствующие примеры даны на рис. 2. Этот критерий постоянно

¹ Особенности процесса химического окисления меди и серебра при их катодной поляризации в водной среде детально изложены в [3—6].

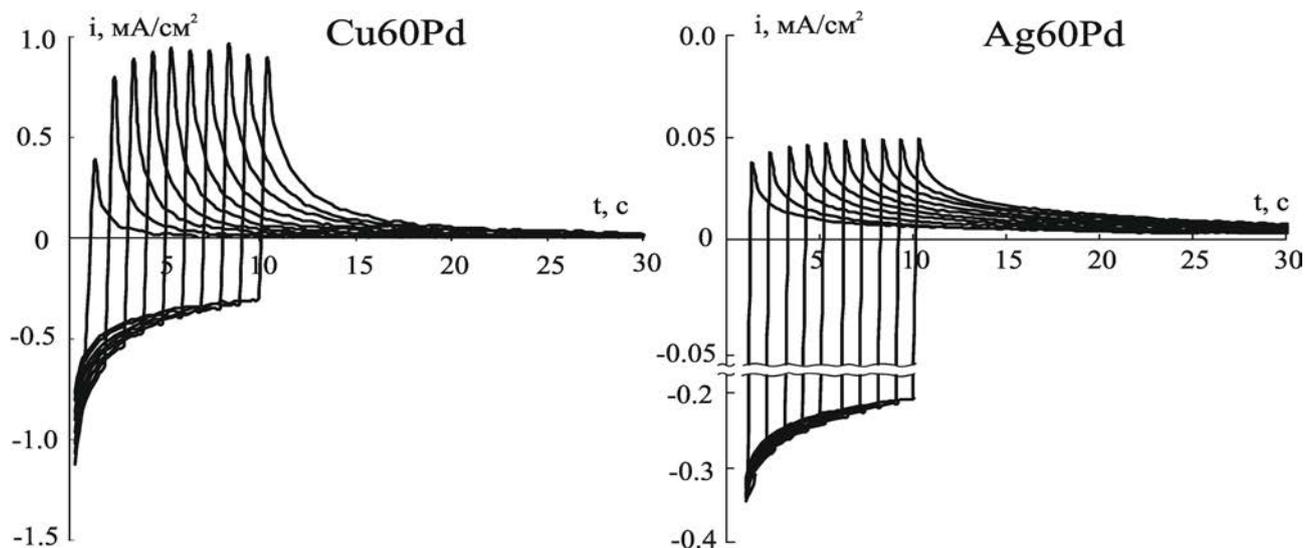


Рис. 2. Типичные многоцикловые хроноамперограммы процессов катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода при $E_c = -0.08$ В и разной продолжительности процесса наводороживания; межимпульсные интервалы предполяризации очистки здесь не отражены

использовался в работе при ранжировании опытных данных для всех изученных металлических систем.

Хронопотенциометрия отключения тока. В данных экспериментах, выполненных на Cu-, Ag- и Pd-электродах, фиксировали спад во времени потенциала $E_c(t)$ после прекращения гальваностатической катодной поляризации током i_c . Как правило, использовали 2—3 разных значения i_c , что обеспечивало более широкий диапазон изменения потенциала.

Графическим дифференцированием зависимости $E_c(t)$ определяли полную дифференциальную емкость электрода в функции катодного перенапряжения η_c :

$$C(\eta_c) = C_{dl}(\eta_c) + C_H(\eta_c) = \frac{i_c}{d\eta_c/dt}, \quad (1)$$

причем $C > 0$, поскольку как i_c , так и $d\eta_c/dt = dE_c/dt$ отрицательны. Значения емкости двойного электрического слоя $C_{dl}(0)$ на обесточенных электродах находили в переменноточковых измерениях с мостом Р-5021 на частоте 320 Гц при амплитуде сигнала ≤ 3 мВ. Полагали, что вдали от точки нулевого заряда зависимость C_{dl} от потенциала является достаточно слабой. Поэтому в первом приближении $C_{dl}(\eta_c) \leftrightarrow C_{dl}(0)$, что позволяет определить псевдоемкость адсорбции H, определяемую изменением степени заполнения поверхности с потенциалом, из соотношения:

$$C_H(\eta_c) \approx \frac{i_c}{d\eta_c/dt} - C_{dl}(0). \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Вольтамперометрия процесса экстракции. Характерный пик тока, наблюдаемый на анодной ветви вольтамперограммы палладия (рис. 1), присутствует и на зависимостях $i-E(t)$ для Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавов, хотя при переходе к сплавам амплитуда тока в пике i_a^p заметно снижается, а потенциал пика E_a^p облагораживается.

По мере увеличения t_c (при $v = \text{const}$) амплитуда пикового значения тока последовательно увеличивается (рис. 3), но это характерно лишь для Pd и сплавов, где содержание палладия значительно. Наводороживание Cu и Ag, а также сплавов с $X_{Pd} \leq 15$ ат. % практически не происходит, либо эффект существенно ниже предела чувствительности вольтамперного метода и может быть выявлен лишь в радиохимических измерениях [7, 8].

В случае, когда значение t_c фиксировано (рис. 4), увеличение скорости сканирования потенциала также приводит к последовательному возрастанию i_a^p . При этом, однако, потенциал анодного пика ионизации водорода E_a^p облагораживается, причем вне зависимости от наличия второго компонента в сплаве и его природы — Cu или Ag.

Рост тока ионизации водорода с анодным потенциалом при $E < E_a^p$ может быть обусловлен только кинетикой электрохимической стадии, тогда как его последующее резкое снижение, несомненно, связано с затруднением диффузионного подвода H к поверхности электрода из объема образца. Последнее непосредственно следует из

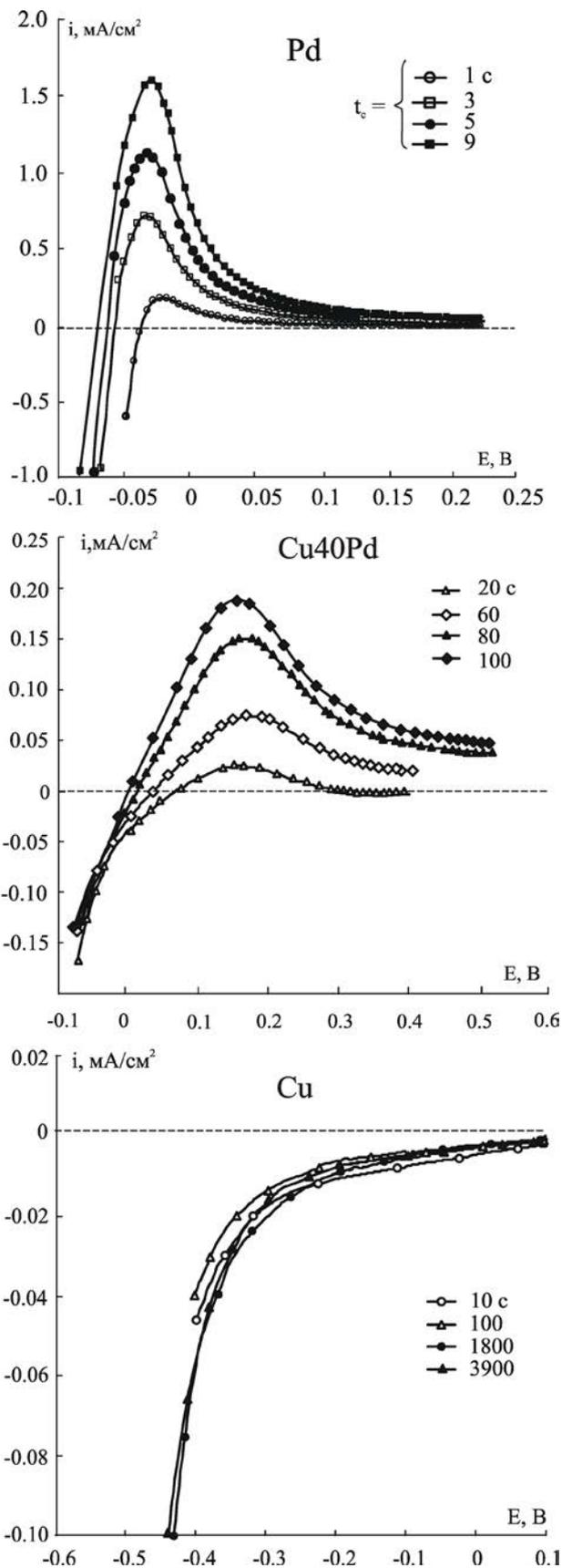


Рис. 3. Анодные ветви многоцикловых $i, E(t)$ -зависимостей, полученных в $0.1M H_2SO_4$ при $v = 5$ мВ/с

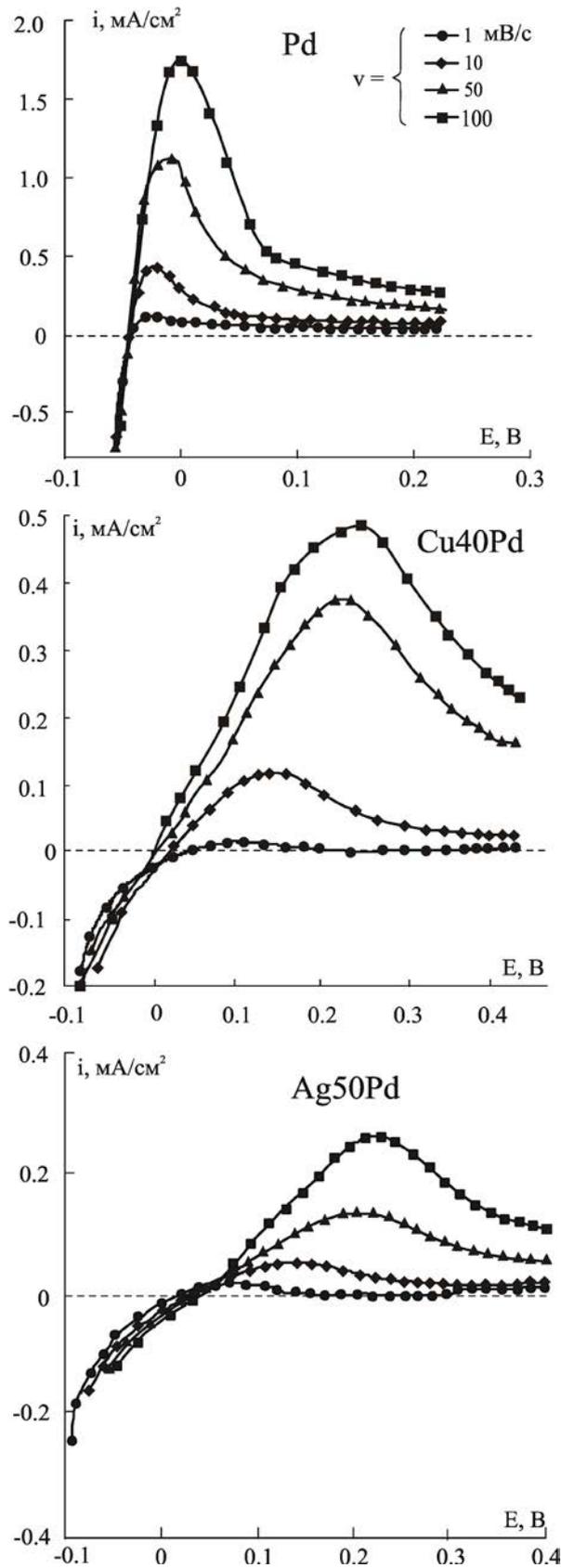


Рис. 4. Влияние скорости сканирования потенциала на ток ионизации водорода из образцов, предварительно наводороженных при $E_c = -0.08$ В в течение $t_c = 3$ с

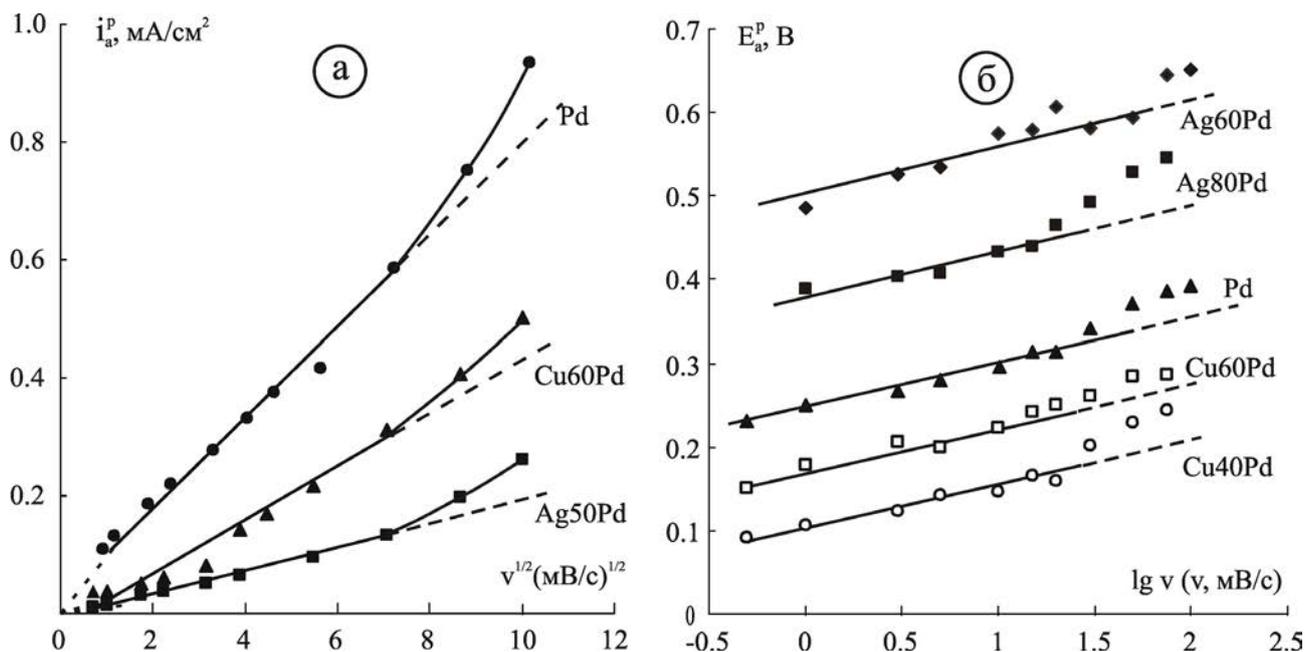


Рис. 5. Влияние скорости сканирования потенциала на амплитуду (а) и потенциал (б) анодного пика ионизации атомарного водорода после предварительного наводороживания образцов при $E_c = -0.08$ В и $t_c = 3$ с

линейности зависимостей i_a^p от $v^{1/2}$, экстраполирующихся в начало координат (рис. 5а), но лишь при $v \leq 50-60$ мВ/с.

Показательно, что примерно в том же интервале значений v потенциал пика E_a^p также линейно меняется с $\lg v$ (рис. 5б). Последнее указывает на определенную необратимость самой стадии ионизации $H \rightarrow H^+ + e^-$ при реализации в целом, твердофазно-диффузионной кинетики процесса экстракции атомарного водорода.

Из сопоставления теоретического значения параметра $dE_a^p/d\lg v = 2.3RT/2\beta nF$ [9, 10] с опытной величиной, равной 0.056—0.072 В, следует, что при $n = 1$ анодный коэффициент переноса заряда β находится в интервале 0.41—0.53, т. е. близок к 0.5, причем не только для палладия, но и его сплавов с медью и серебром.

Можно полагать, что рост v свыше 60 мВ/с переводит процесс анодной экстракции \bar{H} из палладия и его сплавов в режим смешанной твердофазно-электрохимической кинетики, соответственно линейность обеих критериальных зависимостей нарушается.

Возвращаясь к обсуждению рис. 3 и 4, введем в рассмотрение $\eta_a^p = E_a^p(v) - E(0; t_c)$, представляющее общее перенапряжение процесса экстракции атомарного водорода при потенциале, отвечающему максимуму на анодной вольтамперограмме. Несложно заметить, что в таких измерениях, выполненных с разной скоростью сканирования по-

тенциала v , но при $t_c = \text{const}$, значение бестокового потенциала $E(0; t_c)$, отвечающего условию $i = 0$, практически не изменяется, а рост η_a^p по мере увеличения v полностью обусловлен облагораживанием потенциала пика. Если же зависимости $i-E(t)$ сняты в условиях постоянства v , но продолжительность процесса наводороживания электрода возрастала от опыта к опыту, то пиковый потенциал не меняется. Теперь, однако, имеет место заметное разблагораживание бестокового потенциала из-за накопления атомарного водорода на поверхности электрода, что также приводит, в конечном итоге, к росту η_a^p .

Вне зависимости от причины, способствующей увеличению анодного перенапряжения — рост v или Θ_H , переход от Pd к его гомогенным сплавам сопровождается дополнительным торможением процесса экстракции водорода, что выражается в увеличении η_a^p и заметном падении пикового тока.

Хроноамперометрия процесса инжекции. При одном и том же катодном потенциале $E_c = -0.08$ В скорость реакции выделения водорода (РВВ) на сплавах существенно ниже, чем на палладии; общая продолжительность процесса наводороживания t_c не превышала 10 с. Уже спустя 3—4 с после начала поляризации катодные кривые спада тока надежно линеаризуются в координатах $i_c \cdot t^{-1/2}$ (рис. 6а), отвечающих нестационарной диффузии \bar{H} в объеме образца. Отрезок i_c^∞ , отсекаемый на

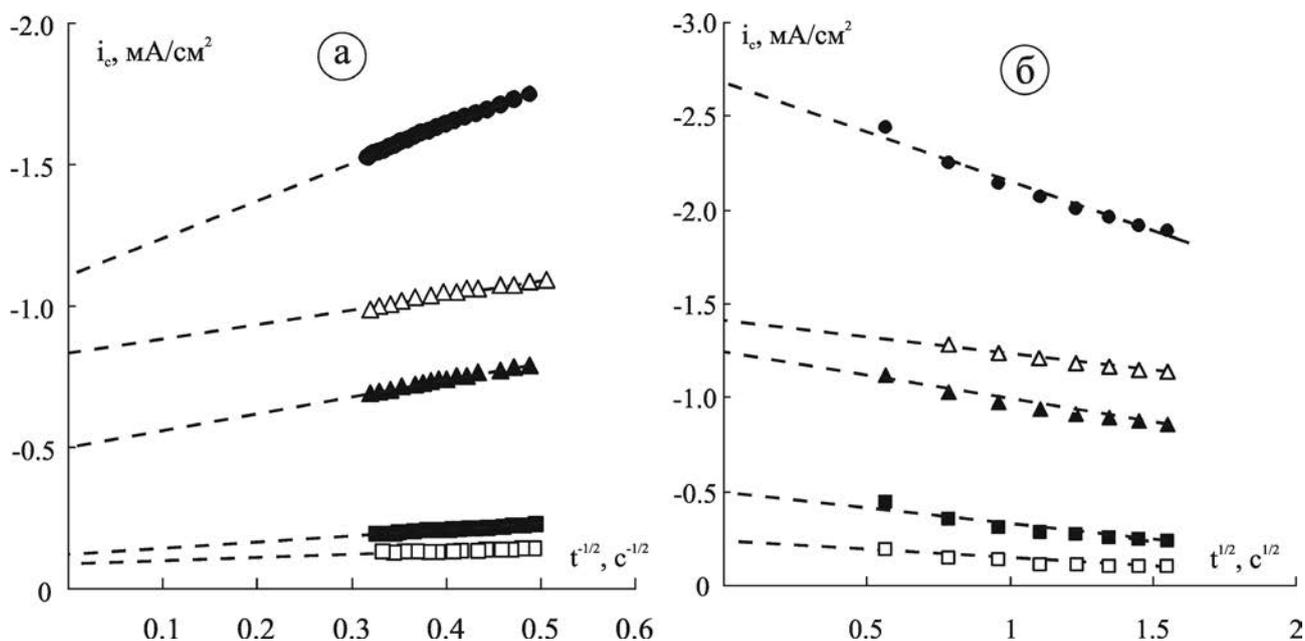


Рис. 6. Потенциостатические кривые спада катодного тока на Pd (●) и сплавах Cu80Pd (▲), Cu50Pd (■), Ag80Pd (△), Ag50Pd (□), линейаризованные в критериальных координатах для твердофазно-диффузионной (а) и фазограничной кинетики инъекции (б)

оси ординат, характеризует скорость процесса инъекции в стационарном режиме; по мере снижения X_{Pd} она закономерно падает (табл. 1).

Значения параметра K_D диффузионной водородопроницаемости образцов, полученные из на-

клона зависимости $i_c \cdot t^{-1/2}$, также представлены в табл. 1. Согласно [11], они могут быть выражены через разницу между поверхностной и объемной молярной концентрацией \bar{H} , либо определяются различием между текущим, при данном η_c , и равно-

Таблица 1. Параметры катодной реакции на Pd и его сплавах с Cu (числ.) и Ag (знам.) в 0.1M H_2SO_4 , а также данные о равновесном и текущем заполнении поверхности атомарным водородом, полученные при $E_c = -0.08$ В

X_{Pd} , ат.%	i_c^∞ , мА/см ²	$i_c(0)$, мА/см ²	$K_D \cdot 10^9$, моль/см ² ·с ^{1/2}	$\bar{k}/D^{1/2}$, с ^{-1/2}	Θ_H^e	$\Theta_H(\eta_c)$
100	0.98±0.30	2.04±0.49	20.6±7.6	0.38±0.15	0.33	0.92
80	0.30±0.10	0.91±0.50	9.64±3.90	0.33±0.03	0.28	0.90
	0.92±0.12	1.75±0.54	12.1±2.95	0.27±0.01	0.28	0.90
60	0.13±0.04	0.72±0.17	6.84±1.56	0.37±0.02	0.22	0.87
	0.20±0.06	0.37±0.08	2.45±0.60	0.32±0.02	0.23	0.87
50	0.10±0.02	0.44±0.08	2.96±0.53	0.43±0.03	0.19	0.85
	0.06±0.03	0.56±0.35	2.71±0.68	0.47±0.03	0.20	0.85
40	0.05±0.04	0.31±0.15	1.48±1.16	0.44±0.03	0.17	0.81
	0.03±0.02	0.25±0.14	1.59±0.40	0.49±0.04	0.18	0.82
30	0.06±0.02	0.38±0.08	2.69±0.55	0.49±0.02	0.14	0.76
	0.35±0.10	1.59±0.35	11.98±3.86	0.42±0.03	0.15	0.80

весным заполнением поверхности по атомарному водороду Н:

$$K_D(\eta_c) = D^{1/2} [c_H^s - c_H^c] = KD^{1/2} [\Theta_H(\eta_c) - \Theta_H^c]. \quad (3)$$

Здесь $K = \bar{k}/\bar{k}$ — эффективная константа фазового равновесия между Н и \bar{H} , D — коэффициент диффузии водорода в металле, а \bar{k} и \bar{k} — эффективные константы скоростей соответственно процессов инжекции и экстракции атомарного водорода.

Начальный участок кривой спада тока достаточно надежно линеаризуется в координатах $i_c \cdot t^{1/2}$, отвечающих режиму смешанной кинетики (рис. 6б). Его обработка с привлечением выражения (18) из [1] позволяет найти не только значение начального тока катодной реакции $i_c(0)$, не осложненного процессом инжекции Н в металл, но и определить комплексный параметр $\bar{k}/D^{1/2}$. Из данных табл. 1 видно, что как $i_c(0)$, так и i_c^∞ заметно снижаются по мере уменьшения содержания палладия в сплавах, что полностью согласуется с установленным ранее [11] снижением плотности тока обмена РВВ при переходе от Pd к сплавам Cu-Pd и Ag-Pd.

В серии отдельных экспериментов по спаду потенциала после прекращения гальваностатической катодной поляризации, с привлечением (2), найдена псевдоемкость адсорбции атомарного водорода на Cu-, Ag- и Pd-электродах (рис. 7). Численная обработка C_H, η_c -кривых по формулам [11]:

$$C_H(\eta_c) = \frac{q_H^{\text{mon}} F}{RT} \cdot \frac{\Theta_H^c}{1 - \Theta_H^c} \left\{ \begin{array}{l} \frac{e^{-F\eta_c/RT}}{\left(1 + \frac{\Theta_H^c}{1 - \Theta_H^c} \cdot e^{-F\eta_c/RT}\right)^2} \quad (\text{Pd}) \\ \frac{e^{F\eta_c/RT}}{\left(1 + \frac{\Theta_H^c}{1 - \Theta_H^c} \cdot e^{F\eta_c/RT}\right)^2} \quad (\text{Cu и Ag}) \end{array} \right. \quad (4)$$

учитывающим различие в природе лимитирующей стадии РВВ², приводит к значениям $\Theta_H^c = 0.06$ (Cu), 0.07 (Ag) и 0.33 (Pd); удельный заряд q_H^{mon} адсорбции монослоя атомарного водорода на Cu и Pd принимали равным 210 [12], а на Ag — 238 мкКл/см² [13]. По этим данным рассчитывали равновесное значение заполнения поверхности сплавов, используя приближение идеального раствора:

$$\Theta_H^c(X_{Pd}) = X_{Pd} \Theta_H^c(\text{Pd}) + (1 - X_{Pd}) \Theta_H^c(\text{M}), \quad (5)$$

² Реакция выделения водорода на данных металлах протекает по маршруту Фольмера-Гейровского, но на Pd контролируется стадией электрохимической десорбции, а на Cu и Ag — стадией перехода заряда.

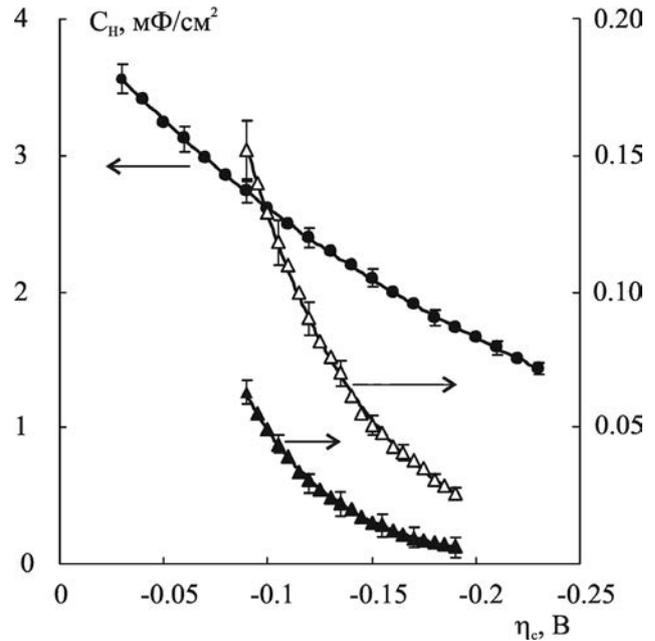


Рис. 7. Значения псевдоемкости адсорбции атомарного водорода, полученные методом релаксации потенциала после прекращения гальваностатической катодной поляризации палладия (●), серебра (△) и меди (▲) в 0.5M H₂SO₄

где М — Cu или Ag, а затем, используя формулу (17) из [1], и текущее заполнение $\Theta_H(\eta_c)$; обе характеристики также представлены в табл. 1. Отметим, что по мере снижения концентрации палладия в обеих сплавных системах спад $\Theta_H(\eta_c)$, в сравнении с Θ_H^c , гораздо менее выражен³.

Дальнейший расчет с привлечением формул (18) и (19) из [1], а также разницы между $\Theta_H(\eta_c)$ и Θ_H^c , дает возможность определить \bar{k} и параметр $\bar{k}/D^{1/2}$, а используя значение $D \leftrightarrow 3 \cdot 10^{-7}$ см²/с [15, 16], найти \bar{k} и К (табл. 2). Видно, что $\bar{k} = \bar{k}^{(b)}$ ·Г несколько растет с X_{Pd} . По всей видимости, главным образом это связано с увеличением плотности адсорбционных центров Г, ибо концентрационная зависимость истинной константы скорости инжекции $\bar{k}^{(b)}$ не должна быть сколь-либо значимой. В то же время $\bar{k} = \gamma \bar{k}^{(b)}$ почти не изменяется, что может быть обусловлено относительным постоянством не только константы твердофазной адсорбции γ в процессе $\bar{H}_{(s)} = \bar{H}_{(a)}$, но и константы скорости $\bar{k}^{(b)}$. Как результат, переход от сплавов к палладию сопровождается последовательным ростом К, но лишь если $X_{Pd} \geq 0.4$.

Следует отметить, что при одном и том же составе значения К для серебросодержащих сплавов в 2—4 раза выше, чем для медьсодержащих, что

³ Обратимая сорбция в Ag, Pd-сплавах падает практически до нуля при $X_{Pd} \leq 30$ ат. % [14].

Таблица 2. Характеристики процесса инъекции Н в палладий, а также сплавы Cu-Pd (числ.) и Ag-Pd (знам.) при $E_c = -0.08$ В

X_{Pd} , ат. %	$\bar{k} \cdot 10^8$, моль/см ² ·с	$KD^{1/2} \cdot 10^9$, моль/см ² ·с ^{1/2}	$\bar{k} \cdot 10^4$, см/с	$K \cdot 10^5$, моль/см ³	$(c_{\bar{H}}^s - c_{\bar{H}}^e) \cdot 10^5$, моль/см ³
100	1.88±0.47	35.1±14.1	2.43±0.86	5.57±2.24	3.26±1.31
80	1.26±0.73	15.6±0.8	2.06±0.19	2.47±1.19	1.53±0.74
	1.20±0.24	55.9±3.9	1.71±0.07	8.87±0.62	1.92±0.35
60	0.96±0.22	10.6±0.2	2.34±0.12	1.68±0.35	1.08±0.23
	0.28±0.05	41.7±5.3	2.04±0.12	6.61±0.84	0.42±0.09
50	0.54±0.12	4.55±0.81	2.74±0.21	0.72±0.13	0.47±0.08
	0.49±0.09	17.3±3.4	2.95±0.16	2.73±0.54	0.43±0.09
40	0.25±0.17	2.26±1.64	2.75±0.18	0.36±0.26	0.23±0.17
	0.35±0.17	11.4±5.5	3.13±0.29	1.81±0.87	0.25±0.05
30	0.50±0.09	4.02±0.78	3.11±0.14	0.64±0.12	0.41±0.08
	1.96±0.46	18.4±5.9	2.67±0.16	2.92±0.94	1.89±0.61

должно приводить к аналогичным изменениям в значении параметра $KD^{1/2}$. С другой стороны, при относительном постоянстве величин K_D и $\Theta_H(\eta_c) - \Theta_H^e$, связанных соотношением (16) [1], этот параметр также не должен меняться при переходе от медь- к серебросодержащим сплавам одинакового состава. По всей видимости, используемое выше допущение о совпадении значений D в палладии и сплавах Cu-Pd и Ag-Pd, является излишне грубым. Соответственно значения молярной концентрации \bar{H} в сплавах, найденные по K_D и D :

$$[c_{\bar{H}}^s - c_{\bar{H}}^e] = K_D / D^{1/2}, \quad (6)$$

представленные в табл. 2, следует считать не более чем оценочными. Тем не менее, максимальное значение величины молярной доли $X_{\bar{H}}^s - X_{\bar{H}}^e$, полученное для палладия при выбранных условиях катодной инъекции Н, составляет $\sim 6 \cdot 10^{-4}$, что заметно ниже концентрационной границы существования α -раствора в системе Н-Pd, составляющей 0.03—0.05 [17, 18].

Хроноамперометрия процесса экстракции.

Анодные кривые спада тока, потенциостатически полученные при E_a^p для соответствующей металлической системы и $t_c = \text{const}$, уже спустя 1—2 с после начала поляризации спрямляются в координатах $i_a - [(t - t_c)^{-1/2} - t^{-1/2}]$ (рис. 8а), отвечающих

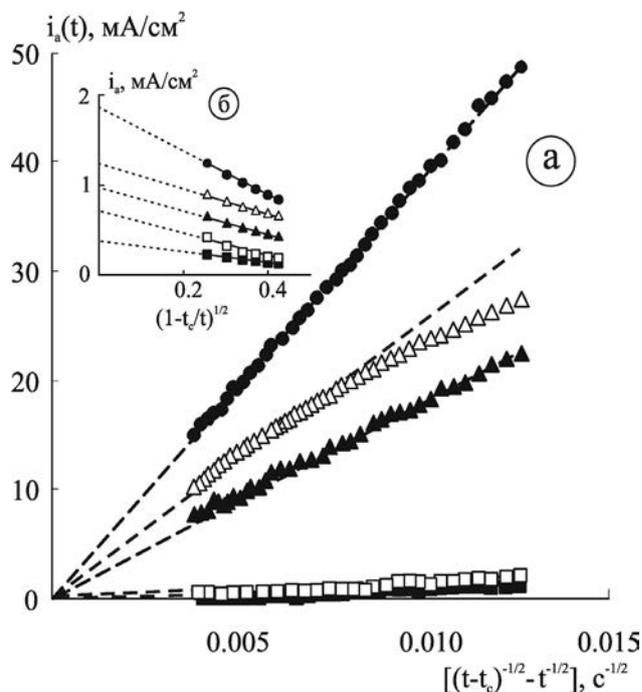


Рис. 8. Анодные хроноамперограммы диффузионно-контролируемого этапа (а) и этапа фазограничной кинетики (б) извлечения \bar{H} из Pd (●), сплавов Cu80Pd (▲), Cu50Pd (■), Ag80Pd (△) и Ag50Pd (□), полученные после инъекции водорода при $E_c = -0.08$ В и $t_c = 10$ с

режиму твердофазной диффузии \bar{N} [1]. Значения K_D , найденные из наклонов линейризованных хроноамперограмм, закономерно снижаются по мере роста концентрации Cu или Ag в сплаве (табл. 3). Тем не менее, они более чем вдвое, выше полученных по катодным кривым инжекции, а кроме того, величины K_D у Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавов одинакового состава, но с достаточно высоким содержанием палладия, разнятся. Фактически то же относится и к значениям данного параметра, найденным из наклона хронокулонограмм. Последние получены интегрированием этих же токовых зависимостей и линейризованы, согласно [1], в координатах $q_a - [(t - t_c)^{1/2} + t_c^{1/2} - t^{1/2}]$.

Различие величин K_D , найденных в схожих условиях диффузионно-контролируемой инжекции и экстракции атомарного водорода, в какой-то мере, может быть обусловлено эффектом дилатации кристаллической решетки сплавов, богатых палладием [19, 20], проявляющимся за $t_c = 10$ с. А поскольку для повышения точности процедуры спрямления в соответствующих критериальных координатах обрабатывались участки зависимостей i_a-t и q_a-t при относительно небольших $t > t_c$, то не исключено и искажающее воздействие фазограничной кинетики экстракции, приводящее к кажущемуся увеличению наклона. Оба фактора, однако,

должны быть минимизированы при малых t_c и достаточно больших временах экстракции t , когда анодная хронокулонограмма может быть спрямлена в координатах $q_a \sim t_c^{1/2}$ [1].

Такие зависимости, как для палладия, так и сплавов действительно оказались линейными (рис. 9), причём значения K_D , полученные из их наклонов (табл. 3), вполне согласуются с найденными обработкой катодных хроноамперограмм процесса инжекции, что может быть лишь при достаточно низкой эффективности $\Psi_{\bar{H}}$ «ловушек» водорода в твердой фазе. Последняя может быть количественно оценена по данным анодно/катодной хронокулонометрии, исправленными на вклад токов фарадеевских процессов. Исходным является соотношение (30) из [1], представленное в виде:

$$\Psi_{\bar{H}} = \frac{q^{\text{trap}}}{q^{\text{sorb}}(t_c)} = 1 - \frac{q_a^{\text{desorb}}(t; t_c)}{q_c^{\text{sorb}}(t_c)}, \quad (7)$$

где q_c^{sorb} и q_a^{desorb} — удельные заряды, отвечающие процессам сорбции и десорбции \bar{H} соответственно. Оказалось, что доля заряда q^{trap} , отвечающая необратимой сорбции атомарного водорода в палладии и его сплавах, действительно не превышает 12% (табл. 3), что соответствует допущению, используемому в теоретической модели [1].

Таблица 3. Параметр диффузионной проницаемости по данным об анодной экстракции \bar{H} , а также эффективность процесса сорбции водорода в металле

X_{Pd} , ат. %	$K_D \cdot 10^9$, моль/см ² с ^{1/2}			$i_a(0)$, мА/см ²	$\Psi_{\bar{H}}$, %
	$i_a \sim t$ ($t_c = 10$ с)	$q_a \sim t$ ($t_c = 10$ с)	$q_a \sim t_c$ ($t = 100$ с)		
100	50.9±11.9	39.3±15.0	24.1±12.6	1.51±1.03	7.5±3.4
80	$\frac{22.1 \pm 10.4}{50.0 \pm 17.4}$	$\frac{29.6 \pm 17.5}{46.7 \pm 13.2}$	$\frac{10.7 \pm 4.16}{13.6 \pm 0.47}$	$\frac{0.64 \pm 0.55}{0.63 \pm 0.21}$	$\frac{11.0 \pm 2.7}{7.1 \pm 2.1}$
	$\frac{12.6 \pm 4.7}{5.89 \pm 2.20}$	$\frac{10.7 \pm 3.92}{5.82 \pm 2.90}$	$\frac{6.81 \pm 2.10}{1.42 \pm 0.42}$	$\frac{0.50 \pm 0.37}{0.21 \pm 0.08}$	$\frac{11.6 \pm 4.2}{11.5 \pm 2.2}$
50	$\frac{4.17 \pm 0.85}{4.22 \pm 2.31}$	$\frac{2.69 \pm 1.02}{3.28 \pm 1.47}$	$\frac{2.05 \pm 0.69}{1.90 \pm 0.94}$	$\frac{0.17 \pm 0.08}{0.18 \pm 0.17}$	$\frac{6.1 \pm 2.8}{9.7 \pm 4.1}$
	$\frac{3.10 \pm 1.56}{1.71 \pm 1.17}$	$\frac{1.68 \pm 1.25}{1.48 \pm 0.84}$	$\frac{1.52 \pm 1.31}{1.35 \pm 0.65}$	$\frac{0.07 \pm 0.06}{0.12 \pm 0.07}$	$\frac{5.7 \pm 3.8}{8.2 \pm 3.4}$
30	$\frac{4.06 \pm 1.18}{9.05 \pm 2.62}$	$\frac{3.49 \pm 1.13}{9.19 \pm 2.38}$	$\frac{2.09 \pm 0.73}{6.73 \pm 2.29}$	$\frac{0.11 \pm 0.05}{0.23 \pm 0.09}$	$\frac{9.7 \pm 3.6}{10.1 \pm 1.6}$

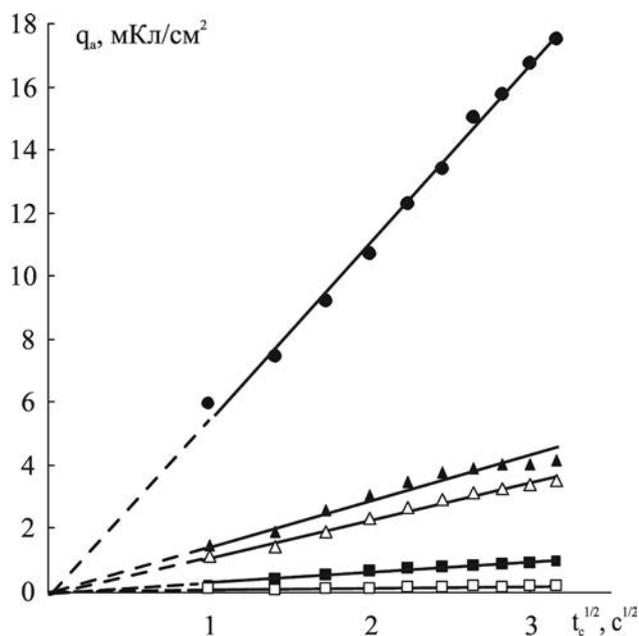


Рис. 9. Заряды на этапе экстракции \bar{H} за период $t = 100$ с в функции времени катодного накопления при $E_c = -0.08$ В для Pd (●), Cu80Pd (▲), Cu50Pd (■), Ag80Pd (△) и Ag50Pd (□)

Начальный, менее 1—2 с, этап процесса экстракции водорода из металлической фазы протекает, как то и предполагалось в [1], в режиме фазограничной кинетики, на что указывает линеаризация анодных хроноамперограмм (рис. 8б) в критериальных координатах $i_a - (1 - t_c/t)^{1/2}$. Обращает внимание, что за исключением палладия, анодный недиффузионный на момент $t_c = 0$, ток $i_a(0)$ для сплавов несколько меньше соответствующего катодного тока $i_c(0)$. По мере снижения X_{Pd} это различие лишь нарастает, хотя на сплавах сдвиг анодного потенциала экстракции от $E(0)$ гораздо более существенен, чем катодного потенциала инъекции; детальнее этот вопрос не обсуждался.

ВЫВОДЫ

1. Сочетание методов линейной хроновольтамперометрии, катодно/анодной потенциостатической амперометрии (в многоцикловом варианте) и хронопотенциометрии отключения катодного тока позволяет найти основные характеристики процесса наводороживания компактных металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавов с $X_{Pd} = 30—100$ ат. % на стадиях фазограничной реакции инъекции/экстракции атомарного водорода и его твердофазно-диффузионного транспорта.

2. Реакция разряда/ионизации водорода на этапе его извлечения из металлической фазы не

является строго равновесной. Она остается кинетически обратимой с анодным коэффициентом переноса заряда $\sim 0.41—0.53$, но лишь если скорость сканирования потенциала не превышает 60 мВ/с.

3. Значения начального и стационарного общего катодного тока, эффективных констант скоростей инъекции и экстракции атомарного водорода, а также константы его фазограничного равновесия, текущей (при катодном потенциале -0.08 В) и равновесной степеней заполнения поверхности, параметра диффузионной проницаемости водорода и молярной концентрации абсорбированного водорода монотонно снижаются при переходе от палладия к его сплавам с серебром и медью.

4. Влияние природы неблагородного компонента на характеристики наводороживания в тех случаях, когда оно вообще проявляется, достаточно слабое. По данным нестационарных электрохимических методов, концентрационный предел исчезновения эффекта наводороживания в сплавах систем Cu-Pd и Ag-Pd составляет ~ 30 и 40 ат. % Pd соответственно.

5. Необратимая сорбция атомарного водорода в металлургических сплавах палладия с медью и серебром при 298 К невелика, доля т. н. «ловушечного» водорода от общего количества катодно внедренного не превышает 6—12 %, почти не зависит от концентрации меди и серебра. Соответственно параметры диффузионной проницаемости атомарного водорода, найденные на этапах инъекции и экстракции для всех изученных металлургических систем, практически совпадают, но лишь в случае, если различие в продолжительности этих процессов достаточно значимо.

Исследование поддержано Минобрнауки России в рамках госзадания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 гг., проект № 675.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди́на И. П. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 2. С. 172.
2. Щелыкина Г. Е., Бобринская Е. В., Введенский А. В. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 11.
3. Крейзер И. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. и др. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 28.
4. Крейзер И. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 209.
5. Волкова Л. Е., Крейзер И. В., Овсянникова Н. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 3. С. 234.

6. Волкова Л. Е., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 2. С. 154.
7. Сирота Д. С., Пчельников А. П. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2005. Т. 41. № 2. С. 204.
8. Пчельников А. П. Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2006. 242 с.
9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
10. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications. 2nd Ed. Hamilton, John Wiley and Sons, 2001. 850 p.
11. Введенский А. В. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 20.
12. Lasia A. // J. Electroanal. Chem. 2006. V. 593. № 1—2. P. 159.
13. Devanathan M. A.V., Bockris J.O`M, Mehl W. // J. Electroanal. Chem. 1959/60. V. 1. № 2. P. 143.
14. Верт Ж. Л., Твердовский И. П. // ЖФХ. 1953. Т. 28. № 2. С. 317.
15. Bacur R. V. // Surf. Coat. Technol. 1986. V. 28. № 3—4. P. 4113.
16. Early J. G. // Acta metall. 1978. V. 26. № 8. P. 1215.
17. Вике Э., Бродовский Х., Чюхнер Х. Водород в металлах. Том 2.: Прикладные аспекты / [под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля]. М.: Мир, 1981. С. 91.
18. Lukaszewski M. // J Solid State Electrochem. 2011. V. 15. P.2489.
19. Barlag H., Opara L., Zuchner H. // J. Alloys Comp. 2002. V. 330—332. P. 434.
20. Fazle Kibriaa A. K.M., Sakamoto Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 2000. V. 25. P. 853.

Морозова Наталья Борисовна — к. х. н., ассистент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел. (473) 2208538, e-mail: mnb@chem.vsu.ru.

Введенский Александр Викторович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru.

Береди́на Ирина Петровна — магистрант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел. (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru.

Morozova Natalia B. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; (473) 2208538, e-mail: mnb@chem.vsu.ru.

Vvedenskii Alexander V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; тел.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru.

Beredina Irina P. — graduate student, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru.

АКТИВНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МОНОСИЛИЦИДА НИКЕЛЯ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ФТОРИД НАТРИЯ

© 2014 В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин, О. Ю. Каменщиков

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, 614990 Пермь, Россия
e-mail: ashein@psu.ru

Поступила в редакцию 12.02.2014 г.

Аннотация. Изучено анодное поведение NiSi в 0.5 М H₂SO₄ + (0.005—0.05) М NaF в области потенциалов активного растворения. На основании импедансных данных сделан вывод, что при потенциалах от –0.08 до 0.04 В имеет место селективное растворение никеля из силицида никеля. Показано, что с ростом поляризации NiSi-электрода и концентрации NaF в растворе коэффициент диффузии никеля в твердой фазе увеличивается. Микроскопические и профилометрические исследования свидетельствуют о значительном развитии электродной поверхности NiSi в ходе анодного травления.

Ключевые слова: силицид никеля NiSi, анодное растворение, серная кислота, фторид натрия, импеданс.

ВВЕДЕНИЕ

Силициды металлов триады железа обладают высокой коррозионной и анодной стойкостью в кислых бесфторидных средах [1].

Ранее при исследовании активного анодного растворения моносилцида никеля в растворе 0.5 М H₂SO₄ было показано [2], что при невысоких анодных поляризациях ($\Delta E \approx 0.15$ В) имеет место селективное растворение никеля из силицида, сопровождаемое твердофазной диффузией. При этом было установлено, что с повышением потенциала электрода E коэффициент диффузии D никеля увеличивается, а толщина диффузионной зоны δ проходит через минимум, но в целом величина δ изменяется с потенциалом в довольно узком интервале.

В результате селективной ионизации никеля поверхность NiSi-электрода обогащается кремнием и продуктами его окисления, которые растворимы в HF [1, 3]. Следовательно, можно ожидать, что добавление NaF к раствору серной кислоты будет оказывать значительное влияние на подвижность атомов никеля в диффузионной зоне и на ее толщину. В связи с этим были исследованы закономерности анодного растворения NiSi в сернокислом электролите, содержащем переменное количество NaF.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования служил моносилцид никеля, который был изготовлен из электролитического никеля Н-0 (99.99 мас. % Ni) и кремния КПЗ-1 (99.99 мас. % Si) методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. Для приготовления рабочих растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление 18.2 МОм·см) и реактивы H₂SO₄ марки «х. ч.», NaF марки «ч. д. а.». После погружения в раствор электрод выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала, далее снимали спектры импеданса и вольтамперные кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f — от 20 кГц до 0.005 Гц. Амплитуда переменного сигнала (2—5) мВ. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока.

Электрохимические измерения проводили с помощью прибора Solartron 1280C (Solartron Analytical) во фторопластовой ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного — платиновый электрод. Потенциалы, для которых описываются результаты, охватывают область от -0.16 до 0.04 В (здесь и далее потенциалы указаны относительно нормального водородного электрода). При измерениях и обработке данных использовали программы CorWare2, ZPlot2, ZView2.

Исследование топографии, микрошероховатости и состава поверхности электрода до и после электрохимических испытаний (анодное травление в растворах 0.5 М H_2SO_4 ; 0.5 М H_2SO_4 + 0.02 М NaF) осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N» с приставкой для энергодисперсионного анализа Bruker Quantax 200 и интерференционного микроскопа — бесконтактного профилометра «New View-5000» фирмы Zygo.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые NiSi-электрода в 0.5 М H_2SO_4 + $(0.005—0.05)$ М NaF в области потенциалов активного растворения представлены на рис. 1. Добавление NaF к раство-

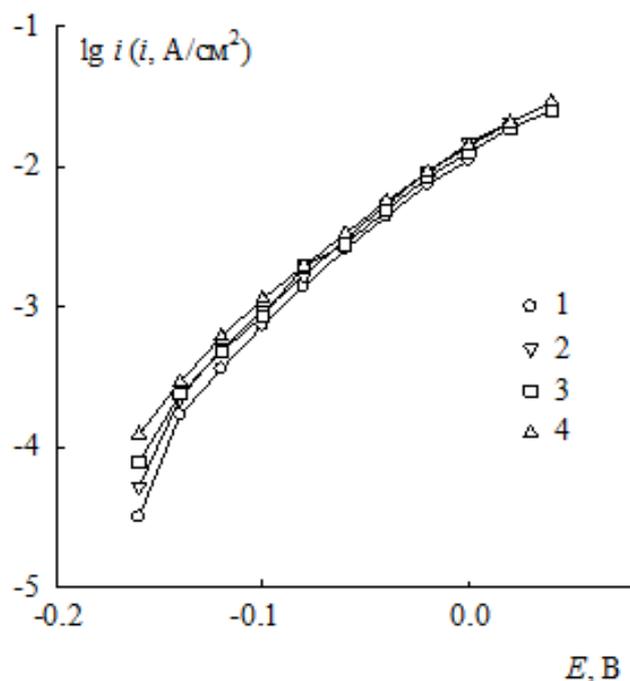


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые NiSi в 0.5 М H_2SO_4 + NaF, М: 1 — 0.005 ; 2 — 0.01 ; 3 — 0.02 ; 4 — 0.05

ру серной кислоты вызывает небольшое увеличение плотности тока (при $E = \text{const}$) и приводит к смещению потенциала пассивации NiSi в анодную область: в растворе 0.5 М H_2SO_4 , содержащем 0.05 М NaF, область активного растворения силицида никеля простирается до ~ 0.04 В (рис. 1), в то время как в растворе без NaF пассивация достигается при $E > -0.02$ В [2].

Спектры импеданса NiSi-электрода в растворах 0.5 М H_2SO_4 + $(0.005—0.05)$ М NaF при невысоких анодных поляризациях (до $E \approx -0.08$ В) состоят из полуокружности емкостного типа в области высоких частот и низкочастотной индуктивной дуги (на рис. 2а показаны годографы импеданса NiSi в 0.5 М H_2SO_4 + 0.02 М NaF). При дальнейшем повышении анодного потенциала до E начала пассивации на графиках импеданса силицида никеля дополнительно к двум отмеченным полуокружностям появляется третья емкостная полуокружность, расположенная в области наиболее низких частот (рис. 2б).

По данным работы [2] графики импеданса NiSi в растворе серной кислоты в области активного анодного растворения состоят из двух хорошо очерченных полуокружностей емкостного типа в области высоких и низких частот и индуктивной дуги в области промежуточных частот. Высоко-частотная полуокружность и индуктивная дуга связаны с двумя стадиями переноса заряда (растворение двухвалентного металла с адсорбцией промежуточного соединения на поверхности электрода); низкочастотная полуокружность описывает твердофазную диффузию селективно растворяющегося никеля в силициде.

Отсутствие низкочастотной полуокружности емкостного типа на графиках импеданса NiSi в растворах серной кислоты, содержащих NaF, при невысоких анодных поляризациях, вероятно, связано с растворением SiO_2 , являющегося продуктом анодного окисления кремния, при взаимодействии с HF. Послойное стравливание диоксида кремния, снижение затруднений по массопереносу в дефектном слое SiO_2 и неокисленного Si при условии создания сравнительно невысоких потоков диффузии атомов никеля в поверхностном слое силицида (область невысоких анодных поляризаций) приводят к устранению влияния диффузионных ограничений на процесс растворения NiSi-электрода.

Для описания спектров импеданса NiSi в области потенциалов от -0.16 до -0.08 В может быть использована эквивалентная электрическая схема, отражающая протекание на поверхности электро-

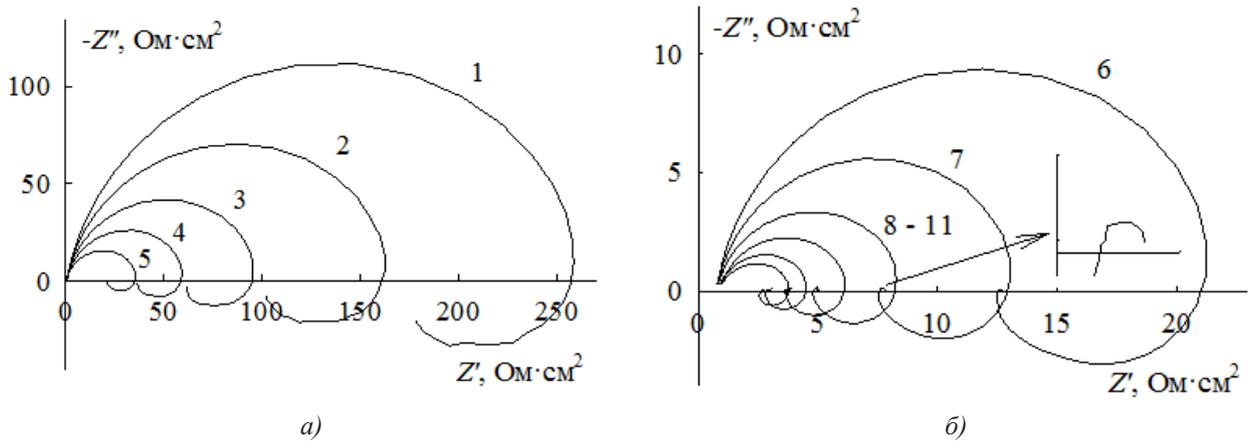


Рис. 2. Спектры импеданса NiSi в 0.5 M H₂SO₄ + 0.02 M NaF при E, В: 1 — -0.16; 2 — -0.14; 3 — -0.12; 4 — -0.10; 5 — -0.08; 6 — -0.06; 7 — -0.04; 8 — -0.02; 9 — 0; 10 — 0.02; 11 — 0.04

да реакции ионизации металлической составляющей сплава с адсорбцией интермедиата на поверхности электрода (рис. 3а). В схеме на рис. 3а: R_s — сопротивление электролита, R_1 — сопротивление переноса заряда, сопротивление R_2 и индуктивность L_1 описывают адсорбцию промежуточного соединения, C_{dl} — емкость двойного электрического слоя. Несмотря на то, что растворение диоксида кремния при взаимодействии с плавиковой кислотой является химическим процессом, для образования стационарного соответствующего данному значению E количества SiO₂ одновременно с растворением Ni из подрешетки в силициде происходит окисление Si. Следовательно, для полного отражения природы процессов, протека-

ющих при ионизации никеля из NiSi, необходимо включить в схему (рис. 3а) дополнительную (R-C)-цепочку, отвечающую за реакцию окисления кремния (рис. 3б). Учитывая неоднородность электродной поверхности и депрессивный характер индуктивной петли, двойнослойная емкость и индуктивность были заменены элементами постоянной фазы CPE (рис. 3в), импеданс которых равен [4]:

$$Z_{CPE} = Q^{-1} (j\omega)^{-p}$$

При $p = 1$ — γ элемент постоянной фазы представляет собой неидеальную емкость, при $p = -(1 - \gamma)$ — неидеальную индуктивность; γ — величина, значительно меньше 1 (типично $\gamma < 0.2$).

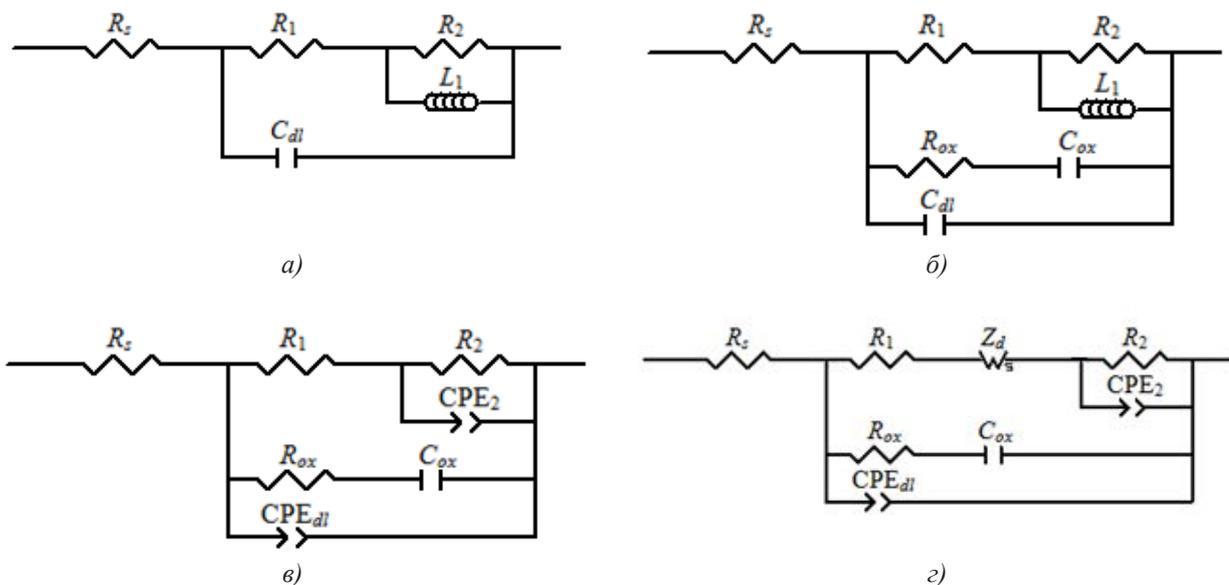


Рис. 3. Эквивалентные электрические схемы для NiSi в 0.5 M H₂SO₄ + (0.005—0.05) M NaF в области потенциалов от -0.16 до 0.04 В

Повышение потенциала NiSi-электрода приводит к увеличению скорости ионизации металлической составляющей сплава. Одновременно с ростом E усиливается окисление кремния. Следовательно, с некоторого значения потенциала процесс растворения никеля из силицида никеля может лимитироваться диффузией его атомов из объема силицида к межфазной границе. Тогда естественно допустить, что появление низкочастотной полуокружности на графиках импеданса NiSi в области активного растворения при $E \geq -0.06$ В связано с твердофазной диффузией селективно растворяющегося никеля в силициде. Закономерно, что с ростом поляризации электрода с $E \approx -0.06$ В годографы импеданса силицида никеля в растворе серной кислоты характеризуются увеличением диаметра низкочастотной полуокружности, в то время как характеристическая частота данного элемента графика импеданса продолжает непрерывно смещаться в высокочастотную область [2].

Расчеты показывают [2], что с данного значения потенциала происходит увеличение толщины диффузионной зоны. Таким образом, для моделирования поведения NiSi-электрода в данной области E необходимо включить в схему (рис. 3в) импеданс диффузии Z_d , описывающий диффузию атомов никеля в поверхностном слое NiSi к границе раздела электрод/раствор (рис. 3з).

Схемы на рис. 3в, з удовлетворительно описывают спектры импеданса NiSi в изученном интервале потенциалов. Значения переменной χ^2 (при оценке χ^2 использовали весовые коэффициенты, рассчитанные по экспериментальным значениям модуля импеданса) составляют $(1-8) \cdot 10^{-5}$. Экспериментальные и рассчитанные графики импеданса силицида никеля (в соответствии со схемами на рис. 3в при $-0.16 < E < -0.08$ В и на рис. 3з при $-0.06 < E < 0.04$ В) представлены на рис. 4. Значения параметров эквивалентных схем приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения параметров эквивалентных схем на рис. 3 в, з для NiSi в 0.5 М H₂SO₄ + 0.02 М NaF

$E, \text{ В}$	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_1 \cdot 10^4, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_1	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_2, \text{ Гн}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p+1)}$	p_2	$R_{d^*}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$\tau_{d^*}, \text{ с}$	$R_{ox}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_{ox} \cdot 10^5, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$
-0.16	152	1.29	0.818	135	0.0047	-0.612	—	—	1.04	2.09
-0.14	91.2	1.43	0.792	92.6	0.0112	-0.609	—	—	0.94	2.59
-0.12	56.6	1.62	0.775	52.2	0.0328	-0.638	—	—	0.86	3.24
-0.1	34.8	1.62	0.794	31.5	0.0855	-0.680	—	—	0.82	3.27
-0.08	20.2	1.73	0.800	19.7	0.2297	-0.688	—	—	0.83	3.21
-0.06	10.9	2.13	0.785	13.5	0.5223	-0.657	1.12	11.5	0.81	3.36
-0.04	6.53	2.39	0.794	8.02	1.549	-0.708	0.65	10.2	0.92	3.11
-0.02	3.97	2.73	0.796	4.79	4.431	-0.768	0.43	7.50	1.05	2.68
0	2.79	2.92	0.790	3.19	10.86	-0.828	0.24	6.69	1.51	1.96
0.02	2.12	3.34	0.756	2.13	29.84	-0.898	0.16	3.47	1.79	1.61
0.04	1.35	4.85	0.708	2.13	20.65	-0.815	0.65	0.19	2.14	1.28

Из табл. 1 следует, что с повышением потенциала NiSi-электрода сопротивления R_1 и R_2 уменьшаются, соответственно величины Q_1 и Q_2 увеличиваются. Параметр p_1 элемента постоянной фазы CPE₁, характеризующий однородность границы раздела электрод/электролит [4], значительно

снижается с ростом E , что может быть объяснено растрогом поверхности NiSi-электрода в результате селективной ионизации никеля и растворения SiO₂ при взаимодействии с HF. В начале области активного растворения сопротивление R_{ox} с повышением E уменьшается, соответственно емкость

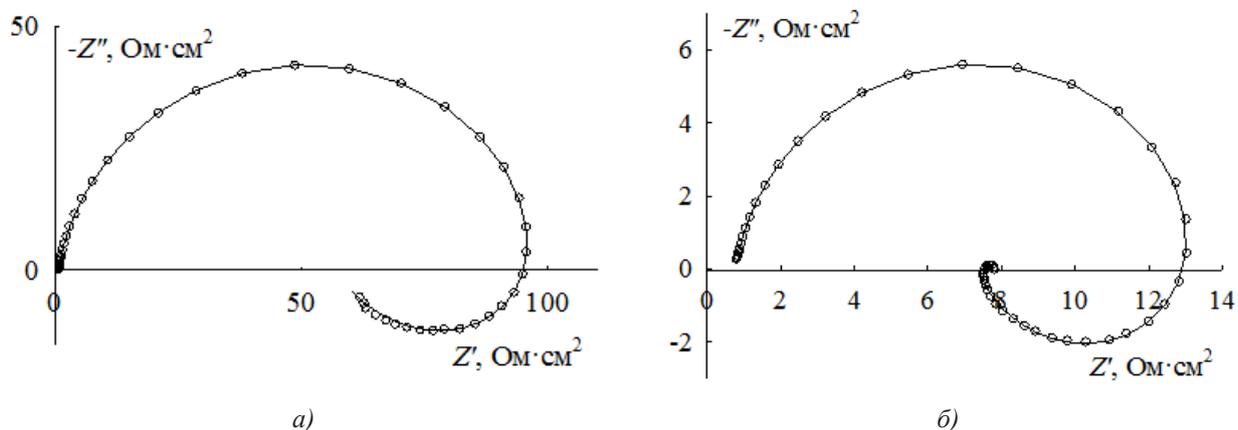


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по эквивалентным схемам на рис. 3 в, г (линия) спектры импеданса NiSi при $E = -0.12$ В (а) и $E = -0.04$ В (б) в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M NaF}$

C_{ox} увеличивается (табл. 1). Начиная с $E \approx -0.08$ В, данная зависимость изменяется на обратную: повышение E сопровождается ростом R_{ox} и уменьшением C_{ox} . Такое изменение параметров R_{ox} и C_{ox} с потенциалом NiSi может быть связано с накоплением на поверхности электрода продуктов анодного окисления кремния, что, вероятно, и приводит к появлению диффузионных ограничений при ионизации никеля из подрешетки в силициде.

По способу, который описан в работах [2, 5], были определены значения коэффициента твердофазной диффузии никеля и толщины диффузионной зоны в зависимости от потенциала NiSi-электрода и концентрации NaF в растворе. Полученные результаты представлены в табл. 2—3. Из данных таблиц следует, что во всех исследованных растворах при повышении потенциала электрода коэффициент диффузии никеля и толщина диффузионной зоны увеличиваются. Данные закономерности изменения величин D и δ с ростом потенциала были также получены для NiSi в растворе серной кислоты, не содержащем NaF, при $E \geq -0.06$ В [2]. С ростом концентрации NaF коэффициент диффузии увеличивается, толщина диффузионной зоны уменьшается (при $E = \text{const}$). Повышение D с увеличением содержания плавиковой кислоты в растворе можно объяснить ростом подвижности атомов никеля в диффузионной зоне, обогащенной неметаллическим компонентом сплава и продуктами его окисления, которые растворимы в HF [6]. Уменьшение δ с ростом концентрации NaF, вероятно, связано с растворением SiO_2 (стравливание диффузионной зоны со стороны электролита).

Таблица 2. Значения D для NiSi в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.005\text{—}0.05) \text{ M NaF}$

$E, \text{ В}$	$D \times 10^{11}, \text{ см}^2/\text{с}$ при концентрации NaF, М			
	0.005	0.01	0.02	0.05
-0.04	3.32	3.38	3.59	1.48
-0.02	1.38	4.86	6.37	4.40

Таблица 3. Значения δ для NiSi в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.005\text{—}0.05) \text{ M NaF}$

$E, \text{ В}$	$\delta, \text{ нм}$ при концентрации NaF, М			
	0.005	0.01	0.02	0.05
-0.04	187.1	173.7	191.4	82.1
-0.02	90.8	203.9	218.6	137.4

Микроскопическое исследование NiSi до и после электрохимических испытаний показывает, что анодное травление силицида при E области активного растворения в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M NaF}$ приводит к значительному развитию электродной поверхности (рис. 5).

В растворе серной кислоты увеличение шероховатости поверхности, вероятно, связано с селективной ионизацией никеля из подрешетки в силициде. Об обогащении поверхностного слоя NiSi неметаллическим компонентом сплава и продуктами его окисления (преимущественно SiO_2) также свидетельствуют данные энергодисперсионного анализа (табл. 4). В растворе, содержащем NaF,

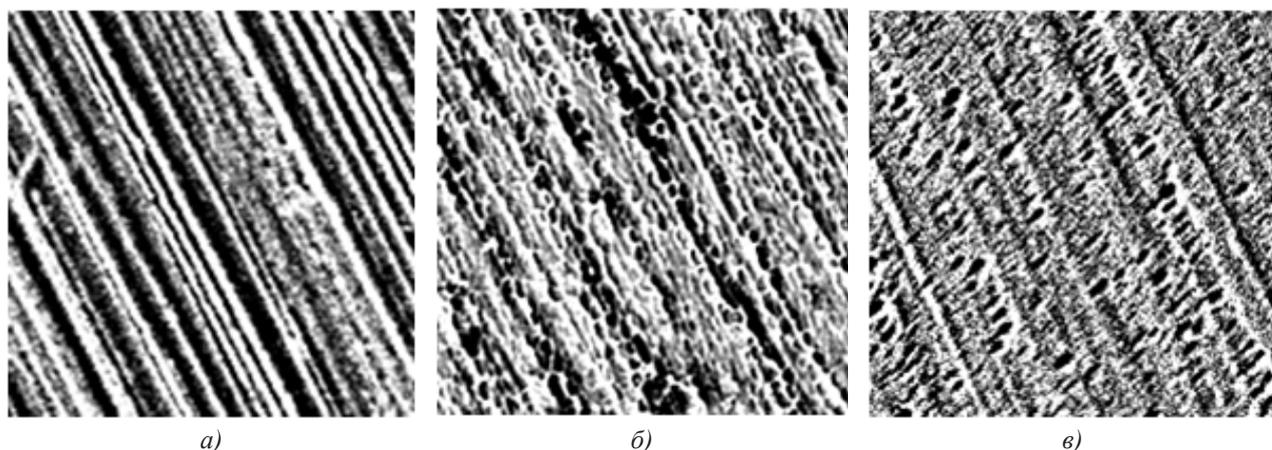


Рис. 5. Микрофотографии поверхности NiSi ($\times 1500$) до (а) и после анодного травления в 0.5 М H_2SO_4 (б) и 0.5 М $H_2SO_4 + 0.02$ М NaF (в) при $E = -0.05$ В

происходит травление диоксида кремния: поверхностный слой NiSi сильно разъеден и в его составе не обнаруживается значительных количеств кислородсодержащих соединений кремния (табл. 4).

Таблица 4. Элементный состав поверхности NiSi

Элемент	Атомный %		
	Исходный образец	Анодное травление в 0.5 М H_2SO_4 при $E = -0.05$ В	Анодное травление в 0.5 М $H_2SO_4 + 0.02$ М NaF при $E = -0.05$ В
Ni	48.3	2.9	49.1
Si	47.6	30.2	45.9
O	4.1	66.9	5.0

Результаты измерения параметров микрошероховатости поверхности NiSi-электрода (табл. 5) подтверждают данные микроскопических исследований. Значения R_a (среднее арифметическое отклонение профиля) и rms (среднее квадратичное

отклонение от центральной линии) после анодной обработки в растворе 0.5 М H_2SO_4 увеличиваются в ~ 4 раза по сравнению с исходным образцом, а после травления в растворе 0.5 М $H_2SO_4 + 0.02$ М NaF — в ~ 1.5 раза.

Таблица 5. Параметры микрошероховатости поверхности NiSi

Параметр	Исходный образец	Анодное травление при $E = -0.05$ В в 0.5 М H_2SO_4	Анодное травление при $E = -0.05$ В в 0.5 М $H_2SO_4 + 0.02$ М NaF
R_a , нм	25.5	110.8	41.2
rms , нм	34.3	148.4	56.8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено исследование анодного поведения NiSi-электрода в растворах 0.5 М $H_2SO_4 + (0.005—0.05)$ М NaF в области потенциалов активного растворения. Повышение в растворе содержания NaF приводит к небольшому увеличению скорости

анодного процесса по сравнению с раствором серной кислоты, однако оказывает заметное влияние на твердофазную диффузию никеля в поверхностном слое NiSi: при концентрации NaF, равной 0.02 М, коэффициент диффузии никеля (при $E = const$) возрастает примерно на 2 порядка величины. С ростом

поляризации NiSi-электрода величины D и δ увеличиваются. Микроскопические и профилометрические исследования свидетельствуют о значительном развитии поверхности NiSi-электрода при анодном травлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14–03–31016 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шеин А. Б.* Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь. Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.

2. *Пантелеева В. В., Шеин А. Б., Кичигин В. И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 5. С. 533.

3. *Батенков В. А.* Электрохимия полупроводников. Учеб. пособие. Изд. 2-е. доп. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 162 с.

4. *Orazem M. E., Tribollet V.* Electrochemical Impedance Spectroscopy. J. Wiley and Sons. Hoboken. N. J., 2008. 533 p.

5. *Кичигин В. И., Шеин А. Б.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 2. С. 251.

6. *Кичигин В. И., Шеин А. Б.* // Вестник Пермского университета. Химия. 2012. Вып. 3 (7). С. 24.

Шеин Анатолий Борисович — д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (342) 2396468, e-mail: ashein@psu.ru

Shein Anatoliy B. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Physical Chemistry Department, Perm State University; tel.: (342) 2396468, e-mail: ashein@psu.ru

Пантелеева Виктория Вячеславовна — аспирантка 3-го года обучения кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (342) 2396452, e-mail: vikpant@mail.ru

Panteleeva Viktoria V. — postgraduate student of the Physical Chemistry Department, Perm State University; tel.: (342) 2396452, e-mail: vikpant@mail.ru

Каменищikov Олег Юрьевич — инженер кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (342) 2396514, e-mail: Anatoly173@yandex.ru

Kamenschikov Oleg Yu. — Service Technician of the Physical Chemistry Department, Perm State University; tel.: (342) 2396514, e-mail: Anatoly173@yandex.ru

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК Al_2O_3 НА ПОДЛОЖКАХ GaAs(100)

©2014 П. В. Середин¹, Д. Л. Голошапов¹, А. Н. Лукин¹, А. Д. Бондарев², И. Н. Арсентьев²,
М. Г. Растегаева², И. С. Тарасов²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: paul@phys.vsu.ru

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, 194021
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 21.02.2014 г.

Аннотация. В работе изучены оптические свойства ультратонких пленок оксида алюминия, полученных методом ионно-плазменного распыления. Экспериментально показано, что в изготовленных таким образом аморфных пленках зарождаются кристаллы α -оксида алюминия Al_2O_3 , при этом пленки пропускают оптическое излучение в ИК, видимом и ультрафиолетовом диапазоне и потенциально значимы для создания на их основе просветляющих покрытий зеркал мощных полупроводниковых лазеров на основе $A_{III}B_V$.

Ключевые слова: Al_2O_3 , оксид алюминия, инфракрасная спектроскопия, ультрафиолетовая спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все чаще для создания на-ноэлектронной компонентной базы на замену кремния выходят полупроводники группы $A_{III}B_V$ [1—6]. Хорошо известно, что полупроводниковые соединения класса GaAs обладают многими превосходящими электрическими свойствами по сравнению с кремнием, в том числе более высокой подвижностью электронов, большей энергией запрещенной зоны, а также возможностью получать сверхструктурные фазы упорядочения [7—10].

Применение всех этих качеств в электронике на сегодняшний день выражается в создании на основе полупроводников $A_{III}B_V$ полевых транзисторов металл — полупроводник — полупроводник (*MESFET*) или транзисторов с высокой подвижностью электронов (*HEMT*) [11].

Однако полупроводниковые соединения класса GaAs не имеют собственного оксида, который есть у кремния, что, несомненно, препятствует созданию высокоэффективных устройств на основе этих материалов. Альтернативой собственному оксиду в данном случае является создание искусственных диэлектрических покрытий, лидирующее место среди которых занимает оксид алюминия Al_2O_3 .

Одновременно с этим, высокая прозрачность в широком спектре и значительная стойкость к большим плотностям оптического излучения делает Al_2O_3 очень перспективным для использования в качестве оптических зеркал полупроводниковых лазеров. Для нас этот материал, в первую очередь, представляет интерес в качестве просветляющего покрытия переднего зеркала мощных полупроводниковых лазеров.

Ранее были проведены исследования структуры пленок оксида алюминия, полученных различными методами в вакууме [12—17].

Однако нам не удалось обнаружить ссылок в литературе на получение тонких пленок оксида алюминия ионно-плазменным распылением, поэтому целью работы стала отработка технологии получения качественных ультратонких слоев Al_2O_3 на подложках GaAs методом ионно-плазменного распыления, а также диагностика структурных и оптических свойств созданных образцов.

ОБЪЕКТЫ, ТЕХНОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе пленки Al_2O_3 получали на установке ионно-плазменного распыления УБ-15 в одинаковых условиях роста. Производилась бом-

бардировка мишени из алюминия (чистота 99.999) ионами кислорода в плазме чистого кислорода без специального добавления аргона. Было подобрано оптимальное соотношение потенциалов катода, анода, мишени и образца, а также давление кислорода в рабочей камере установки, для устойчивого горения плазмы. Рабочее давление варьировалось в диапазоне $(1-3) \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. при этом температура подложки составляла 150—200 °С. Использовались сравнительно невысокие для подобных процессов потенциалы мишени — 400—600 В, что позволяло добиваться практически 100% окисления атомов распыляемого алюминия в рабочем объеме камеры до подлета их до образца. Скорость роста пленки Al_2O_3 составляла 20—40 ангстрем в минуту.

Диагностику полученных на подложках GaAs (100) ультратонких слоев Al_2O_3 проводили методами оптической спектроскопии. ИК-спектры отражения в области фононного резонанса GaAs для анализа тонких структурных свойств пленок Al_2O_3 , были получены с использованием ИК-Фурье спектрометра Vertex-70 Bruker, оснащенного приставкой на отражение с изменяемым углом падения излучения в широком диапазоне. Оптические свойства пленок оксида алюминия изучались в диапазоне 190—900 нм, методом ультрафиолетовой (UV)-спектроскопии с помощью прибора LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer, оснащенного универсальной приставкой URA, позволяющей получать спектры отражения в интервале углов падения от 8 до 80 град. Толщины пленок были определены с привлечением метода лазерной эллипсометрии.

Технологические данные по образцам приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов

Образец	Цвет пленки	Толщина, nm
69	Желтый	175
73	Синий	240
74	Фиолетовый	220
75	Темно-синий	350

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Одним из наиболее удобных методов изучения тонких решеточных свойств и оценки структурного качества конденсированных сред является ин-

фракрасная спектроскопия, позволяющая судить не только о составе вещества, но и о внутренних напряжениях в его решетке, к которым данный метод является очень чувствительным [18—19]. Так как колебательные спектры решетки различных слоев наблюдаются как совмещение спектров каждого слоя, то используя этот инструмент, мы имеем возможность изучить отдельные слои, не повреждая структуру. В виду того, что колебания решетки очень чувствительны к ближайшим атомам — мы можем исследовать кристаллическую структуру и ее качество в чрезвычайно мелком масштабе — порядка параметра решетки. В эксперименте мы использовали спектроскопию на отражение под большими углами падения ($\sim 80^\circ$) на образец, что позволило получить отклик от наноразмерной пленки Al_2O_3 .

На рис. 1 приведены ИК-спектры отражения от исследуемых структур $Al_2O_3/GaAs$ (100). Как видно из эксперимента, во всех спектрах присутствует высокоинтенсивная колебательная мода, расположенная в области 260—300 cm^{-1} , являющаяся фононной модой колебаний атомов подложки Ga — As. В тоже время во всех спектрах присутствует слабоинтенсивная колебательная мода — поперечный оптический фонон TO, с максимумом, расположенным около 430 cm^{-1} . В соответствии с литературными данными [20] появление этого колебания в ИК-спектре отражения свидетельствует об образовании **колебаний растяжения** связи O-Al-O с симметрией (E_u , TO), характерных для кристаллического α -оксида алюминия Al_2O_3 .

На рис. 2 приведены спектры отражения-пропускания для ряда пленок при углах падения 8 (рис. 4a) и 45 (рис. 4b) градусов. Как видно из полученных результатов (коэффициент отражения-пропускания, форма и характер кривых, наличие интерференции) в области 200—900 нм пленки хорошо пропускают электромагнитное излучение. Следует отметить, что для всех образцов в области 190—900 нм не наблюдается край поглощения, что свидетельствует о большей, чем 6.5 эВ ширине запрещенной зоны пленки Al_2O_3 .

Необходимость получения спектров отражения от поверхности образцов при двух углах падения излучения на пленку заключалась в применении для расчетов разработанной нами методики определения дисперсии показателя преломления по интерференционной картине. Толщины пленок были определены с привлечением метода лазерной эллипсометрии и составляли в исследуемых образцах 150—200 нм.

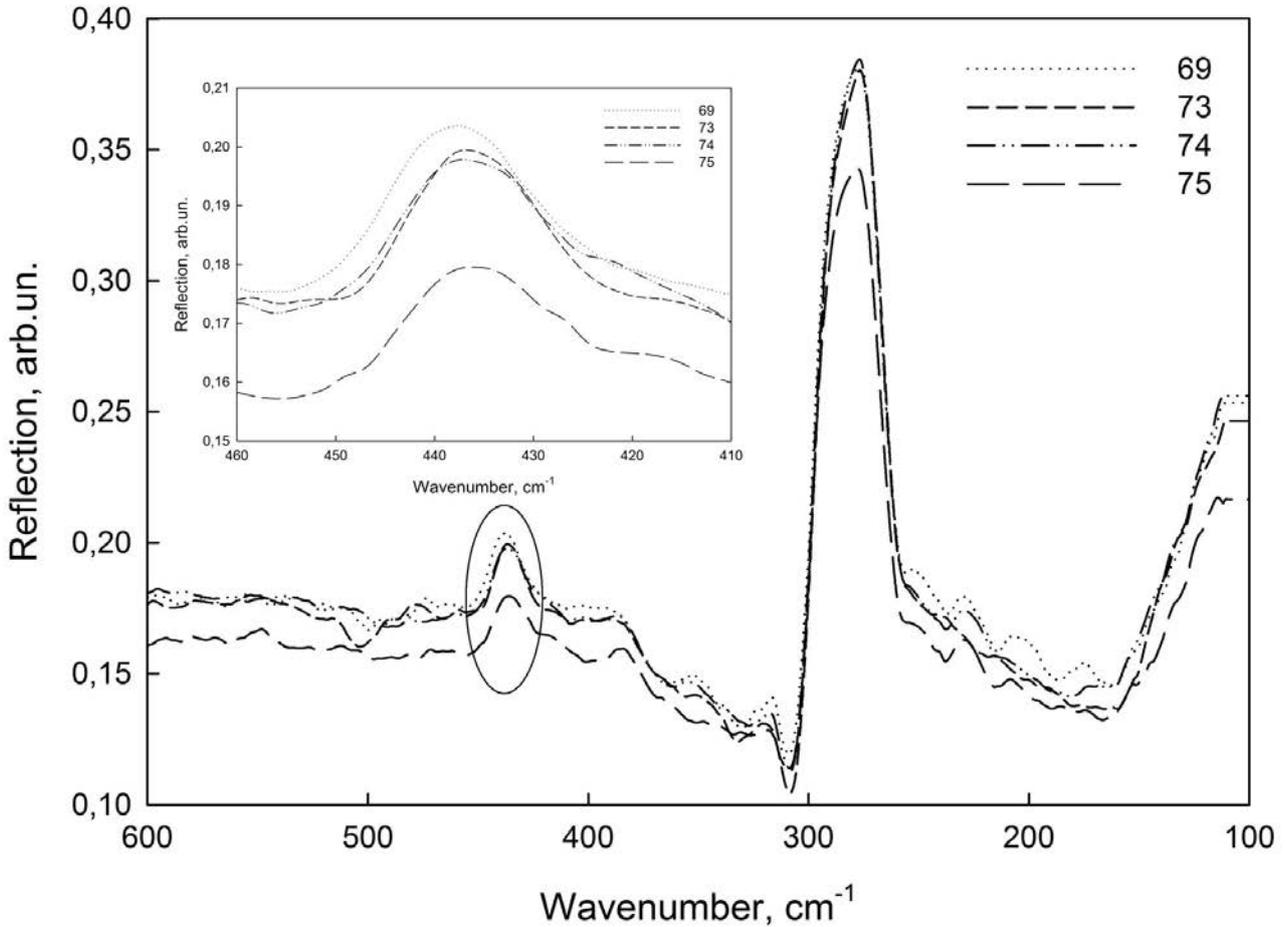


Рис. 1. Результаты ИК-спектроскопии структур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ (100)

Применяя соотношение, связывающее толщину пленки d и показатель преломления n :

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)(n^2 - \sin^2 \alpha)^{\frac{1}{2}}}, \quad (1)$$

с использованием данных, полученных из анализа максимумов и минимумов в спектрах отражения-пропускания для двух углов падения, мы рассчитали дисперсию показателя преломления для всех образцов. Здесь (1) λ_1 и λ_2 — длины волн максимумов/минимумов интерференции в спектре, N — порядок интерференции, n — показатель преломления пленки, α — угол падения излучения на пленку.

Дисперсионную зависимость для каждого образца мы построили по данным, соответствующим количеству максимумов и минимумов на спектрах, полученных экспериментально. На рис. 3 приведены расчетные значения (точки) показателя преломления для каждого исследованного образца, а также аппроксимированные линейные зависимости. Хорошо видно, что линейная аппроксимация

удовлетворительно описывает поведение дисперсии коэффициента преломления для ряда образцов (к примеру, 73 и 74), и имеет большое отклонение от линейной интерполяции в области малых длин волн для образца 69, а в особенности для образца 75, у которого при длинах волн ~ 200 нм наблюдается резкий скачок показателя преломления. Такое поведение, вероятно, связано с фактором толщины пленки, наименьшую из которых имеет образец 75 (см. табл. 1).

ВЫВОДЫ

На основании экспериментальных и расчетных данных, полученных в этой работе, мы можем сделать следующие выводы. Методом ионно-плазменного распыления могут быть получены ультратонкие пленки оксида алюминия в аморфном состоянии с зарождающимися в них кристаллами α -оксида алюминия Al_2O_3 .

Эксперимент показывает, что полученные образцы хорошо пропускают оптическое излучение в ИК, видимом и ультрафиолетовом диапазоне.

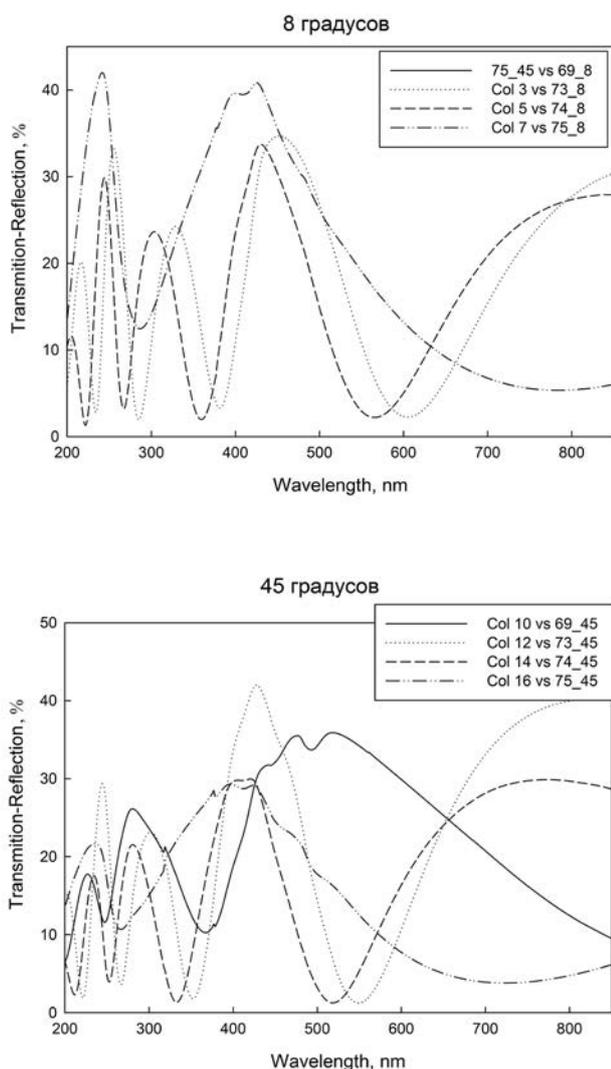


Рис. 2. Оптические спектры пропускания-отражения в УФ-диапазоне исследуемых структур $Al_2O_3/GaAs(100)$

Определенные дисперсии коэффициента преломления дают основания полагать, что изготовленные таким образом пленки потенциально значимы для создания на их основе просветляющих покрытий зеркал мощных полупроводниковых лазеров на основе $A_{III}B_{V_5}$, а также служить в качестве диэлектрического затвора при конструировании высокоперспективных МДП структур (MIS) на основе полупроводников группы $A_{III}B_{V_5}$, используемых при формировании проводящих каналов.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием высшим учебным заведениям РФ.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования Воронежского государственного университета за предоставленное аналитическое оборудование.

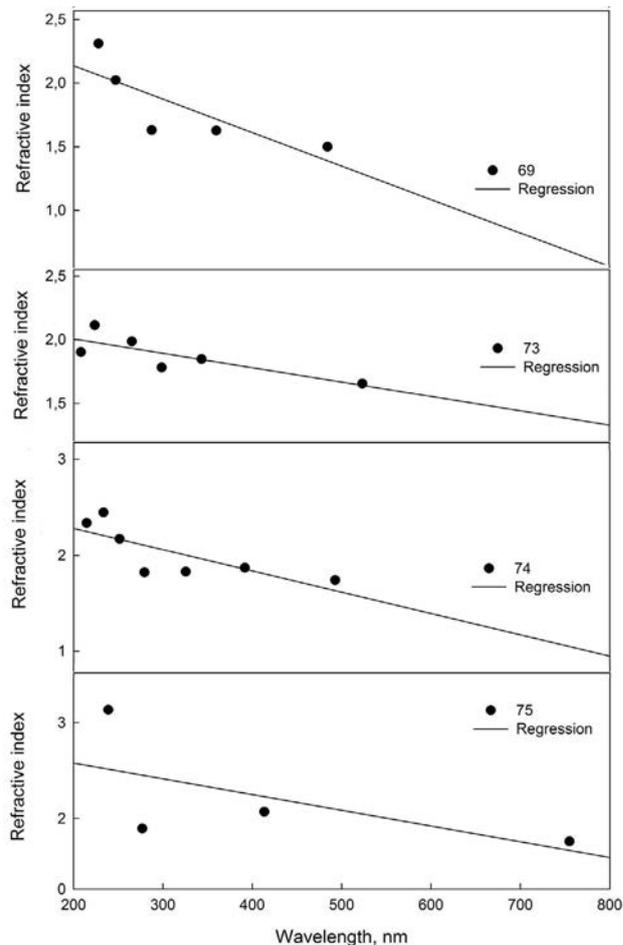


Рис. 3. Расчет дисперсии показателя преломления пленок Al_2O_3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uchida K. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 248. P. 124.
2. Mimila-Arroyo J., Brand S. W. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 1164.
3. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al. // Semiconductors. 2010. V. 44. I. 2. P. 184—188.
4. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al. // Semiconductors. 2009. V. 43. I. 12. P. 1610—1616.
5. Seredin P. V., Domashevskaya P., Arsenyev I. N., et al. // Semiconductors. 2013. V. 47. I. 1. P. 1—6.
6. Monier C., et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 2103.
7. Takamoto T., Agui T., Ikeda E. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2001. V. 66. P. 511.
8. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al. // Applied Surface Science. 2013. V. 267. P. 181—184.
9. Domashevskaya E. P., Gordienko N. N., Rummyantseva N. A., et al. // Semiconductors. 2008. V. 42. I. 9. P. 1069—1075.
10. Seredin P. V., Glotov A. V., Ternovaya V. E., et al. // Semiconductors. 2011. V. 45. I. 11. P. 1433—1440.
11. Jun B. K., et al. // Thin Solid Films. 2000. V. 360. P. 229—232.

12. *Siddhartha Dradhan K., et al.* // Surface and Coat. Technol. 2004. V. 76. I. 3. P. 382—384.
13. *Chou T. C., Nieh T. G., McAdams S.D., Pharr G. M.* // Scripta Met. 1991. V. 25. I. 10. P. 2203—2208.
14. *Hoetzsch G., Zywitzki O., Sahn H.* // 40th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters. 1997. April 12—17. New Orlean. USA.
15. *Cheng C. — W. and Fitzgerald E. A.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 202101.
16. *Борисова А. Л., Адеева Д. И., Сладкова В. Н.* // Автом. сварка. 1997. № 9 (534). С. 26—32.
17. *Крушинская Л. А., Стельмах Я. А.* // Вопросы атомной науки и техники. 2011. № 6. С. 92—98.
18. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al.* // Semiconductors. 2009. V. 43. I. 12. P. 1610—1616.
19. *Seredin P. V., Domashevskaya É. P., Lukin A. N., et al.* // Semiconductors. 2008. V. 42. I. 9. P. 1055—1061/
20. *Pechar František* // Crystal Research and Technology. 1985. V. 20. I. 2. P. 239—246.

Середин Павел Владимирович — д. ф.-м. н., с. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Голощанов Дмитрий Леонидович — к. ф.-м. н., ведущий инженер, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Арсентьев Иван Никитич — д. т. н., в. н. с., профессор, ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Бондарев Александр Дмитриевич — к. ф.-м. н., с. н. с., ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Растегаева Марина Геннадьевна — к. ф.-м. н., н. с., ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Тарасов Илья Сергеевич — д. ф.-м. н., профессор, зав. лабораторией, ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Seredin Pavel V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Goloshchapov Dmitry L. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Chief Engineer, Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

Arsentyev Ivan N. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Ioffe Physical and Technical Institute; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Bondarev Alexander D. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Ioffe Physical and Technical Institute, Saint-Petersburg

Rastegaeva Marina G. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Ioffe Physical and Technical Institute, Saint-Petersburg

Tarasov Iliya S. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Laboratory, Ioffe Physical and Technical Institute, Saint-Petersburg

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОКОМПОНЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ

©2014 Н. Д. Соловьева, И. И. Фролова, Д. А. Легкая

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский технический университет им. Гагарина Ю. А.», пл. Свободы, д. 17, 413100 Энгельс, Саратовская обл., Россия
e-mail: tepeti@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2014 г.

Аннотация. Изучены физико-химические свойства электролита никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5M + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3M + H_3BO_3 в зависимости от концентрации борной кислоты в диапазоне температур от 25 °С до 55 °С. На основании анализа концентрационной зависимости вязкости и электропроводности, а также энтальпии активации вязкого течения изучаемых электролитов, высказано предположение о возможности образования комплексного соединения ионов никеля с борной кислотой.

Ключевые слова: электролит никелирования, борная кислота, вязкость, электропроводность, энтальпия активации вязкого течения, комплексообразование.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое никелирование — один из наиболее распространенных процессов гальванотехники [1, 2], является постоянным объектом совершенствования технологии, изучения кинетики и механизма процесса. Работы ведутся в плане поиска новых составов электролитов [3—9], изменения режима электролиза [10, 11]. Скорость электроосаждения металлов и свойства формируемых покрытий во многом обусловлены качественным и количественным составом электролита. Взаимное расположение молекул в жидкости, т. е. структура также зависит от природы, концентрации компонентов электролита и его температуры. Совокупность взаимодействий между компонентами в растворах влияет на кинетику электродных процессов. Выявление взаимосвязи скорости электрохимических реакций со структурными превращениями в растворе позволяет определить оптимальные параметры электрохимического процесса, в частности, электроосаждения никеля.

Цель настоящей работы состояла в исследовании физико-химических свойств малокомпонентного электролита никелирования, обосновании его оптимального состава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовался малокомпонентный и низкоконтентрированный электролит никелирования со-

става $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5M + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3M + H_3BO_3 ХМ. Содержание борной кислоты варьировалось от 0.16 М до 0.647 М. Концентрационный диапазон определялся областью практического использования борной кислоты в электролитах нанесения металлического покрытия. В изучаемых электролитах исследовались вязкость, плотность и электропроводность в диапазоне температур от 25 °С до 55 °С. Температура поддерживалась с точностью 0.5 °С с помощью термостата U-15. Кинематическая вязкость (ν) измерялась вискозиметром ВПЖ-2м, электропроводность (χ) — кондуктометром лабораторным КЛ-С-1, плотность (d) — набором денсиметров АОН-1. Динамическая вязкость (η) рассчитывалась по уравнению $\eta = \nu \cdot d$. Проводилось 3—5 параллельных опытов. Воспроизводимость экспериментальных результатов оценивалась с помощью критерия Кохрена при использовании трех выборок результатов эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что растворение в воде компонентов электролитов электроосаждения металлов и сплавов значительно влияет на структуру растворителя [12—14]. Согласно спектральным исследованиям наиболее приемлемой моделью данной структуры является модель воды в форме искаженной тетраэдрической сетки водородных связей [15, 16]. Крупные однозарядные ионы, такие как K^+ ,

Cl⁻, Г, оказывают разупорядочивающее, а многозарядные ионы (Ni²⁺, SO₄²⁻) — структурирующее действие на растворитель. Конкурирующее воздействие вводимых ионов на структуру воды и, соответственно, на процессы гидратации ионов, ассоциации в растворе приводят к неоднозначной зависимости физико-химических свойств электролитов от концентрации компонентов. Наличие в электролите соединений, обладающих комплексобразующими свойствами, оказывает дополнительное воздействие на структуру раствора. Превращения, происходящие в растворе, отражаются на таких структурочувствительных свойствах электролитов, как вязкость, плотность, электропроводность.

В литературных источниках высказываются предположения об образовании комплексных соединений в электролитах, содержащих H₃BO₃ в качестве буферной добавки [17]. Борная кислота имеет слоистую триклинную решетку, в которой молекулы связаны в плоские слои. Кислотные свойства H₃BO₃ обусловлены протеканием реак-

ции: B(OH)₃ + H₂O = B(OH)₄⁻ + H⁺. Установлено [18], что водные растворы H₃BO₃ являются смесью полиборных кислот. Можно предположить, что введение данной кислоты оказывает структуроразрушающее действие на H₂O.

Для выявления действия H₃BO₃ на процессы, происходящие в малокомпонентном и низкоконцентрированном электролите никелирования, измерялись кинематическая вязкость (ν), электропроводность (χ) и плотность (d) (табл. 1) изучаемых растворов.

На рис. 1, 2 представлены зависимости динамической вязкости и электропроводности электролита никелирования от концентрации H₃BO₃.

С введением в электролит, содержащий соли сульфата и хлорида никеля, борной кислоты в количестве 0.16 моль·л⁻¹ динамическая вязкость (η) раствора возрастает (рис. 1). Однако дальнейший рост концентрации борной кислоты приводит к снижению динамической вязкости, кривая η , C_{H₃BO₃} проходит через минимум, положение которого зависит от температуры электролита.

Таблица 1. Значение плотности (d , г/см³) электролита никелирования состава NiSO₄·7H₂O — 0.5M, NiCl₂·6H₂O — 0.3 M и H₃BO₃ — X M

		d , г/см ³					
t , °C \ C _{H₃BO₃} , M	0.16	0.243	0.323	0.404	0.485	0.566	0.647
25	1.124	1.122	1.126	1.128	1.130	1.133	1.135
30	1.122	1.120	1.122	1.126	1.126	1.129	1.129
35	1.118	1.117	1.118	1.124	1.122	1.127	1.127
40	1.115	1.113	1.114	1.121	1.118	1.125	1.121
45	1.113	1.110	1.112	1.119	1.116	1.119	1.120
50	1.110	1.108	1.110	1.116	1.114	1.116	1.118
55	1.108	1.106	1.108	1.110	1.112	1.114	1.116

Уменьшение динамической вязкости изучаемого раствора может быть связано с разрушающим действием H₃BO₃ на структуру воды с разрушением водородных связей. При этом происходит изменение скорости переноса ионов, в частности, ионов водорода и снижение проводимости раствора (рис. 2). При увеличении концентрации более 0.323 моль·л⁻¹ и более 0.404 моль·л⁻¹ соответственно для температур от 40 °C до 55 °C и от 25 °C до 35 °C наблюдается возрастание η , причиной кото-

рого может быть образование комплексных соединений H₃BO₃ с ионами никеля. Этому диапазону концентрации H₃BO₃ и температур электролита отвечает немонотонное изменение электропроводности (рис. 2).

Изменение положения максимума кривых η , C_{H₃BO₃} и сглаживание его при температуре 55 °C (рис. 1) может свидетельствовать о влиянии температуры на устойчивость образующегося комплекса в электролитах изучаемого состава.

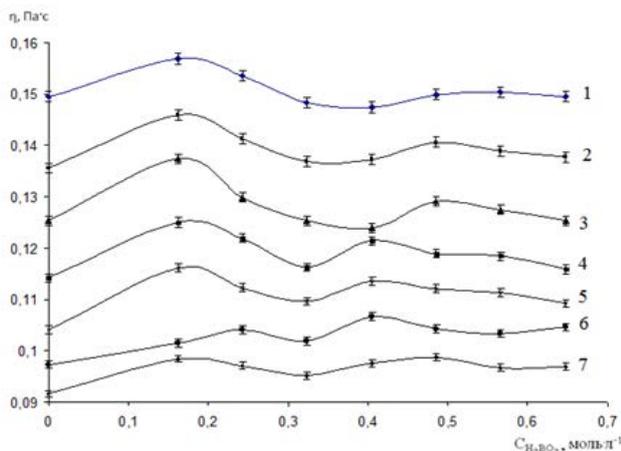


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости электролитов никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 М, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 0.3 М и H_3BO_3 — X М от концентрации H_3BO_3 при температурах, °С: 25 (1); 30 (2); 35 (3); 40 (4); 45 (5); 50 (6); 55 (7)

Концентрационная зависимость динамической вязкости (η) должна соотноситься с изменением энергетических затрат процесса вязкого течения. Поэтому представляло интерес изучить энтальпию активации вязкого течения (ΔH_η^*), характеризующую величину потенциального барьера перехода молекул растворителя из одного положения равновесия в другое [14]. Расчет величины ΔH_η^* проводился из анализа температурной зависимости кинематической вязкости изучаемых растворов в координатах $\lg \nu$, $1/T$ (рис. 3) по уравнению:

$$\Delta H_\eta^* = 2,3R \cdot \frac{d \lg \nu}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Полученные значения ΔH_η^* подтверждают упорядочивающее действие H_3BO_3 на структуру исследуемых растворов до концентрации 0.404 моль·л⁻¹ (ΔH_η^* воды составляет 16.26 кДж·моль⁻¹ [14]) и позволяют высказать предположение

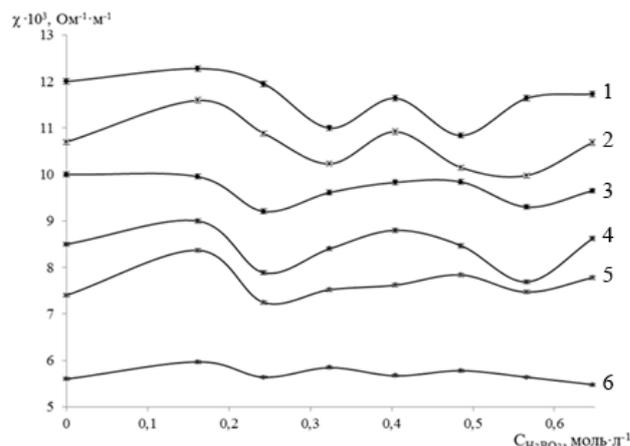


Рис. 2. Зависимость электропроводности электролитов никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 М, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 0.3 М и H_3BO_3 — X М от концентрации H_3BO_3 при температурах, °С: 1) 25, 2) 35, 3) 40, 4) 45, 5) 50, 6) 55

о структурировании раствора в диапазоне концентраций H_3BO_3 0.404—0.485 моль·л⁻¹ (табл. 2), которое может быть связано с комплексобразованием в электролите. Известно, что ионы никеля существуют в воде в виде аквакомплексов с координационным числом 6 и 4 [19, 20]. Увеличение концентрации борной кислоты в составе электролита, вероятно, приводит к вытеснению молекул H_2O из аквакомплекса, образуется комплекс, содержащий в качестве лиганд молекулы воды и борной кислоты. Рост концентрации H_3BO_3 в водном электролите более 0.485 моль·л⁻¹ может сопровождаться усилением разрушающего действия на систему водородных связей в структуре воды ($\Delta H_\eta^* = 11.47$ кДж·моль⁻¹ при 0.566 моль·л⁻¹) и последующим формированием новой структуры полиборных кислот [18] ($\Delta H_\eta^* = 12.74$ кДж·моль⁻¹ при 0.647 моль·л⁻¹). Зависимость величины ΔH_η^* для раствора с концентрацией H_3BO_3 0.404 моль·л⁻¹ от температуры свидетельствует о нестабильности образующегося комплекса в изучаемом диапазоне температур.

Таблица 2. Значение ΔH_η^* электролита никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 М, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 0.3 М и H_3BO_3 — X М

		ΔH_η^* , кДж·моль ⁻¹						
$C_{\text{H}_3\text{BO}_3}$, М		0.16	0.243	0.323	0.404	0.485	0.566	0.647
t , °С	25—55	13.38	11.47	11.47		12.74	11.47	12.74
	25—35				12.23			
	40—55				19.11			

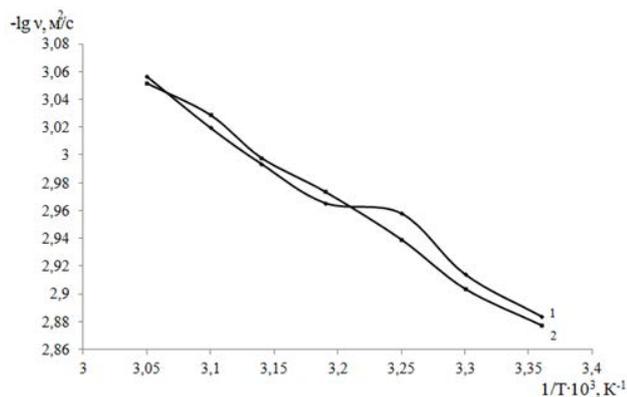


Рис. 3. Зависимость $\lg v, 1/T$ в электролите никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 М, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 0.3 М и H_3BO_3 — 0.404 (1), 0.485 (2) М

Таким образом, установленная концентрационная зависимость электропроводности и вязкости малокомпонентного раствора никелирования от содержания борной кислоты и рассчитанные величины энтальпии активации вязкого течения в изучаемых составах электролитов свидетельствуют о возможности образования комплексных соединений ионов Ni^{2+} с борной кислотой в данных электролитах. Выявлен диапазон концентраций H_3BO_3 , от 0.404 до 0.485 М, представляющий интерес для практического использования в мало-концентрированном электролите никелирования, содержащего $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 М, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 0.3 М и H_3BO_3 — X М, как обладающий достаточно высокой электропроводностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальванотехника/справочник. [под ред. А. М. Гинберга]. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
2. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
3. Цупак Т. Е., Бек Р. Ю., ДзиеУей, Шураева Л. И. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 855.

4. Шептицка Б. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 805.

5. Перельгин Ю. П., Киреев С. Ю., Липовский В. В., Ягниненко Н. В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. № 2. С. 14.

6. Седойкин А. А., Цупак Т. Е. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 3. С. 343.

7. Соцкая Н. В., Долгих О. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 3. С. 514.

8. Бинскаускене Э. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 4. С. 372.

9. Долгих О. В., Ву Тхи Зуен, Литвинова Е. А. // Актуальные проблемы электрохимической технологии. Сборник статей молодых ученых. Том I. Саратов: ГАОУ ДПО «СарИПКИПРО», 2011. С. 82.

10. Пеганова Н. В. Автореф. дисс. ... на соискание ученой степени канд. хим. наук. М., 2008. 17 с.

11. Соловьева Н. Д., Танайлова И. А. // Актуальные проблемы электрохимической технологии. Сборник статей молодых ученых. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. С. 93—96.

12. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Издательство АН СССР, 1957. 182 с.

13. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.

14. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.

15. Бушуев Е. Г., Лященко А. К. // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 38.

16. Юхневич Г. В. // Журнал структурной химии. 1984. Т. 28. № 2. С. 71.

17. Медведев Г. И., Макрушин Н. А., Хамуньела В. // ЖПХ. 2007. Т. 80. Вып. 8. С. 1276—1281.

18. Каранетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981. 632 с.

19. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия: Учебник для хим. и химико-технол. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1994. 608 с.

20. Кузнецов Н. Т., Степин Б. Д., Алибберова Л. Ю., Рукк Н. С. Комплексные соединения. Методическое пособие. М.: МИТХТ, 2002 г.

Соловьева Нина Дмитриевна — д. т. н., профессор, зав. кафедрой «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский технический университет имени Гагарина Ю. А.»; тел.: (8453) 953553, e-mail: tepeti@mail.ru

Фролова Ирина Ильинична — аспирант кафедры «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский технический университет имени Гагарина Ю. А.»; тел.: (8453) 953553, e-mail: tepsstu@mail.ru

Solov'yova Nina D. — Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department «Technology of electrochemical productions», Engels Technological Institute (branch) FGBOU VPO «Saratov Technical University named after Gagarin Y. A.»; tel.: (8453) 953553, e-mail: tepeti@mail.ru

Frolova Irina I. — Postgraduate Student of the Department «Technology of electrochemical productions», Engels Technological Institute (branch) FGBOU VPO «Saratov Technical University named after Gagarin Y. A.»; tel.: (8453) 953553, e-mail: tepsstu@mail.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОКОМПОНЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ

Легкая Дарья Александровна — аспирант кафедры «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский технический университет имени Гагарина Ю. А.»; тел.: (8453) 953553, e-mail: tepeti@mail.ru

Legkaya Darya A. — Postgraduate Student of the Department «Technology of electrochemical productions», Engels Technological Institute (branch) FGBOU VPO «Saratov Technical University named after Gagarin Y. A.»; tel.: (8453) 953553, e-mail: tepeti@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ПЕНООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ АМИДОПРОПИЛГИДРОКСИСУЛЬФОБЕТАИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2014 Н. В. Столповская¹, А. В. Зорина¹, П. А. Картавец¹, А. А. Гринева¹, К. Д. Шихалиева²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

²Воронежская государственная академия им. Н. Н. Бурденко, ул. Студенческая, 10, 394036 Воронеж, Россия
e-mail: Gusmv@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.05.2014 г.

Аннотация. Установлена зависимость величины пенообразующей способности амидопропилгидроксисульфобетаинов, полученных из растительных масел, от структурных особенностей углеводородного фрагмента жирных кислот в их составе.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, амидопропилгидроксисульфобетаины, пенообразующая способность, растительное масло.

ВВЕДЕНИЕ

Среди поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко распространены бетаиноподобные структуры [1—3]. Ранее были охарактеризованы амидопропилбетаины, полученные на основе растительных масел. Показано, что структура остатков жирных кислот существенно влияет на пенообразующие свойства данного класса ПАВ [4]. В настоящей работе были изучены амидопропилгидроксисульфобетаины (гидроксисультаины), представляющие собой цвиттерионные соединения, содержащие остатки жирных кислот различных растительных масел.

Цель данной работы заключалась в исследовании физико-химических характеристик гидроксисультаинов, полученных из различных растительных масел (подсолнечного, пальмового, кокосового), и установлении влияния жирно-кислотного состава исходного сырья на пенообразующую способность гидроксисульфобетаинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот растительных масел и амидопропилгидроксисульфобетаинов на их основе.

0.3 Моль N, N-диметиламинопропиламина помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, 1.3 мл 3 М раствора метилата натрия в метаноле, нагревают до 90 °С и выдерживают при этой температуре 20 мин. Добавляют 0.1 моль соответствующего растительного масла и выдерживают при 100 °С в течение 2.5 часов. Смесь охлаждают до 30 °С, добавляют 0.3 моль 2-гидрокси-3-хлорпропансульфоната натрия, 250 мл этанола и 50 мл воды. Реакционную массу выдерживают в течение 3 часов при температуре 80 °С, затем добавляют 0.3 моль карбоната натрия и кипятят еще 6 часов. Выпавший по охлаждению осадок неорганических солей отфильтровывают. Остаток упаривают на роторном испарителе. Для дополнительной очистки продукта от неорганических примесей, остаток растворяют в 150 мл изопропилового спирта, выпавший осадок отфильтровывают, растворитель отгоняют на роторном испарителе.

Получают соответствующие амидопропилгидроксисульфобетаины с выходом 90%. (Характеристики и количества исходных реагентов представлены в табл. 1).

Пенообразующую способность амидопропилгидроксисульфобетаинов на основе растительных масел определяли согласно ГОСТ 22567.1—77.

Пенообразующую способность амидопропилгидроксисульфобетаинов на основе растительных масел определяли согласно ГОСТ 22567.1—77.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез сульфобетаинов основан на реакции алкилирования третичной аминогруппы пропансультоном или натриевой солью 3-хлорпропансульфокислоты [5, 6]. В составе композиций косметических средств используются и гидроксипроизводные сультаинов, которые получают взаимодействием с 2-гидрокси-3-хлорпропансульфонатом натрия.

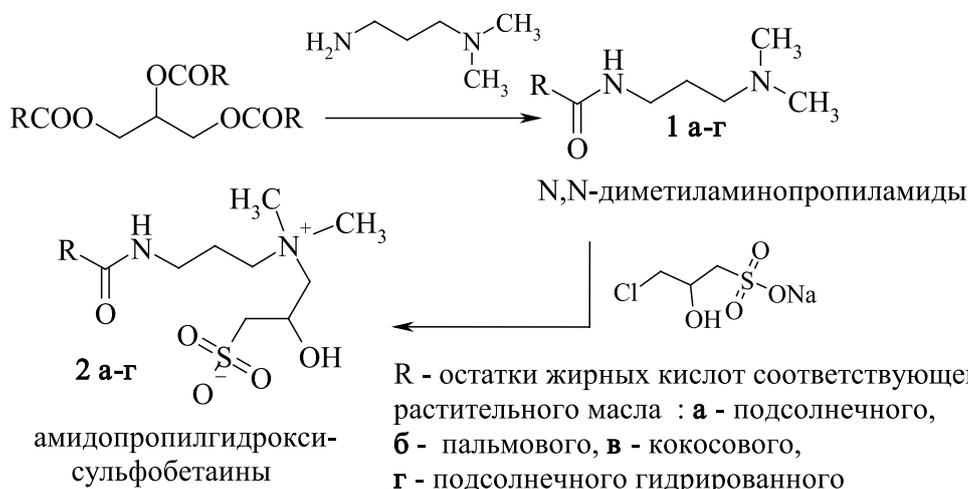
Таблица 1. Характеристики и количества исходных реагентов

Наименование исходного вещества	Количество вещества, моль	Израсходовано			
		масса		Объём, мл	Плотность, г/мл
		г	г/моль		
Масло подсолнечное	0.1	87.5	875	81	0.925
Масло пальмовое	0.1	73.4	734	-	-
Масло кокосовое	0.1	67.7	677	-	-
Масло подсолнечное гидрированное	0.1	88.8	888	-	-
N, N-диметил-аминопропиламин	0.3	30.6	102	37	0.827
Метилат натрия	0.038	2.1	54	-	-
2-гидрокси-3-хлорпропансульфонат натрия	0.30	58.98	196.59	-	-
Этанол	4.28	197.4	46	250	0.789
Дистиллированная вода	1.11	25	18	25	1
Изопропиловый спирт	1.96	117.8	60	150	0.785

В качестве исходных субстратов, содержащих третичную аминогруппу, в синтезе сультаинов и гидроксисультаинов используют как длинноцепочечные алифатические амины, так и N,N-диметил-аминопропиламин жирных кислот, в том числе и растительного происхождения.

На ряде производных сультаинов показано влияние длины и кратных связей углеводородного радикала на различные физико-химические характеристики. Например, установлено, что с увеличе-

нием длины углеводородного радикала (до C14) в гидроксисульфобетаинах наблюдается увеличение их способности к мицеллообразованию [7]. Наличие кратной связи в амидопропилсульфобетаинах, содержащих в своей структуре остаток олеиновой кислоты, обуславливает самоорганизацию мицелл в водных растворах, что в свою очередь приводит к проявлению уникальных физических свойств [8—9].



В состав триглицеридов различных растительных масел входит разный набор остатков жирных кислот (ГОСТ 30623—98). Подсолнечное масло, широко распространенное в России, содержит значительное количество жирных кислот с одной или несколькими двойными связями. В то время как триглицериды тропических масел (пальмового, кокосового) включают остатки насыщенных жирных кислот с более короткой углеродной цепью.

В настоящей работе был получен спектр амидопропилгидроксисульфобетаинов **2а-г** на основе различных растительных масел: подсолнечного, пальмового, кокосового и подсолнечного гидрированного.

Амидированием триглицеридов растительных масел N, N-диметил-1,3-пропандиамином получают ряд N, N-диметиламинопропиламидов **1 а-г**, которые алкилируют 2-гидрокси-3-хлорпропансульфонатом натрия с образованием целевых амидопропилгидроксисульфобетаинов **2а-г**.

В табл. 2 представлены характеристики амидопропилгидроксисульфобетаинов **2 а-г**, которые представляют собой пастообразные вещества светло-коричневого цвета, хорошо растворимые в воде. Полученные амидопропилгидроксисульфобетаины **2 а-г** характеризуются высокими значениями массовой доли активного вещества (75—81 %), содержат 2—4 % хлоридов, до 3 % воды. Значение йодного числа характеризует содержание кратных связей в триглицеридах. Так для гидроксисульфобетаинов, полученных на основе подсолнечного масла, оно равно 75.4 гI₂/100г, а для производных гидрированного подсолнечного масла этот показатель снижается до минимального значения 9.5 гI₂/100г, что свидетельствует о практически полном гидрировании кратных связей. Значения рН 5%-ных водных растворов амидопропилгидроксисульфобетаинов находятся в интервале от 8.9 до 9.8.

Установлена зависимость пенообразующей способности гидроксисульфобетаинов **2 а-г** от жирно-

Таблица 2. Характеристики гидроксисульфобетаинов **2 а-г**

№	Вещество	Внешний вид (ГОСТ 23361—78)	Средняя молекулярная масса, Мг/моль	Содержание воды, % (ГОСТ 14870—77)	Массовая доля акт. в-ва, % (ГОСТ 30828—2002)	рН (5% р-р) (ГОСТ 22567.5—93)	Содержание хлоридов, % (ГОСТ 30828—2002)	Йодное число, г I ₂ /100 г (ГОСТ Р ИСО 3961—2010)	Пенообразующая способность, мм (ГОСТ 22567.1—77)	Устойчивость пены, % (ГОСТ 22567.1—77)
2 а	Гидроксисульфобетаины N,N-диметиламинопропил-амидов жирных кислот подсолнечного масла	Паста светло-коричневого цвета	501	2	81	8.93	2.0	75.4	80	94
2 б	Гидроксисульфобетаины N, N-диметиламинопропиламидов жирных кислот пальмового масла	Паста светло-коричневого цвета	454	3	75	9.84	4.0	24.5	170	94
2 в	Гидроксисульфобетаины N, N-диметиламинопропиламидов жирных кислот кокосового масла	Паста светло-коричневого цвета	435	-	80	9.50	3.0	13.2	210	94
2 г	Гидроксисульфобетаины N, N-диметиламинопропиламидов жирных кислот подсолнечного гидрированного масла	Паста светло-коричневого цвета	505	0.5	78	9.45	2.5	9.5	110	94

кислотного состава исходного растительного масла. Так при увеличении длины углеводородного радикала жирных кислот при переходе от кокосового масла к пальмовому и подсолнечному гидрированному наблюдается существенное снижение пенообразующей способности от 210 мм до 110 мм. Для гидроксисульфата, полученного на основе подсолнечного масла, пенообразующая способность равна 80 мм, что на 25 % ниже, чем для гидрированного аналога.

Таким образом, наибольшей пенообразующей способностью обладают гидроксисульфаты на основе кокосового и пальмового масел. Помимо доминирующего влияния длины углеводородной цепи на величине пенообразующей способности сказывается и наличие кратных связей в составе исходных триглицеридов.

Устойчивость пены для всех синтезированных гидроксисульфатов составляет 94 % и не зависит от структуры растительного сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для амидопропилгидроксисульфобетаинов, полученных на основе растительных масел, с увеличением длины и степени ненасыщенности углеводородного радикала в остатках жирных кислот

происходит снижение пенообразующей способности. Устойчивость пены гидроксисульфатов не зависит от жирнокислотного состава исходных растительных триглицеридов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.G25.31.0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi-Fa Wang, Takeshi Furuno, Zhi Cheng // J. Wood Sci. 2002. V. 48. P. 419—424.
2. Пат. 20070060762 (2007) США // Akiko Kawashima, Toshio Yajima, заявл. 06.10.2004; опубл. 15.03.2007. 13 с.
3. Пат. 101654421 (2010) Китай // Weisong Wang, et al., заявл. 27.08.2009; опубл. 24.02.2010. 6 с.
4. М. Ю. Крысин и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 1. С. 50—54.
5. Пат. 4891159 (1990). США // Richard J. Nadolsky, заявл. 27.08.1986; опубл. 01.02.1990. 8 с.
6. Пат. 989497 (1965). Великобритания // Hans S. Mannheimer, заявл. 12.02.1962; опубл. 22.04.1965. 23 с.
7. Hailin Zhu, et al. // J. Surfact. Deterg. 2014. V. 17. P. 303—307.
8. Zonglin Chu, et al. // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 4485.
9. Zonglin Chuab, Yujun Feng // Soft Matter. 2010. V. 6. P. 6065—6067.

Столповская Надежда Владимировна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208521, e-mail: Gusnv@yandex.ru

Зорина Анна Вячеславовна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208521, e-mail: khrum1@bk.ru

Гринева Алина Алексеевна — магистрант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208433; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Картавец Павел Александрович — аспирант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208521; e-mail: pavlusha.vrn@mail.ru

Шихалиева Ксения Джамильевна — к. х. н., ассистент кафедры химии, Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко, тел.: (473) 2697726, e-mail: kaf261@rambler.ru

Stolpovskaya Nadezhda V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (473) 2208521; e-mail: Gusnv@yandex.ru

Zorina Anna V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (473) 2208521; e-mail: khrum1@bk.ru

Grineva Alina A. — master student, Organic Chemistry Department; Voronezh State University; tel.: (4732) 208433; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Kartevtsev Pavel A. — post graduate student, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208433; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Shikhalieva Ksenia — Dr. Sci. (Chem.), Assistant, Department of the Chemistry, Voronezh State Medical Academy, tel.: (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Sn-P

© 2014 Т. П. Сушкова¹, Е. Ю. Кононова¹, Ю. А. Савинова², Е. С. Дорохина¹, Г. В. Семенова¹

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1,
394006 Воронеж, Россия

² ООО «Институт Гипроникель», Гражданский просп., 11,
195220 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 23.04.2014 г.

Аннотация. Промежуточные фазы в системе Sn — P были изучены методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Фосфид олова состава Sn_3P_4 получен двухтемпературным отжигом в течение 170 часов фазы Sn_4P_3 в парах красного фосфора при 773 К и давлении 3.5 атм. Монофосфид олова наряду с Sn_4P_3 и Sn_3P_4 присутствует в охлажденных со скоростью 5 К/мин сплавах валового состава $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$. Уменьшение скорости охлаждения до 0.8 К/мин привело к получению образца, в котором по данным РФА фаза SnP доминирует. Монофосфид олова, хотя и является метастабильной фазой, обладает большой кинетической устойчивостью при низких температурах, однако выше 773 К по данным РЭМ и РСМА практически отсутствует в образцах.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, фосфиды олова.

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к изучению фосфидов металлов связан с их перспективными каталитическими, электрическими и магнитными свойствами. В последние годы, несмотря на специфические условия синтеза, широко исследуются и применяются фосфиды олова [1—5]. В связи с этим актуально экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе олово — фосфор.

В первой работе [6], посвященной изучению Т-х-диаграммы Sn — P, были обнаружены три промежуточные фазы: Sn_4P_3 , Sn_3P_4 и SnP_3 , однако вопрос о количестве стабильных фаз в системе до сих пор остается открытым, а диаграмма состояния Sn — P практически не исследована в области составов более 47 мол.% фосфора.

В системе Sn — P обнаружены и фазы высокого давления с тетрагональной и кубической структурой [7, 8]. Впервые о существовании монофосфида олова при обычных давлениях было сообщено в работе [9]. Авторы охарактеризовали данную фазу как гексагональную с параметрами элементарной ячейки: $a = 0.878$ и $c = 0.598$ нм.

Автор [10] предпринял попытку получить SnP при обычном давлении в интервале температур от 573 до 773 К, но на рентгенограммах продукта были обнаружены только некоторые слабые линии, близ-

кие к самым интенсивным линиям SnP, как единственный признак существования такой фазы. Согласно [6] при металлографическом исследовании системы Sn — P между Sn_4P_3 и Sn_3P_4 при 50 мол.% зафиксирована эвтектическая смесь.

В работе [11] SnP был синтезирован из смеси Sn и P с составом 52 мол.% P при 883 К со скоростью охлаждения 0.8 К/мин. Продукт реакции был темно-серого цвета, с металлическим блеском, прекрасно скалывался в одном направлении, поверхность скола напоминала слюду. Металлографическое исследование темно-серого реакционного продукта показало существование единственной фазы. Рентгенографическое исследование методом порошка позволило авторам установить гексагональную структуру с параметрами ячейки: $a = 0.43922$ и $c = 0.6060$ нм. Вдвое больший параметр a , полученный в работе [9], автор [11] связывает с возможным присутствием в образцах примеси фазы Sn_4P_3 . Противоречивость работ [6, 9, 11] он объясняет метастабильностью фазы SnP, обусловленной высокой энергией нуклеации монофосфида по сравнению с другими смежными фазами в системе.

Попытки получить аналогичным образом монофосфид олова из эквимольной смеси Sn и P не были удачными, образовывалась смесь Sn_4P_3

и Sn_3P_4 [11]. Также не удалось получить SnP реакцией между P и Sn в твердом состоянии в области температур 673—773 К [10].

Трудность получения другой фазы Sn_3P_4 неоднократно упоминалась в литературе [3, 12], при этом рентгенографические данные об этой фазе были получены в [2] на образцах, приготовленных путем длительного отжига при 735 К таблеток спрессованных порошков металлического олова и красного фосфора и затем охлажденных со скоростью 0.1 К/мин. При этом сами авторы упоминали о наличии в продукте следов второго фосфида Sn_4P_3 .

Цель настоящей работы заключалась в исследовании условий получения промежуточных фаз SnP и Sn_3P_4 в системе олово — фосфор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение фосфидов олова проводили как прямым синтезом из компонентов (использовалось олово марки ОВЧ-000 и красный фосфор ОСЧ-9-5) в вакуумированных до остаточного давления 5×10^{-4} гПа кварцевых ампулах, так и двухтемпературным методом, выдерживая предварительно полученные сплавы при определенном давлении пара фосфора. Конкретные режимы и результаты синтезов описаны ниже. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе Tescan 5130MM с системой микроанализа «INCA» (оснащен EDS-детектором с площадью кристалла 80 мм²). При определении количественного состава фаз чувствительность была не ниже 0.1 масс. %.

Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка на дифрактометре ARLX'TRA, где в качестве источника рентгеновского излучения используется Cu рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт (λ (Cu $K\alpha_1$) = 0.1541 нм, λ (Cu $K\alpha_2$) = 0.1544 нм), шаг съемки 0.04°, время выдержки 3.0 секунды. Для расшифровки полученных дифрактограмм применяли таблицы карточки JCPDS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на наличие на диаграмме состояния Sn — P нескольких стабильно существующих фаз, легко получается лишь фосфид Sn_4P_3 . При синтезе сплава эквимольного состава, который соответствует гетерофазной смеси фосфидов на фазовой диаграмме, можно ожидать, что сплав будет содержать практически равное по массе количество Sn_4P_3 и Sn_3P_4 . Однако при резком охлаждении расплава такого состава (закалка в холодную воду) был получен образец, по данным РФА представляющий собой фосфид Sn_4P_3 с небольшой примесью Sn_3P_4 : на рентгенограмме наблюдались всего три линии Sn_3P_4 малой интенсивности (рис. 1 а).

Рентгенофазовый анализ ряда сплавов, охлажденных со скоростью ~5 К/мин, составы которых отвечают гетерофазной области (в том числе $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$), показал увеличение количества и интенсивности рефлексов фазы Sn_3P_4 , однако при этом на рентгенограмме появляются рефлексы третьей фазы — монофосфида олова (рис. 1 б), что свидетельствует о неравновесном состоянии образцов.

Нами была предпринята попытка получить Sn_3P_4 прямым синтезом из стехиометрических количеств металлического олова и красного фосфора, однако как следует из данных рентгенофазо-

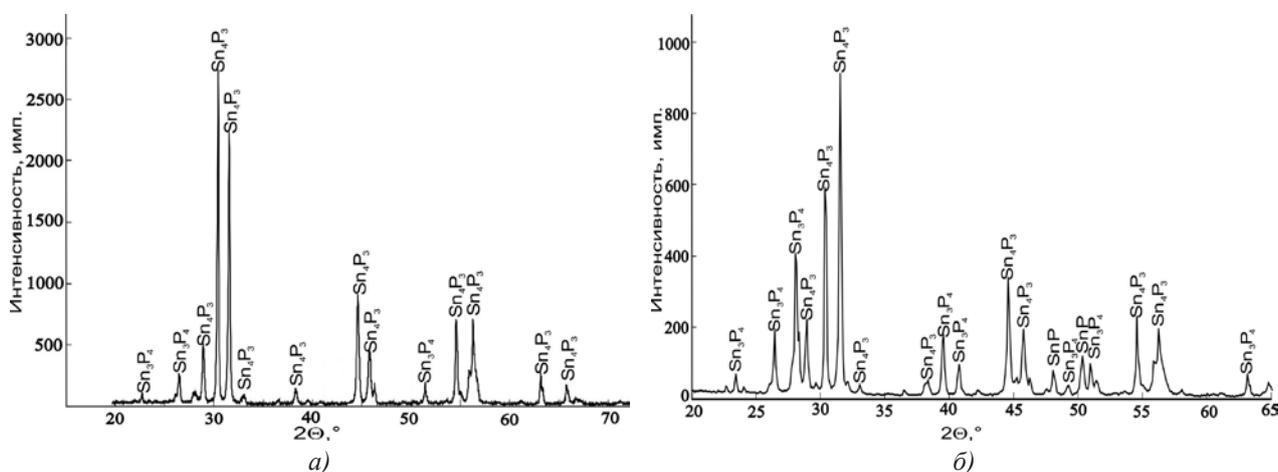


Рис. 1. Рентгенограммы сплавов состава $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$: а — закалка, б — охлаждение со скоростью 5 К/мин

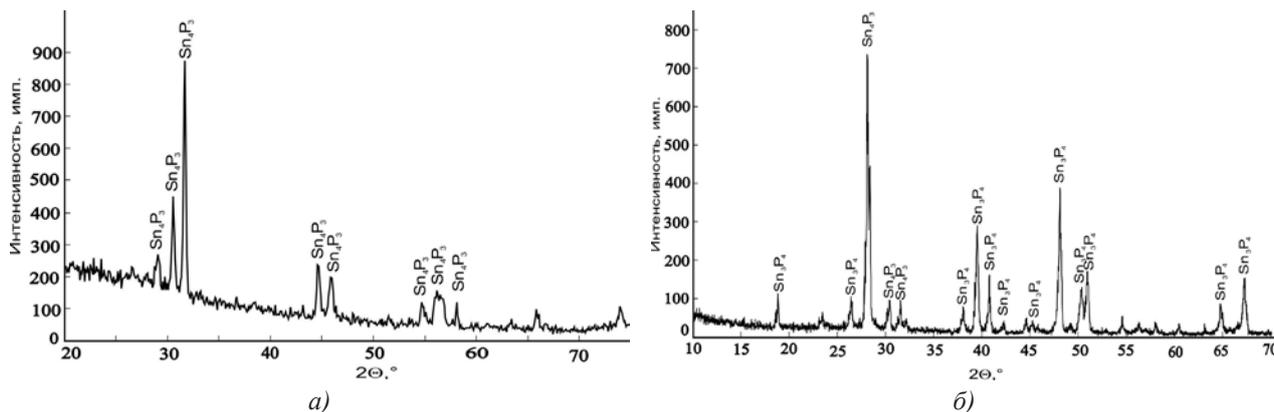


Рис. 2. Рентгенограммы сплавов с валовым составом $\text{Sn}_{0.43}\text{P}_{0.57}$, полученных прямым синтезом при различных режимах: *a* — со скоростью охлаждения 5 К/мин; *б* — со скоростью охлаждения 1 К/мин

вого анализа (рис. 2*a*), продукт представлял практически фазу Sn_4P_3 . Среди причин, приводящих к такому результату, можно выделить две: необходимость учета значительного давления пара фосфора, а также кинетический фактор.

Изменение режима прямого синтеза, а именно увеличение времени выдержки при температуре 863 К до 8 часов и снижение скорости охлаждения до 1 К/мин, позволило получить образцы, в которых Sn_3P_4 преобладает, но примесь второй, более легко формирующейся фазы Sn_4P_3 все же остается (рис. 2*б*).

Поскольку данные о равновесном давлении пара фосфора в системе Sn — P крайне отрывочны и противоречивы [13, 14], был проведен следующий эксперимент. Предварительно синтезированные образцы Sn_4P_3 подвергали длительному двухтемпературному отжигу в парах фосфора. Фосфид находился при температуре 773 К в горячей зоне печи, фосфор — в холодной зоне; температура холодной зоны задавалась равной 633, 723,

763 К, чему соответствуют давления пара красного фосфора 0.2; 2.3; 6 атм. После 200 часов отжига проводился рентгенофазовый анализ образцов. Он показал, что при давлении пара фосфора 6 атм образец становится двухфазным, на рентгенограммах появляются пики, соответствующие фазе Sn_3P_4 .

Соответственно этому, фосфид олова состава Sn_3P_4 пробовали получить путем выдержки фазы Sn_4P_3 в течение 50 часов при 773 К в парах красного фосфора при давлении последнего 6 атм. Продукт представлял гетерофазную смесь фосфидов (рис. 3*a*), при этом в реакционной зоне ампулы присутствовало значительное количество непрореагировавшего красного фосфора. Уменьшение давления насыщенного пара фосфора до 3.5 атм и существенное увеличение времени выдержки до 170 часов позволило получить образец, рентгенограмма которого полностью соответствовала фосфиду олова состава Sn_3P_4 , а примесь второй фазы была минимальна (рис. 3*б*).

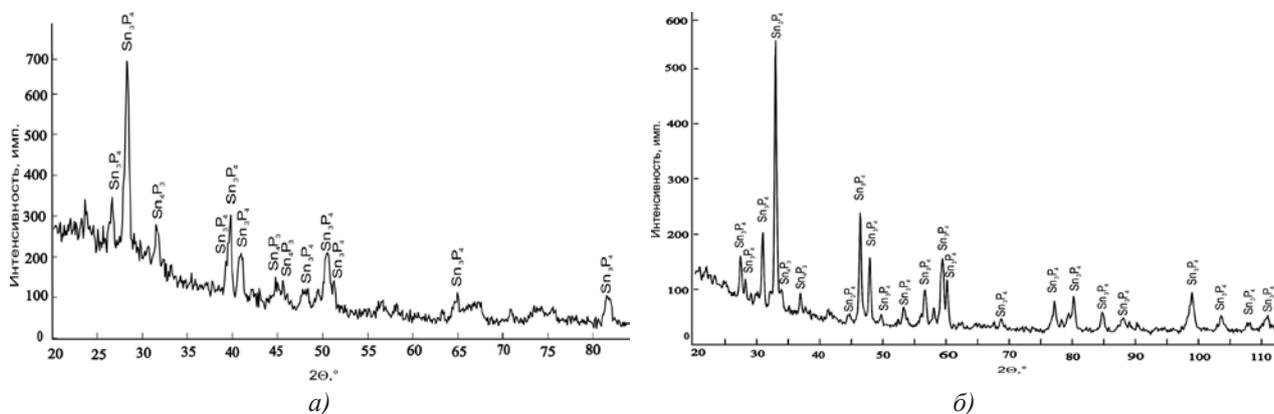


Рис. 3. Рентгенограммы сплавов с валовым составом $\text{Sn}_{0.43}\text{P}_{0.57}$, полученных двухтемпературным отжигом: *a* — в течение 50 часов при 773 К и давлении фосфора 6 атм.; *б* — в течение 170 часов при 773 К и давлении фосфора 3.5 атм

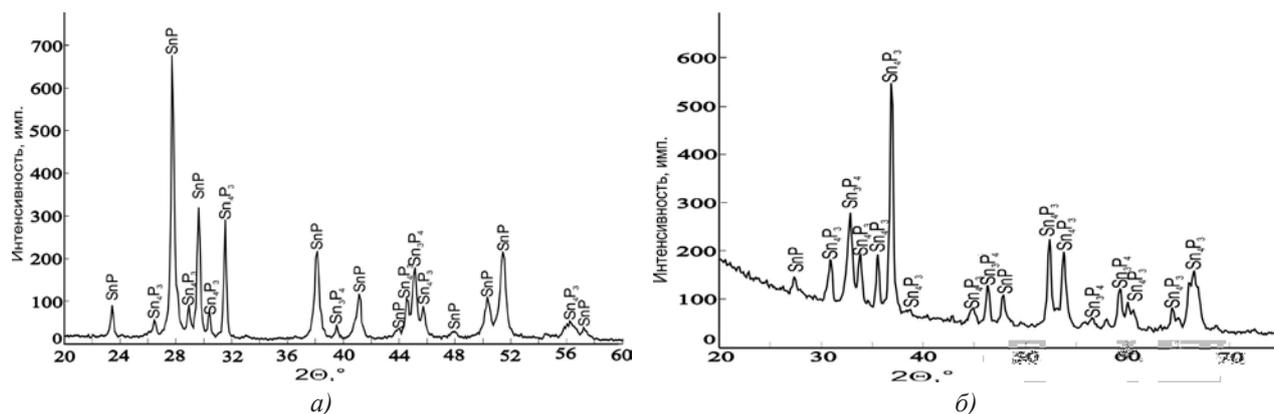


Рис. 4. Рентгенограмма сплава состава $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, полученного в условиях медленного охлаждения со скоростью 0.8 К/мин: *a* — до отжига; *б* — после 170 часов отжига при температуре 643 К

Особый интерес представляло исследование условий образования и существования монофосфида олова. Ранее уже упоминалось, что эта фаза наряду с Sn_4P_3 и Sn_3P_4 присутствует в охлажденных со скоростью 5 К/мин сплавах $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$. Уменьшение скорости охлаждения до 0.8 К/мин привело к получению образца, в котором по данным РФА фаза SnP доминирует (рис. 4*a*), при этом вид образца отличается от типичного гетерофазного, как это было у быстро охлажденного сплава. Полученный при медленном охлаждении образец имел слоистую структуру и состоял из «чешуек» с зеркальной поверхностью.

Чтобы выяснить, насколько устойчива фаза SnP при низких температурах, был проведен отжиг при температуре 643 К. После 170 ч отжига число рефлексов SnP на рентгенограмме значительно уменьшается (рис. 4*б*), т. е. фаза все-таки распадается, хотя и очень медленно.

Возникает предположение, что SnP может существовать как стабильная фаза в некотором температурном интервале: ниже эвтектической температуры, соответствующей процессу $\text{L} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}_3\text{P}_4$, и выше комнатной. Для проверки этой версии образец разделили на несколько кусочков и отжидали их в течение 50 ч при температурах

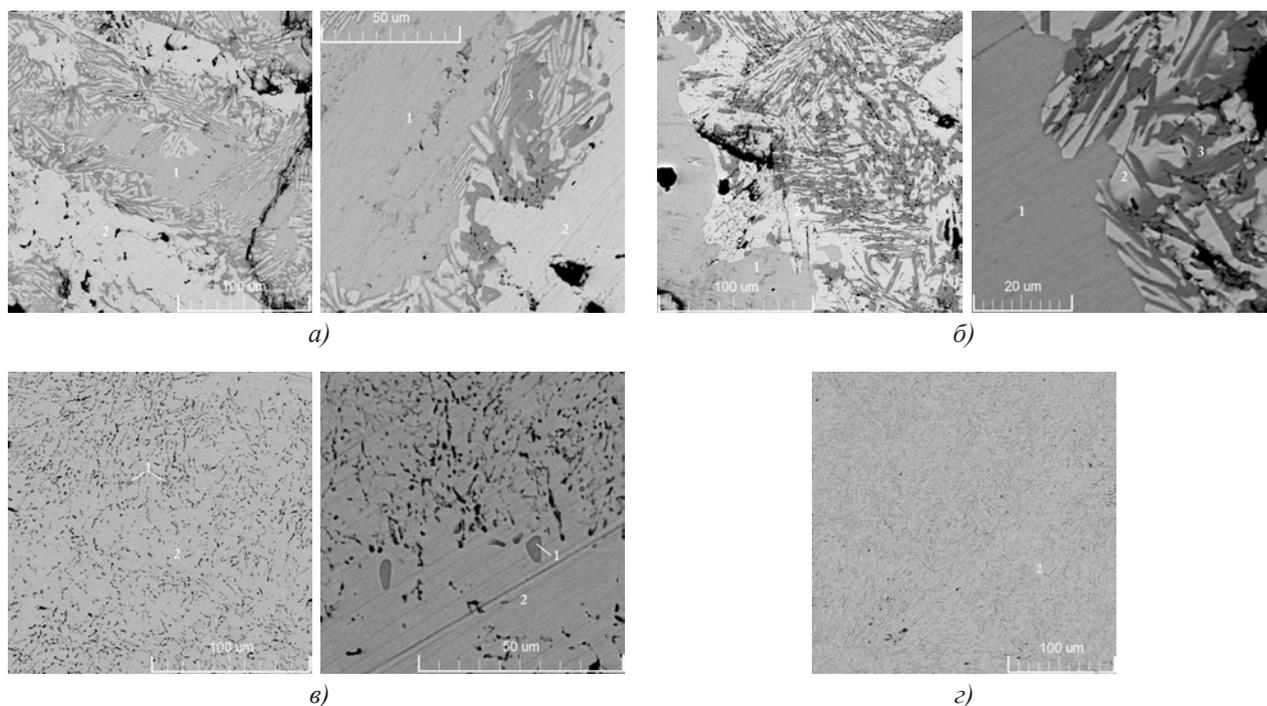


Рис. 5. Результаты РЭМ сплавов $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, отожженных при температуре 623 (*a*), 673 (*б*), 723 (*в*) и 773 К (*г*). Цифрами обозначены фазы: 1 — SnP, 2 — Sn_4P_3 , 3 — Sn_3P_4

623, 673, 723 и 773 К, а затем закаливали в холодную воду. На рис. 5 приведены результаты микроскопического исследования (РЭМ) этих образцов при различном увеличении.

При температуре 623 и 673 К монофосфид олова присутствует в значительном количестве (рис. 5а, б). При повышении температуры фаза SnP становится менее распространённой, распределена резко неравномерно (ориентировочно, объемная доля фазы не превышает 0.1 % об. образца), однако при более сильном увеличении (50 нм) области данной фазы были обнаружены (рис. 5в). В объеме основной фазы распределены субмикронные включения; учитывая размер включений, провести их количественный анализ не представляется возможным (рис. 5в, з). То есть температура чуть выше 773 К является верхним температурным пределом существования монофосфида олова.

Таким образом, можно сказать, что монофосфид олова обладает большой кинетической устойчивостью ниже 773 К, поэтому требуется гораздо более продолжительное время отжига для того, чтобы однозначно судить о стабильности этой фазы.

Фосфид состава Sn_3P_4 не может быть получен без примеси других фаз прямым синтезом из компонентов. Практически однофазные образцы получают в результате длительного двухтемператур-

ного отжига Sn_4P_3 в парах фосфора при давлении ~ 3.5 атм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim M., et al. // Adv. Funct. Mater. 2009. № 19. С. 1497—1514.
2. Zaikina J. V., et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 7. P. 2476—2483.
3. Kovnir K. A., et al. // J. of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. № 7. P. 3756—3762.
4. Kato Z., et al. // ECS Transactions. 2006. V. 1. № 4. P. 525—532.
5. Kim Y., et al. // Adv. Mater. 2007. № 19. P. 92—96.
6. Vivian A. C. // J. Inst. Met. 1920. V. 23. P. 325—336.
7. Osugi I., Namikawa R., Tanaka Y. // Rev. Phys. Chem. Japan. 1967. V. 37. № 2. 81 p.
8. Donohue P. C. // Inorganic Chemistry. 1970. V. 9. № 2. P. 335—337.
9. Katz G., Kohn Y. A., Broder Y. D. // Acta Crystallogr. 1957. № 10. 607 p.
10. Olofsson O. // Acta Chem. Scand. 1970. № 24. 1153 p.
11. Gullman J. // Journal of Solid State Chemistry. 1990. V. 87. P. 202—207.
12. Häggström L. // J. of Solid State Chemistry. 1975. № 13. P. 204—207.
13. Arita M., Kamo K. // Trans. Jpn. Inst. Met. 1985. V. 26. № 4. P. 242—250.
14. Ritcher A., Schmeterer C., Ipsier H. // Monatsh Chem. 2012. V. 143. P. 1593—1602.

Сушкова Татьяна Павловна — к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Кононова Елена Юрьевна — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Савинова Юлия Александровна — м. н. с. пирометаллургической лаборатории (ЛПМ) ООО «Институт Гипроникель»; e-mail: yasav@nikel.spb.su

Дорохина Елена Сергеевна — магистр кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Семенова Галина Владимировна — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Sushkova Tatyana P. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Kononova Elena U. — post-graduate student; Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Savinova Yulia A. — Junior Researcher of the Pyrometallurgical Laboratory (LPM) «Gipronikel Institute»; e-mail: yasav@nikel.spb.su

Dorokhina Elena S. — master of Science; Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Semenova Galina V. — Dr Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА НЕЛИНЕЙНЫХ ЭФФЕКТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕГРАЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ТРЕНИЯ ТРИБОСИСТЕМЫ ОТ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛА-НАПОЛНИТЕЛЯ

© 2014 А. Г. Сырков, Д. В. Фадеев, В. В. Тарабан, М. О. Силиванов

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», В. О., 21-линия, д. 2, 199106 С.-Петербург, Россия
e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2014 г.

Аннотация. Проведена оценка соотношения нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости интегрального показателя трения D трибосистемы со смазкой от гидрофобности (x) металла-наполнителя ($M = Ni, Cu, Al$), модифицированного в поверхностном слое четвертичными соединениями аммония. Обнаружено, что в системах с наполнителями на основе алюминия уменьшение значения D происходит по мере увеличения соотношения $|N/L|$. Минимальное значение D для Cu- и Al-содержащих систем в зависимости $D = \Phi(x)$ отвечает точкам (наполнителям) с максимальным отношением $|N/L|$. Выявлено аномальное увеличение D с ростом гидрофобности Ni-наполнителей.

Ключевые слова: нелинейные эффекты, адсорбционное модифицирование, дисперсные металлы, нанотрибология, трение, адгезия, смазка, антифрикционные свойства, гидрофобность, гетерогенные системы.

ВВЕДЕНИЕ

Нелинейность и нелинейные характеристики являются фундаментальными свойствами наноструктурированных объектов [1—3]. С этой точки зрения важными и малоизученными системами выступают поверхностно-наноструктурированные и модифицированные металлы [2]. Количественная оценка вклада нелинейных эффектов в зависимостях функциональных свойств названных материалов находится на начальном этапе. Вместе с тем, по современным представлениям именно нелинейность является причиной необычности свойств наноматериалов, в том числе в задачах триботехники и нанотрибологии [4—6]. Использование поверхностно-модифицированных дисперсных металлов наполнителей — перспективный путь регулирования и улучшения свойств смазок и других гетерогенных систем [2, 7—9]. Ранее показана продуктивность модифицирования порошков металлов препаратами на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА) с использованием принципов молекулярного наслаивания [7—9]. В работе [9] опытная зависимость интегрального показателя трения трибосистемы со смазкой (масло И-20) от скорости

окисления (с. о.) металла-наполнителя представлена в виде суперпозиции линейной функции и «гауссианы». Разделение линейной (L) и нелинейной (N) компоненты во взаимосвязи $D = F$ (с. о.) позволило количественно оценить их соотношение в зависимости от программы модифицирования наполнителя в парах ЧСА. Представляет теоретический и практический интерес проведение аналогичного рассмотрения для зависимости D от гидрофобности наполнителя, оцениваемой по величине обратной адсорбции паров воды ($x = 1/a$). Логика детального изучения зависимости $D = \phi(1/a)$ связана с той важной ролью, которую играют водоотталкивающие свойства нанопленки поверхностно-активного вещества (ПАВ) на твердой поверхности для формирования максимального антифрикционного эффекта (минимизации силы трения) в системе [10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методики модифицирования поверхности дисперсных металлов, измерения адсорбции паров воды (a), интегрального показателя трения D и аппроксимации опытных данных ранее подробно освещены в работах [7, 9]. Относительная погреш-

ность аппроксимации составляла для Cu-содержащих трибосистем 1.98 %, для Al-содержащих трибосистем — 2.34 %, для Ni-содержащих трибосистем — около 9 %. Исследуемая акустико-эмиссионным методом трибосистема представляла собой собственно трибологическую пару (стальные сверло и пластина) со смазкой (масло И-20), куда перед испытанием вводили в одинаковых количествах порошки металлов (M = Ni, Cu, Al), поверхностно — модифицированные в парах триамина (Т) и алкамона (А) по разной программе. Используемые программы включали либо обработку одним из препаратов с получением образцов вида М/Т или М/А, либо смесь препаратов с получением образцов вида М/ (А+Т), либо — последовательное модифицирование в Т и А с получением образца вида М/Т/А. В качестве образца сравнения использовали образец вида М/ГКЖ, обработанный в парах гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ-94), которая применяется в промышленном масштабе для гидрофобизации различных твердых материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В итоге математической обработки экспериментальных данных по D и a , приведенных в табл. 1—3, с помощью MathCad, получены следующие уравнения (в зависимости от металла-наполнителя):

$$\text{Ni: } D_x = -386.825 + 16.85x + 1288e^{-0.25(x-41.17)} \quad (1)$$

$$\text{Cu: } D_x = 3075.51 - 51.255x - 833.848e^{-2(x-38.462)^2} \quad (2)$$

$$\text{Al: } D_x = 4.947x - 5.904 \cdot 10^{-3}x^2 + 655.331e^{-0.03(x-434.783)^2} \quad (3)$$

Правая часть уравнений (1) и (2) для трибосистем, содержащих модифицированные никель и медь, как видно, представляет собой сумму линейной функции (A+Bx) и гауссиану в виде слагаемого $C \cdot e^{\beta(x-x_0)^2}$, где x_0 , как правило, соответствует значению аргумента в экстремуме зависимости. Для более точной аппроксимации опытных данных в Al-системах в правой части уравнения необходимо учитывать квадратичное слагаемое (x^2) с коэффициентом на уровне $5.9 \cdot 10^{-3}$ (см. уравнение (3)).

Таблица 1. Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости $D=\Phi(x)$ для Ni-содержащих трибосистем (средняя удельная поверхность наполнителя $0.50 \pm 0.04 \text{ м}^2/\text{г}$)

Вид порошка-наполнителя (1 масс.%)	D (эксп)	a	$1/a$	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента N	$ N/L $, отн. ед.
Ni/ГКЖ	500	0.0175	57.14	576	-76	0.13
Ni/ (А+Т)	280	0.0212	47.16	407	-128	0.31
Ni/А	610	0.0212	47.16	407	203	0.49
Ni/Т/А	1108	0.0205	48.78	435	673	1.55
Ni/Т	1700	0.0191	52.35	495	1205	2.43
Ni	280	0.0241	41.49	312	-32	0.10

Анализ данных табл. 1 показывает, что для Ni-трибосистем характерны наиболее высокие значения $|N/L|$. Для смазки с наполнителем Ni/Т отношение нелинейной компоненты к линейной достигает величины 2.43. Ранее в работе [11] отмечалось, что для трибосистем с Ni — наполнителями наблюдаются наиболее нелинейные зависимости между трибохимическими свойствами (наиболее низкие коэффициенты линейной корреляции). Не-

обычное поведение Ni — содержащих трибосистем (рис. 1) едва ли может быть объяснено возрастанием удельной поверхности порошка-наполнителя (см. табл. 1—3). По-видимому, это поведение связано с особенностями структуры поверхностного слоя наполнителя и со способностью карбонильного никеля достаточно сильно взаимодействовать с компонентами масла И-20 и с наносимыми нанослоями ЧСА [9].

Таблица 2. Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости $D=\Phi(x)$ для Cu-содержащих трибосистем (средняя удельная поверхность наполнителя $0.34\pm 0.02 \text{ м}^2/\text{г}$)

Вид порошка-наполнителя	D (эксп)	D (расч)	a	$1/a$	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента $ N_p $	$N/L, \%$
Cu/ГКЖ	580	574	0.0205	48.78	574	$2 \cdot 10^{-90}$	≈ 0
Cu/A	1300	1360	0.0299	33.44	1360	$1 \cdot 10^{-19}$	≈ 0
Cu/T	1100	1102	0.0268	37.31	1162	59	5.0
Cu/T/A	270	269	0.0260	38.46	1103	833	75.5
Cu	-	1923	0.0445	22.47	1923	$6 \cdot 10^{-220}$	≈ 0
Cu/(A+T)	1480	1421	0.0310	32.25	1421	$3 \cdot 10^{-31}$	≈ 0

Анализ данных табл. 2 показывает, что для систем, содержащих наполнители на основе меди, линейная часть (L) для зависимости $D=\Phi(x)$, как правило, существенно выше нелинейной компоненты (N), — на порядок и более. Исключение — система с наполнителем вида Cu/T/A, где на медь последовательно нанесены нанослои триагона (Т) и алкамона (А). Трибосистема с этим наполнителем, как показывает эксперимент и расчет, обеспечивает наименьшую силу трения (минимальный D) и наибольший антифрикционный эффект. Результат интересен с точки зрения интерпретации обнаруженного ранее эффекта безызносности Крагельского-Гаркунова [3]. Дело в том, что данный

эффект наблюдали в трибологической паре со смазкой, содержащей медь [3, 10].

Рис. 1 с нормированными координатами, позволяющими поместить на единый график все зависимости, включая зависимость для Al-систем (где « a » очень мало), показывает следующее. Он иллюстрирует усиление нелинейности зависимости в ряду Al, Cu, Ni (по наполнителю). Ранее это доказывалось расчетом коэффициентов линейной корреляции [11]. Кроме того, мы наглядно видим синергетический эффект снижения D для наполнителя вида Cu/T/A и аномальное существенное увеличение D с ростом гидрофобности Ni-наполнителей.

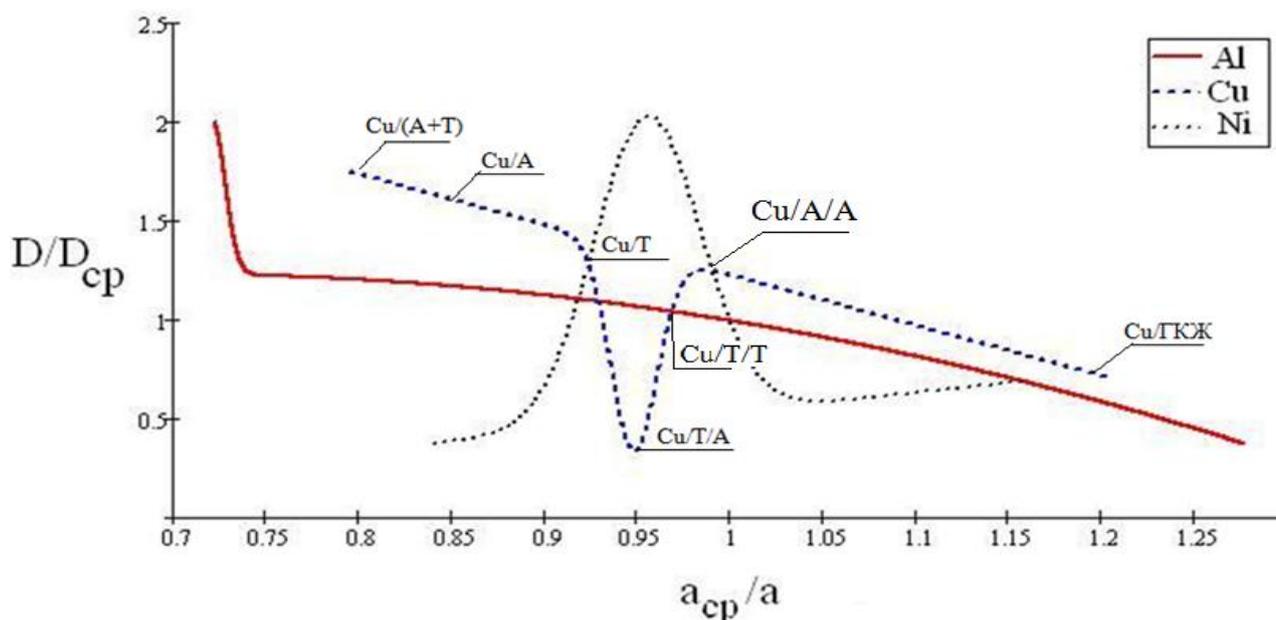


Рис. 1. Зависимость в нормированных координатах интегрального показателя трения D для смазки с модифицированными порошками-наполнителями на основе Al, Cu, Ni от водоотталкивающих свойств наполнителя

Таблица 3. Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости $D=\Phi(x)$ для Al-содержащих трибосистем (средняя удельная поверхность наполнителя $2.62\pm 0.10 \text{ м}^2/\text{г}$)

Вид порошка-наполнителя (1масс.%)	D (эксп.)	D (расч.)	a	$1/a$	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента $ N $ (расчетная)	$ N/L $, отн. ед.
Al/T	780	868	0.0017	588.24	2910	2042	0,70
Al/A	910	1030	0.0022	454.55	2249	1219	0,54
Al/(A+T)	300	314	0.0013	769.23	3805	3491	0,92
Al	1690	381	0.0023	434.78	2151	1770	0,83
Al/T/A	1000	788	0.0016	625.00	3092	2304	0,75

Анализ табл. 3 с данными для образцов на основе алюминия позволяет сделать вывод, что наиболее выраженные нелинейные свойства проявляет трибосистема с наполнителем Al/(A+T), обеспечивающим наименьший показатель D (300), и, следовательно, наилучшие антифрикционные свойства.

По способности снижать интегральный показатель трения в трибологической паре со смазкой наполнителями на основе меди, никеля и алюминия их можно расположить в следующей последовательности (рис. 2):

Наиболее простая зависимость D от $|N/L|$ наблюдается для Al — содержащих трибосистем. Из данных рис. 2 и рис. 3 следует, что D закономерно снижается по мере возрастания нелинейной компоненты в зависимости $D=\Phi(x)$. Максимальное отношение $|N/L| = 0.92$ характерно для системы с наполнителем Al/(A+T).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Установлено, что зависимость $D=\Phi(1/a)$ для Cu-содержащих трибосистем характеризуется существенным превосходством (на порядок и более) линейной компоненты над нелинейной (за исключением экстремума (минимума) D). Минимальные значения D для Cu- и Al-содержащих систем отвечают точкам зависимости $D=\Phi(1/a)$ (наполнителям) с максимальным отношением нелинейной (N) и линейной (L) компоненты. Впервые обнаружено, что в трибосистемах, содержащих дисперсный Al, поверхностно-модифицированный по различным программам, уменьшение интегрального показателя трения D происходит в направлении увеличения отношения N/L , то есть по мере нарастания нелинейных эффектов.

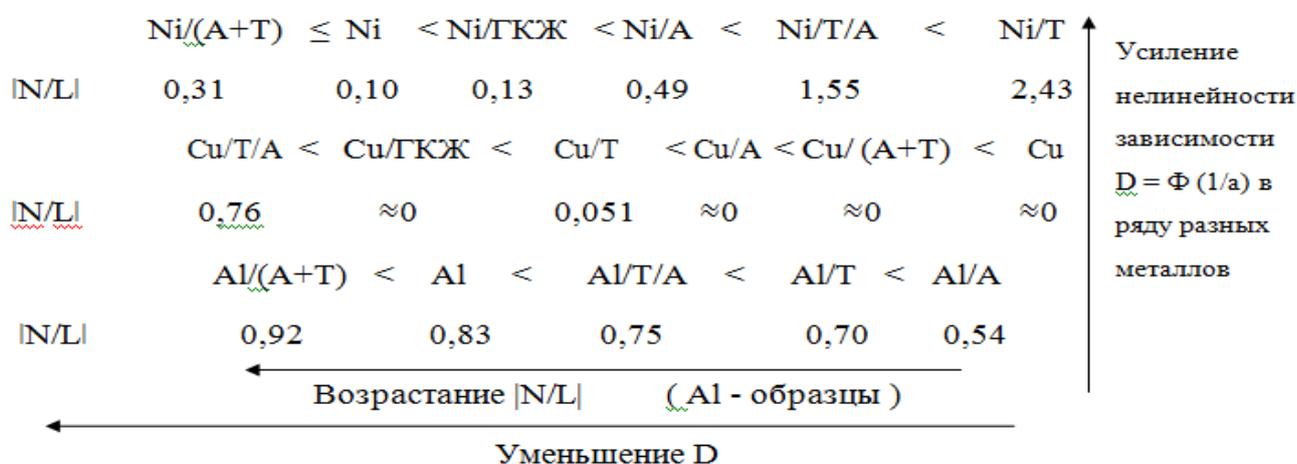


Рис. 2. Ряды снижения D (усиления антифрикционного эффекта) в трибосистемах, содержащих разные металлы, в зависимости от вклада нелинейной компоненты в зависимость $D = \phi(1/a)$

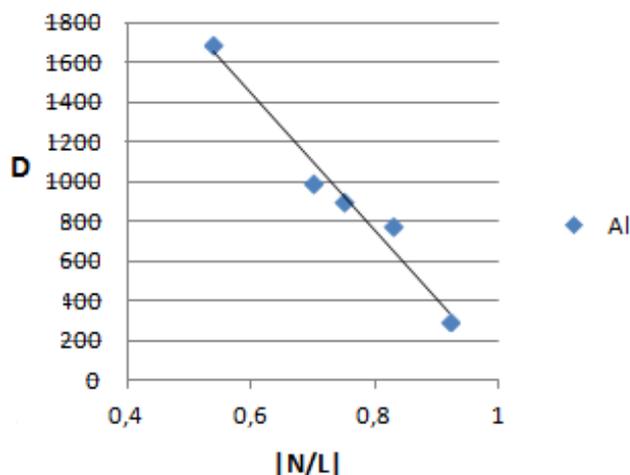


Рис. 3. График зависимости D от $|N/L|$ для Al-содержащих трибосистем

В методическом плане новым является то, что а) представление опытных данных в координатах $D - 1/a$ позволяет визуализировать зависимость D от водоотталкивающих свойств наполнителя; б) применение нормированных координат $D/D_{ср}$ и $a_{ср}/a$ дает возможность сопоставления конфигурации зависимостей для всех металлов (Ni, Cu, Al) на одном графике.

Данная работа выполнена в рамках госзадания № 8635 Минобрнауки России (2013), № гос.рег. 012013655

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yoshitsugu Oono*. The Nonlinear World. Tokyo: Springer Japan ed., 2013. 299 p.
2. *Сырков А. Г., Томаев В. В.* Нелинейность свойств наноструктурированных гетерогенных материалов. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 140 p.
3. *Гаркунов Д. Н.* Триботехника. М.: Машиностроение, 2000. 424 с.
4. *Дедков Г. В.* // УФН. 2000. Т. 170. С. 585—618.
5. *Syrkov A. G.* // Smart Nanocomposites. 2012. V. 3. № 1. P. 59—66.
6. *Сырков А. Г., Симаков А. С., Виноградова А. А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 2. С. 179—183.
7. *Syrkov A. G.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 8. P. 1621—1622.
8. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / [под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Шукина]. Л.: Химия, 1984. 392 с.
9. *Рамбиди Н. Г., Березкин А. В.* Физические и химические основы нанотехнологий. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 456 с.
10. *Абрамян А. А., Балабанов В. И., Беклемышев В. И. и др.* Основы прикладной нанотехнологии. М.: МАГИСТР-ПРЕСС, 2007. 208 с.
11. *Назарова Е. А., Сырков А. Г., Ремзова Е. В. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 448—452.

Сырков Андрей Гордианович — д. т. н., профессор, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Фадеев Дмитрий Владимирович — студент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Тарабан Владимир Всеволодович — к. ф.-м. н., доцент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Силиванов Михаил Олегович — студент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Syrkov Andrey G. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, National Mineral Resources University; e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Fadeev Dmitriy V. — student, National Mineral Resources University

Taraban Vladimir V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), associate professor, National Mineral Resources University

Silivanov Michail O. — student, National Mineral Resources University

ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ВАНАДИЯ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

©2014 Е. А. Тутов¹, П. И. Крюков^{1,2}, В. П. Зломанов³

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ул. XX-летия Октября, 84, 394006 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

³Московский государственный университет, Ленинские горы 1, стр., 3, 119991 Москва, Россия
e-mail: tutov_ea@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2014 г.

Аннотация. Исследованы температурная и частотная зависимости сопротивления поликристаллического диоксида ванадия (прессованного порошка и пленочного терморезистора ТРП 68—01) в области фазового перехода полупроводник — металл. Установлено, что в проводимость полупроводниковой фазы диоксида ванадия дают вклад зонный и прыжковый механизмы. Для терморезистора при измерениях на переменном токе обнаружено расширение петли температурного гистерезиса.

Ключевые слова: диоксид ванадия, фазовый переход полупроводник — металл, механизм проводимости.

ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальные и прикладные исследования фазового перехода полупроводник — металл в диоксиде ванадия, впервые описанного более пятидесяти лет назад, продолжают с неубывающим интересом. Несмотря на значительное количество научных публикаций, к реальным коммерческим устройствам можно отнести, по-видимому, только терморезисторы.

Комплексный характер структурно-электронных трансформаций при фазовом переходе в диоксиде ванадия приводит к тому, что микроскопическая картина явления по-прежнему является дискуссионной. В отношении механизма проводимости даже вопрос о типе носителей заряда до сих пор не имеет однозначного ответа [1, 2]. Ситуация усложняется различными дефектами нестехиометрии поверхностных слоев и объема кристаллитов (зерна, пленки) VO_2 и, как следствие, различиями в характере их проводимости.

В ряду работ, посвященных анализу особенностей электропроводности соединений системы ванадий — кислород, выделяются публикации [3—6], в которых представлены результаты изучения электрофизических характеристик монокристаллических оксидов VO_2 , V_4O_7 , V_3O_5 и V_6O_{11} . Одним из основных выводов этих исследований

является установление прыжкового механизма проводимости для низкотемпературной (диэлектрической) фазы оксидов ванадия, что обосновывается линейностью зависимости электропроводности от температуры в координатах $\ln\sigma — T$.

Известно, что для практических применений эффектов, связанных с фазовым переходом в диоксиде ванадия, объемные монокристаллы мало пригодны вследствие их быстрого термомеханического разрушения. Поэтому представляет интерес исследование механизмов переноса носителей заряда в практически важной области температур вблизи фазового перехода в керамических и пленочных материалах.

При прыжковом механизме наряду с указанной температурной зависимостью проводимости должна наблюдаться и определенная зависимость от частоты переменного тока, как правило, степенная зависимость вида $\sigma \sim \omega^{0.8}$ [7, 8]. В этом направлении исследований наиболее существенные новые результаты получены с использованием метода импедансной спектроскопии для высокоупорядоченных тонких пленок диоксида ванадия [9, 10].

Детальный анализ электрофизических характеристик пленок VO_2 позволил сделать вывод о существовании полупроводниковой и металлической фаз не только в области фазового перехода,

но и при более низких температурах. При этом в работе [9] наблюдалось уменьшение сопротивления пленок при частотах переменного тока выше 10 kHz, в работе [10] проводимость пленок до частот ~ 500 kHz оставалась практически постоянной, а при более высоких частотах уменьшалась. Такой необычный результат авторы объясняют индуктивным импедансом ультратонких включений металлической фазы VO₂ нитевидной формы (filaments).

Сравнение параметров фазового перехода на постоянном и переменном токе в работе [9] показало незначительное смещение нагревательной ветви петли гистерезиса в сторону снижения температуры, практически одинаковое для всех исследованных частот; охлаждающая ветвь для переменного тока в работе не приведена.

Целью настоящей работы было уточнение механизма проводимости поликристаллического (порошкового и пленочного) диоксида ванадия в температурной области вблизи фазового перехода на основании измерения частотной зависимости проводимости и ее температурной зависимости на постоянном и переменном токе.

МЕТОДИКА

Порошок поликристаллического диоксида ванадия стабильной моноклинной структуры (n-типа проводимости по измерениям эффекта Зеебека), синтезировали восстановлением пентоксида вана-

дия щавелевой кислотой при нагреве на воздухе до температуры 600—700 °С в соответствии с реакцией [11]:



Фазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4,0 с использованием отфильтрованного K_α-излучения кобальта (λ = 0.179021 nm).

Из порошка при давлении 300 bar прессовали таблетки диаметром 1 см и толщиной 1 мм, к плоским поверхностям которых использовали прижимные контакты из оловянной фольги.

Также в качестве объекта исследований был использован серийно выпускаемый терморезистор ТРП 68-01 на основе пленки диоксида ванадия.

Измерения электрического сопротивления образцов на постоянном и переменном токе (в последнем случае с помощью LCR-метра INSTЕК, модель 819) изучали в интервале температур от комнатной до 100 °С. В измерениях при напряжении сигнала 1 V и малосигнальных измерениях (при 20 mV) получены аналогичные результаты. Скорость нагревания и охлаждения составляла примерно один градус в минуту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограмме порошка оксида ванадия после восстановительной реакции (рис. 1) при-

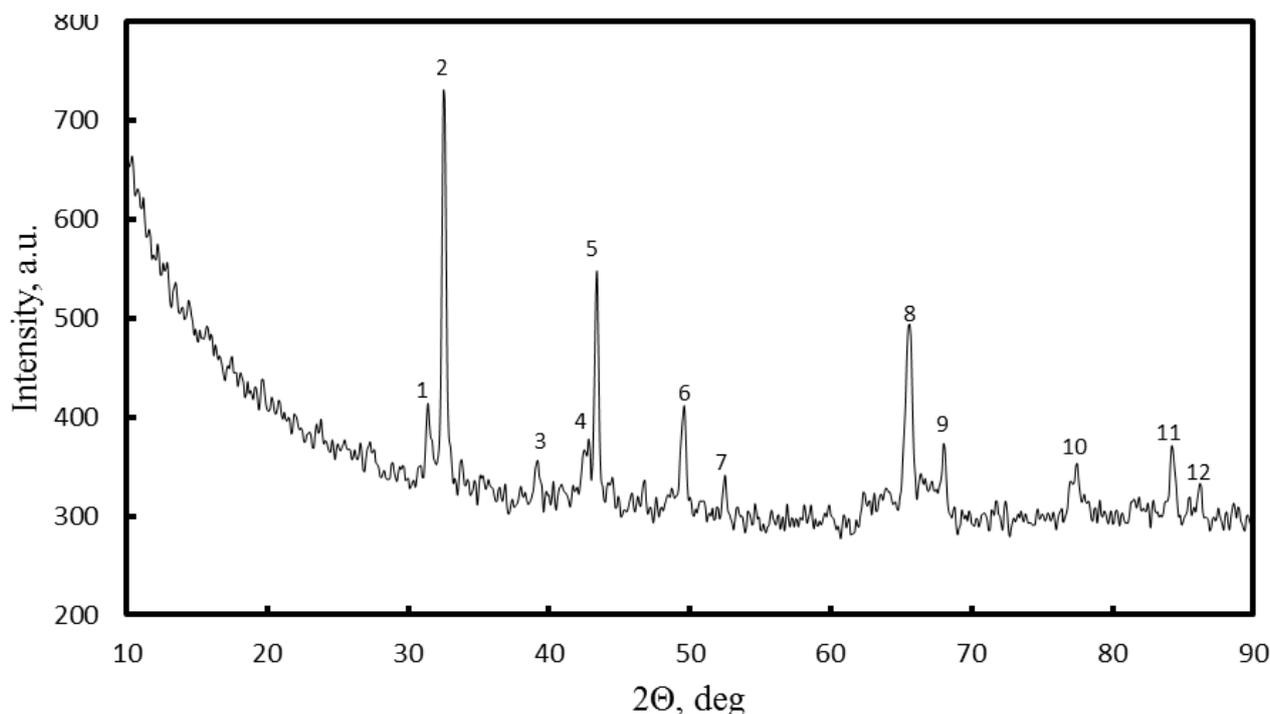


Рис. 1. Дифрактограмма порошка синтезированного диоксида ванадия

Таблица. Межплоскостные расстояния для моноклинной фазы порошкового диоксида ванадия

№ реф-лекса	Угол, град.	Относит. интенс.	d, nm	(hkl)
1	31.50	11.58	0.330	(11̄1̄) (110)
2	32.50	100.00	0.320	(011)
3	39.10	8.38	0.268	(102̄)
4	43.40	8.58	0.242	(21̄1̄) (200)
5	44.80	50.90	0.235	(002)
6	49.60	27.74	0.213	(210)
7	52.60	8.78	0.202	(012) (021)
8	65.60	47.31	0.165	(220)
9	68.10	17.76	0.160	(022)
10	77.30	14.17	0.143	(013)
11	84.20	19.76	0.134	(231̄) (202)
12	86.10	8.18	0.131	(413̄)

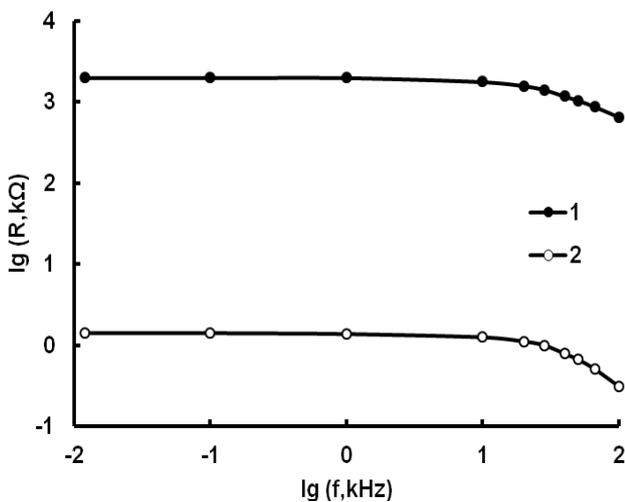


Рис. 2. Частотная зависимость сопротивления порошкового и пленочного диоксида ванадия при комнатной температуре (1 — терморезистор ТРП 68—01; 2 — таблетка из порошка VO₂)

существуют рефлексы диоксида ванадия стабильной моноклинной фазы (α -VO₂ [11]). В таблице приведены значения межплоскостных расстояний.

Типичная зависимость сопротивления образцов диоксида ванадия (спрессованной из порошка таблетки и пленочного терморезистора) от частоты переменного тока в логарифмических координатах представлена на рис. 2. В обоих случаях электропроводность при частотах до 1 kHz практически постоянна, что свидетельствует о преобладании в проводимости VO₂ при комнатной температуре делокализованных носителей заряда.

В то же время для более высоких частот наблюдается уменьшение сопротивления с ростом частоты вследствие «включения» прыжкового механизма электропереноса. Поэтому при температурах вблизи фазового перехода в диоксиде ванадия, по-видимому, имеет место смешанный механизм проводимости.

Рост проводимости с частотой переменного тока проявляется и в увеличении диэлектрических потерь порошкового диоксида ванадия в том же интервале частот. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты и для порошка, и для пленки VO₂ монотонная и бесструктурная, что также характерно для преобладания проводимости делокализованными зонными носителями заряда.

Вклад прыжкового механизма в общую проводимость диоксида ванадия, тем не менее, может проявляться в особенностях изменения электрических характеристик VO₂ при фазовом переходе, поэтому мы измеряли температурную зависимость сопротивления для образцов обоих типов на постоянном токе и переменном токе максимальной частоты (100 kHz).

На рис. 3 приведена такая зависимость для пленочного терморезистора. В области температур от комнатной до начала фазового перехода зависимость сопротивления от температуры в координатах $\ln R - T$ для постоянного тока более сильная, чем для переменного, что качественно совпадает с приведенными в [9] данными.

Основные различия в измерениях на постоянном и переменном токе наблюдаются в области петли гистерезиса, характерного для фазового перехода полупроводник-металл в диоксиде ванадия. Для терморезистора ТРП 68-01 фазовый переход с изменением сопротивления примерно на четыре порядка занимает температурный интервал около десяти градусов, в отличие от результатов работы [9], где процесс изменения сопротивления на три порядка занимает на температурной шкале сорок

градусов. Возможно, такой протяженный переход не позволил авторам проанализировать различие параметров петли гистерезиса на постоянном и переменном токе.

Для терморезистора ТРП 68-01 при измерениях на переменном токе петля гистерезиса расширяется на несколько градусов и смещается в сторону более высоких температур, причем нагревательная ветвь смещена более значительно, чем охлаждающая.

Фазовый переход полупроводник — металл в диоксиде ванадия — это переход от менее симметричной моноклинной структуры низкотемпературной полупроводниковой фазы к более симметричной структуре рутила с металлической проводимостью. Обратный переход — это переход от более симметричной структуры с высокой проводимостью к структуре менее симметричной. Возможно, этим объясняется асимметрия изменений в нагревательных ветвях перехода на постоянном и переменном токе по сравнению с охлаждающими ветвями (вклад прыжкового механизма более заметен при более низкой суммарной проводимости).

В отличие от пленок, прессованные таблетки из порошка поликристаллического диоксида ванадия при нагреве на воздухе до температур выше фазового перехода утрачивали способность к резкому изменению сопротивления за один-два цикла. Общее сопротивление образца при этом заметно снижалось. Быстрая деградация фазового перехода в порошковом диоксиде ванадия в окислительной атмосфере (на воздухе) связана с большим количеством доступных для молекул кислорода межзеренных границ, на которых образуется фаза V_6O_{13} , что подтверждается дифрактометрическим анализом. Термоциклирование таких деградировавших образцов в атмосфере доноров электронов (этанол, аммиак) сопровождалось уменьшением количества фазы оксида V_6O_{13} и частичным восстановлением фазового перехода полупроводник — металл в диоксиде ванадия.

Исследование влияния хемосорбции различных газов на поверхности диоксида ванадия на характеристики фазового перехода являлось предметом отдельного исследования [12, 13]. Измерение на переменном токе (100 кГц) параметров перехода полупроводник — металл для терморезистора на основе пленки диоксида ванадия с открытым корпусом в атмосфере насыщенных паров воды и этанола [13] показало минимальные различия в ходе температурной зависимости сопротивления для полупроводниковой фазы.

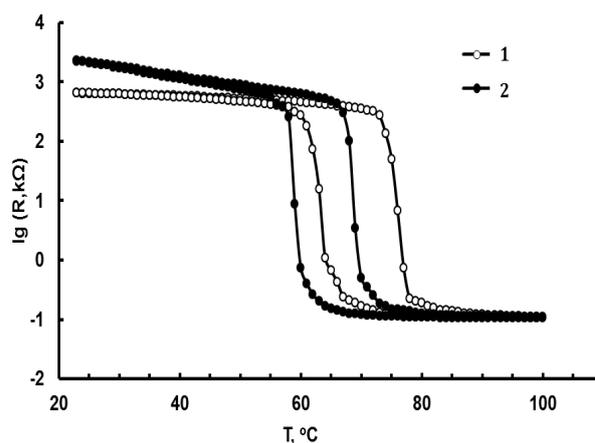


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления пленочного диоксида ванадия (1 — переменный ток; 2 — постоянный ток). Правая ветвь петли гистерезиса — нагрев, левая — охлаждение. Частота измерительного сигнала 100 кГц

По сравнению с измерениями на воздухе было обнаружено повышение температуры перехода в присутствии паров этанола, ее снижение в присутствии насыщенных паров воды, а также заметное уширение петли гистерезиса в первом случае и небольшое сужение во втором.

По-видимому, хемосорбция (включая изменение количества адсорбированного на пленке VO_2 атмосферного кислорода) влияет как на концентрацию зонных носителей заряда, так и изменяет параметры дефектных центров, участвующих в проводимости по прыжковому механизму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на постоянном токе и переменном токе в диапазоне частот 12 кГц — 100 кГц измерены сопротивление и тангенс угла диэлектрических потерь для прессованной из порошка VO_2 таблетки и серийно выпускаемого терморезистора ТРП 68-01 на основе пленки VO_2 . Для терморезистора на постоянном токе и на частоте 100 кГц измерена температурная зависимость сопротивления в диапазоне температур, включающем область фазового перехода.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что в этой температурной области проводимость полупроводниковой фазы диоксида ванадия осуществляется как по прыжковому, так и по зонному механизму. При работе терморезистора на переменном токе вклад прыжкового механизма в электропроводность пленки диоксида ванадия приводит к расширению петли температурного гистерезиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hensler D. H.* // J. Appl. Phys. V. 39. № 5. 1968. P. 2354—2360.
2. *Kim H. T., Chae B. G., Youn D. H., et al.* // New Journal of Physics. 2004. V. 6. № 52. P. 1—19.
3. *Андреев В. Н., Климов В. А.* // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 12. С. 2146—2150.
4. *Андреев В. Н., Климов В. А.* // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 11. С. 2107—2112.
5. *Андреев В. Н., Климов В. А.* // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 12. С. 2302—2307.
6. *Андреев В. Н., Климов В. А.* // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 9. С. 1717—1722.
7. *Мотт Н., Девис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 368 с.
8. *Кудряшов М. А., Машин А. И., Логунов А. А. и др.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 7. С. 69—74.
9. *Zhong X., LeClair P., Sarker S. K., Gupta A.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 094114—1 — 094114—7.
10. *Ramirez J. G., Schmidt R., Sharoni A., et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 063110—1 — 063110—4.
11. *Волков В. Л.* Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 179 с.
12. *Тутов Е. А., Зломанов В. П.* // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 11. С. 2233—2236.
13. *Тутов Е. А.* // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 9. С. 26—28.

Тутов Евгений Анатольевич — д. х. н., профессор кафедры физики, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; e-mail: tutov_ea@mail.ru

Крюков Павел Игоревич — студент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Зломанов Владимир Павлович — д. х. н., профессор химического факультета, Московский государственный университет

Tutov Evgeny A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of Physics Department, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; e-mail: tutov_ea@mail.ru

Kryukov Pavel I. — student of Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

Zlomanov Vladimir P. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Moscow State University

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА 8-R-4,5-ДИГИДРО-4,4-ДИМЕТИЛ-2,3-ДИТИОЛО[5,4-C]ХИНОЛИН-1-ТИОНОВ

© 2014 Х. С. Шихалиев, С. М. Медведева, М. Ю. Крысин

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: kaf261@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.04.2014 г.

Аннотация. Изучено влияние конденсированных аналогов 6-R-2,2,4-триметилгидрохинолинов 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло[5,4-с]хинолин-1-тионов на процессы ингибирования окисления *n*-декана и *n*-децена-1, являющимися модельными реакциями окисления широкого круга растительных масел и продуктов их переработки. Выявлена зависимость между строением изученных антиоксидантов и периодами торможения процессов окисления. Электронодонорные заместители в 8-положении ароматического кольца дитиоло[5,4-с]хинолин-1-тионов увеличивают антиокислительную активность.

Ключевые слова: антиоксиданты, растительные масла и продукты их переработки, период торможения окисления, 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с] хинолин-1-тионы.

ВВЕДЕНИЕ

При использовании растительных масел и продуктов их переработки в различных целях в пищевой и косметической промышленности, а также в медицине, всегда существовала проблема сохранности полезных свойств масел при длительном хранении. Основными процессами, приводящими к прогорканию растительных масел и деструкции продуктов их переработки, являются их окисление кислородом воздуха с образованием пероксильных радикалов и последующие за этим реакции полимеризации [1]. Очевидно, что первая стадия этих процессов миграция кислорода воздуха в жидкую или твердую фазу окисляемого материала протекает как межфазный процесс. В настоящее время наиболее эффективным способом борьбы с этими нежелательными процессами является использование специальных добавок — антиоксидантов, ингибирующих процесс окисления [1, 2]. Существует большое многообразие природных и синтетических антиоксидантов, используемых для защиты растительных масел и продуктов их переработки от окисления [3].

Известно, что 6-R-2,2,4-триметилгидрохинолины, особенно их 6-оксипроизводные, являются эффективными антиоксидантами для различных природных и синтетических материалов, содержащих кратные углерод-углеродные связи [4]. При этом их эффективность и механизм действия на-

прямую зависят от природы самого гетероцикла и заместителей в нем. В связи с этим являлось целесообразным изучить влияние конденсированных аналогов 6-R-2,2,4-триметилгидрохинолинов с аннелированным дитиолтионовым фрагментом на окисление *n*-декана и *n*-децена-1. Окисление последних является модельной реакцией окисления широкого круга растительных масел и продуктов их переработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсированные аналоги 6-R-2,2,4-триметилгидрохинолинов 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с] хинолин-1-тионы получены по ранее разработанной нами методике [5] реакцией осернения соответствующих 6-R-2,2,4-триметилгидрохинолинов и димера 2,2,4-триметилдигидрохинолина.

Декан и децен-1 дополнительно очищали на хроматографической колонке с окисью алюминия «Fluka» (0.05—0.15 нм, рН=9.5) с последующей перегонкой в токе азота при пониженном давлении. Окисление декана и децена-1 проводили в термостатируемом реакционном сосуде с магнитной мешалкой, соединенным с газометрической установкой, позволяющей контролировать скорость поглощения O₂ (при P_{O₂} = 1 атм; скорость поглощения O₂ не зависела от скорости вращения мешалки, т. е. окисление углеводов протекало

в кинетическом режиме). Периоды торможения окисления (τ) углеводов по поглощению кислорода воздуха определяли по методу, описанному в работе [6].

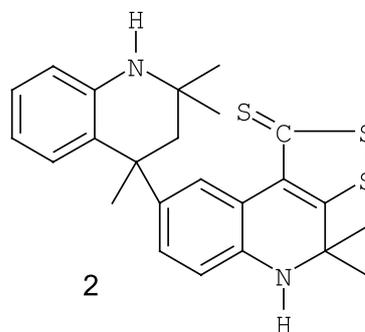
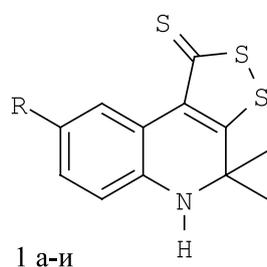
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированные нами незамещенные у атома азота 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с] хинолин-1-тионы **1а-и** и **2** были использованы в качестве антиоксидантов при окислении алканов и алкенов.

Окисление углеводов в присутствии ингибиторов проводили током кислорода. Температура при окислении н-декана 150 °С, н-децена-1 120 °С. Характеризующие эффективность ингибиторов

периоды торможения окисления (τ) при концентрации ингибиторов $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л приведены в табл. 1. Там же представлены и периоды торможения окисления углеводов при добавлении известных промышленных ингибиторов: олигомера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (ацетонанила Р), 6-этокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (сантохина) и 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионола) [7] той же концентрации.

Как видно из таблицы 1, введение в молекулу 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина приконденсированного дитиолотионного цикла увеличивает эффекты торможения, особенно при окислении н-декана. При ингибировании окисления н-декана 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с]



$\underline{2}$ R = R² = H (а); R¹ = Me, R² = H (б); далее при R¹ = H, R² = 8-EtO (в), 8-Me (г), 8-MeO (д), 7-Me (е), 6-Me (ж), 6-MeO (з); OH (и)

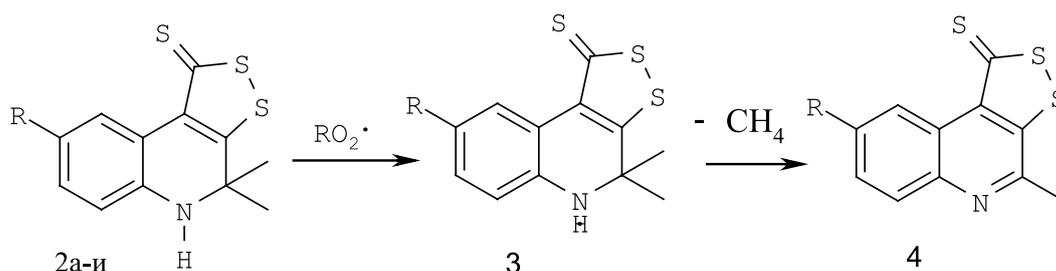
Таблица 1. Периоды торможения окисления углеводов различными антиоксидантами

Соединение	Период торможения, τ , мин	
	н-декан	н-децен-1
Ацетонанил Р	0	65
Сантохин	70	80
Ионол	540	100
1а	120	90
1в	200	120
1г	190	110
1д	200	120
2	470	140
1и	510	170

хинолин-1-тионы **1,2** уступают по эффективности только ионолу, а при торможении провеса окисления н-децена-1 превосходят и ионол (кроме соединения **1а**). Общее снижение эффектов торможения при переходе от н-декана на н-децен-1 связано с начальным содержанием в последнем гидропероксидов ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и более высокой окисляемостью олефинов по сравнению с парафинами.

Более высокая ингибирующая активность 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с] хинолин-1-тионов **1,2** по сравнению с сантохином и ацетонанилом Р, который при высоких температурах вовсе не ингибирует окисление парафиновых углеводов, может быть связана как с активизацией связи N-H, что приводит к увеличению антирадикальной активности ингибитора, так и со стабилизацией промежуточных аминильных радикалов **3**, являющихся, как и исходные амины, ловушками пероксирадикалов.

Стабилизация аминильных радикалов **3** уменьшает также скорость их термического самораспада с выбросом активного метильного радикала, кото-



рый участвует в продолжении цепей окисления. Основным процессом гибели аминильных радикалов **3** является выброс неактивной молекулы метана с образованием ароматической трициклической системы **4**.

Электронодонорные заместители в положении 8 (Me, MeO и EtO) в **1в-д** увеличивают антиокислительную активность. Это, очевидно, связано с вкладом данных заместителей в активацию связи N-H, находящейся в пара-положении к ним.

Дитиолотион димера **2** и 8-окси-производное **1и**, как и ожидалось, имеют наибольшие эффекты торможения как в случае окисления н-декана, так и в случае окисления н-децена-1. Это, очевидно, обусловлено наличием в данных соединениях дополнительных групп — ловушек радикалов (NH и OH).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированные 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с] хинолин-1-тионы **1,2** превосходят по своей антиокислительной активности промышленные антиоксиданты

и могут найти применение в качестве стабилизаторов различных растительных масел и продуктов их переработки.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кругов Д. А., Кондратович В. Г., Касаикина О. Т. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 3. С. 213.
2. Донченко Г. В., Кузьменко И. В., Коваленко В. Н. // Биохимия. 1983. Т. 48. № 6. С. 998.
3. Ерин А. Н., Спирин М. М., Табидзе Л. В. // Биохимия. 1983. Т. 48. № 11. С. 1855.
4. Касаикина О. Т. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2214.
5. Шихалиев Х. С., Касаикина О. Т., Шмырева Ж. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 191.
6. Алексеев Э. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 3. С. 312.
7. Химические добавки к полимерам. Справочник / [под ред. И. П. Масловой]. М.: Химия, 1981. С. 264.

Шихалиев Хидмет Сафарович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Медведева Светлана Михайловна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208521, e-mail: SMMedvedeva@rambler.ru

Крысин Михаил Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Shikhaliev Khidmet S. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

Medvedeva Svetlana M. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (473) 2208521; e-mail: SMMedvedeva@rambler.ru

Krysin Mikhail Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

УДК 669.017

ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ АУТОГЕЗИОННОГО КОНТАКТА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2014 Х. Ш. Яхьяева¹, Г. В. Козлов², Г. М. Магомедов³

¹Дагестанский государственный аграрный университет им. М. М. Джамбулатова, ул. М. Гаджиева, 180, 367032 Махачкала, Республика Дагестан, Россия

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, 360004 Нальчик, КБР, Россия

³Дагестанский государственный педагогический университет, ул. М. Ярагского, 57, 367003 Махачкала, Республика Дагестан, Россия
e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2014 г.

Аннотация. Предложена количественная структурная модель формирования прочности аутогезионного контакта для аморфных полимеров, основанная на представлениях фрактального анализа. Эта модель позволяет определить факторы, контролирующие прочность на сдвиг аутогезии.

Ключевые слова: полимер, аутогезия, прочность на сдвиг, пересечения клубков, аномальная диффузия.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1], если два образца одного и того же полимера приводятся в контакт при повышенной температуре, то между ними возникает адгезия (аутогезия) на межфазной границе и их разделение требует приложения определенного механического напряжения. Предполагается, что указанный эффект обусловлен взаимодиффузией макромолекулярных клубков в граничном слое. В рамках фрактального анализа было показано [2], что процесс формирования прочности аутогезионного контакта действительно контролируется взаимодиффузией макромолекулярных клубков через границу раздела, вследствие чего в граничном слое формируются макромолекулярные зацепления, обеспечивающие определенный уровень прочности контакта. Оба указанных процесса имеют структурную основу — они зависят от структуры макромолекулярного клубка, характеризуемой ее размерностью D_f . Важно отметить, что указанные процессы конкурируют между собой: увеличение размерности D_f одновременно приводит к усилению формирования макромолекулярных зацеплений и ослаблению взаимодиффузии макромолекулярных клубков [2]. Целью настоящей работы является проверка указанной модели формирования прочности аутогезионного контакта на примере двух аморфных по-

лимеров — полистирола (ПС) и полифениленоксида (ПФО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы аморфные ПС ($M_w=23 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.84$) и ПФО ($M_w=44 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.91$), полученные от фирм Dow Chemical и General Electric (США) соответственно [1]. Пленки полимеров толщиной около 100 мкм получены методом экструзии. Величина температуры стеклования T_c измерена на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-4 (Perkin-Elmer) при скорости нагрева 20 К/мин ($T_c=376$ К для ПС и 489 К для ПФО) [1]. Для формирования аутогезионных соединений два образца шириной 5 мм приводились в контакт внахлестку на площади 5×5 мм² в лабораторном прессе Carver при температуре 335 К для ПС, 363 К для ПФО и давлении 0.8 МПа. Границы раздела ПС-ПС и ПФО-ПФО залечивались в интервале 60—313200 с. Температура формирования аутогезионного контакта для обоих полимеров была ниже температуры стеклования. Механические испытания сформированных контактов проводили при температуре 293 К на испытательной машине Instron-1130 при скорости растяжения 3×10^{-2} м/с с определением прочности сдвига в зоне контакта (или на границе раздела) [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы [2] предложили следующее уравнение, описывающее прочность на сдвиг τ_k аутогезионного контакта в рамках рассмотренной выше модели:

$$\ln \tau_k = N_k - 16.6D_f + 20, \quad (1)$$

где N_k — число пересечений макромолекулярных клубков в граничном слое, характеризующее уровень формирования макромолекулярных зацеплений.

Понятие «число пересечений макромолекулярных клубков» N_k тесно связано с представлениями исключенного объема для полимеров, которые постулируют невозможность занимать одну и ту же точку пространства участками двух разных реальных макромолекул. Поэтому при попадании указанных участков в одну и ту же точку пространства они располагаются рядом друг с другом (так называемые «самоизбегающие блуждания»), образуя пересечение макромолекул (или их контакт), которое является основой формирования узла сетки макромолекулярных зацеплений как в полимерном растворе, так и твердофазном состоянии полимеров. Это обстоятельство отличает реальные макромолекулы от так называемых «фантомных», в которых эффект исключенного объема не учитывается, что приводит к разным фрактальным размерностям реальных и фантомных макромолекул [3].

Как следует из уравнения (1), повышение N_k увеличивает прочность аутогезионного контакта, тогда как повышение размерности D_f (или компактизация макромолекулярного клубка) ослабляет степень взаимодиффузии указанных клубков и снижает величину τ_k .

Рассмотрим методы оценки параметров, входящих в уравнение (1), т. е. N_k и D_f . Величина N_k определяется согласно следующему фрактальному соотношению [3]:

$$N_k \sim R_g^{D_{f1}+D_{f2}-d}, \quad (2)$$

где R_g — радиус инерции макромолекулярного клубка, D_{f1} и D_{f2} — фрактальные размерности структуры клубков, формирующих аутогезионный контакт, d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

Для случая аутогезии $D_{f1}=D_{f2}=D_f$ и $d=3$ соотношение (2) упрощается до:

$$N_k \sim R_g^{2D_f-3}. \quad (3)$$

Для оценки размерности D_f будет использована приближенная методика, заключающаяся в следующем [4]. Как известно [5], между D_f и размерно-

стью структуры линейных полимеров d_f в конденсированном состоянии существует следующее соотношение:

$$D_f = \frac{d_f}{1.5}. \quad (4)$$

Оценку d_f можно выполнить согласно формуле [4]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\phi_{кл}}{SC_\infty} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где $\phi_{кл}$ — относительная доля областей локального порядка (кластеров), S — площадь поперечного сечения макромолекулы, C_∞ — характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [6].

Величина $\phi_{кл}$ оценивается согласно следующему перколяционному соотношению [4]:

$$\phi_{кл} = 0.03(T_c - T)^{0.55}, \quad (6)$$

где T_c и T — температуры стеклования и формирования аутогезионного контакта соответственно.

Для ПС $C_\infty=9.8$ [7], $S=54.8 \text{ \AA}^2$ [8], для ПФО $C_\infty=3.8$ [7], $S=27.9 \text{ \AA}^2$ [8]. Далее было рассчитано значение радиуса инерции макромолекулярного клубка R_g следующим образом [9]:

$$R_g = l_0 \left(\frac{C_\infty M_w}{6m_0} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где l_0 — длина скелетной связи основной цепи, равная 0.154 нм для ПС и 0.541 нм для ПФО [7], m_0 — мольная масса скелетной связи основной цепи ($m_0=52$ для ПС и $m_0=30$ для ПФО [9]).

Повышение длительности t формирования аутогезионного контакта изменяет структуру граничного слоя вследствие взаимодиффузии макромолекулярных клубков, что можно учесть следующим образом. Рассмотрим этот процесс в рамках концепции аномальной (странной) диффузии [10]. Основное уравнение этой концепции можно записать следующим образом [11]:

$$\langle r^2(t) \rangle^{1/2} = D_{об} t^\beta, \quad (8)$$

где $\langle r^2(t) \rangle^{1/2}$ — среднеквадратичное смещение диффундирующей частицы (размер области, посещаемой этой частицей), $D_{об}$ — обобщенный коэффициент диффузии, β — показатель диффузии. Для классической (фииковской) диффузии $\beta=1/2$, для медленной диффузии $\beta<1/2$, для быстрой $\beta>1/2$. Определением аномальной (странной) диффузии является условие $\beta \neq 1/2$ [11].

Граничным условием для процессов медленной и быстрой диффузии является значение $d_f=2.5$ [10].

Поскольку для рассматриваемых в настоящей работе ПС и ПФО $d_f \geq 2.616$, то все протекающие в них процессы диффузии являются медленными. Величина показателя β связана с основным параметром в теории дробных производных (дробным показателем α) следующим соотношением [10]:

$$\beta = \frac{1-\alpha}{2}. \quad (9)$$

В свою очередь, дробный показатель α определяется согласно уравнению [10]:

$$\alpha = d_f - (d - 1). \quad (10)$$

Сочетание уравнений (9) и (10) позволяет получить прямую взаимосвязь между скоростью (интенсивностью) процессов взаимодиффузии в граничном слое аутогезионного соединения, характеризуемой показателем β , и структурой этого слоя, характеризуемой размерностью d_f :

$$\beta = \frac{d - d_f}{2}. \quad (11)$$

Очевидно, в случае аутогезии величина $\langle r^2(t) \rangle^{1/2}$ будет равна толщине граничного слоя α_i , определяемой следующим образом [9]:

$$\alpha_i = l_0 \left(\frac{12C_\infty M_e}{6m_0} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

где M_e — молекулярная масса участка цепи между узлами зацеплений, равная 18000 для ПС и 3680 для ПФО [7].

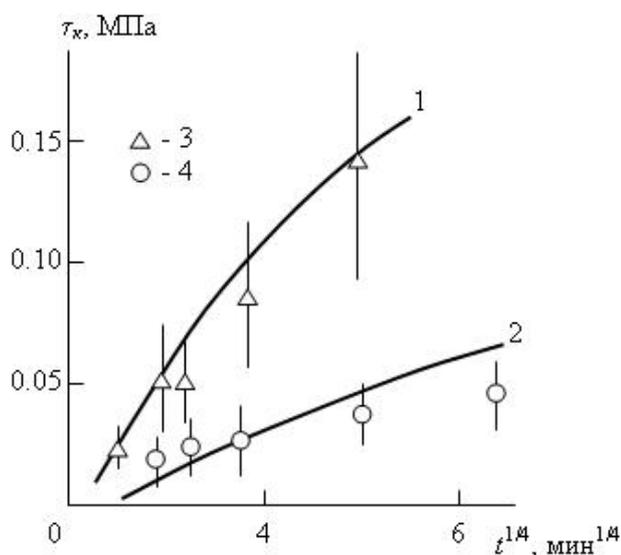


Рис. 1. Зависимости прочности аутогезионного контакта на сдвиг τ_k от длительности его формирования t для ПС (1, 3) и ПФО (2, 4). 1, 2 — расчет согласно уравнению (1); 3, 4 — экспериментальные данные [1]

Далее можно определить обобщенный коэффициент диффузии $D_{об}$ при $t=60$ с (именно такая величина t соответствует завершению формирования граничного слоя [12]) в относительных единицах согласно уравнению (8). Затем согласно этому же уравнению можно определить показатель β для произвольного t и рассчитать размерности d_f и D_f структуры граничного слоя для этих условий из уравнений (11) и (4) соответственно. Отметим, что размерность структуры граничного слоя d_f увеличивается по мере роста t ($d_f=2.866—2.947$ для ПС и $d_f=2.616—2.818$ для ПФО), что и следовало ожидать. Далее были рассчитаны теоретические значения прочности на сдвиг τ_k^T аутогезионного контакта согласно уравнению (1), сравнение которых с экспериментальными величинами τ_k для ПС и ПФО [1] приведено на рис. 1.

Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента — хотя среднее расхождение τ_k и τ_k^T достаточно велико (~ 26%), но оно не превышает стандартного отклонения, полученного при экспериментальном определении τ_k (см. рис. 1). Отметим, что предложенная модель позволяет определить весь спектр факторов, влияющих на прочность аутогезионного контакта τ_k : температуру стеклования T_c и формирования аутогезионного контакта T , длительность формирования указанного контакта t , молекулярные характеристики (C_∞, S, l_0, m_0), определяющие радиус инерции макромолекулярного клубка R_g согласно уравнению (7), его структуру согласно уравнениям (4) и (5), толщину граничного слоя α_i согласно уравнению (12), и молекулярную массу полимера M_w .

ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе рассмотрена количественная структурная модель формирования прочности аутогезионного контакта аморфных полимеров, основанная на представлениях фрактального анализа. Оценки прочности на сдвиг указанного контакта для двух полимеров (ПС и ПФО) в ее рамках показали хорошее соответствие с экспериментом. Предложенная модель позволяет выделить весь спектр факторов, контролирующих прочность аутогезионного контакта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boiko Yu. M. Prud'homme R. E.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 12. P. 3708—3710.
2. *Яхьяева Х. Ш., Козлов Г. В., Магомедов Г. М.* Аутогезия в полимер-полимерных композитах / *Сборн. научн. трудов Междунар. научн.-практ. конф. «Наука*

сегодня: теоретические аспекты и практика применения». Тамбов: Изд-во ТРОО «Бизнес-Наука-Общество», 2011. С. 160—162.

3. *Vilgis T. A.* // *Physica A*. 1988. V. 153. № 2. P. 341—354.

4. *Козлов Г. В., Овчаренко Е. Н., Микитаев А. К.* Структура аморфного состояния полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. 392 с.

5. *Kozlov G. V., Temiraev K. B., Shustov G. B., Mashukov N. I.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 2002. V. 85. № 6. P. 1137—1140.

6. *Будтов В. П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.

7. *Aharoni S. M.* // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 9. P. 1722—1728.

8. *Aharoni S. M.* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 12. P. 2624—2630.

9. *Schnell R., Stamm M., Creton C.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 7. P. 2284—2292.

10. *Козлов Г. В., Заиков Г. Е., Микитаев А. К.* Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические применения. М.: Наука, 2009. 199 с.

11. *Зеленый Л. М., Милованов А. В.* // *Успехи физических наук*. 2004. Т. 174. № 8. С. 809—852.

12. *Boiko Yu. M., Prud'homme R. E.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 19. P. 6620—6626.

Яхьяева Хасайбат Шарабутдиновна — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Дагестанский государственный аграрный университет им. М. М. Джамбулатова; тел.: (928) 8753047

Yakh'yaeva Khasaybat Sh. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of Physics Department, Daghestan State Agrarian University; tel.: (928) 8753047

Козлов Георгий Владимирович — с. н. с., Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова; тел.: (662) 424144, e-mail: i_dolbin@mail.ru

Kozlov Georgii V. — Senior Researcher, Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University; tel.: (662) 424144, e-mail: i_dolbin@mail.ru

Магомедов Гасан Мусаевич — д. ф.-м. н., зав. кафедрой общей экспериментальной физики и методики ее преподавания, Дагестанский государственный педагогический университет; тел.: (722) 679533, e-mail: gasan_mag@mail.ru

Magomedov Gasan M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of Department of General, Experimental Physics and Methods of Teaching, Daghestan State Pedagogical University; tel.: (722) 679533, e-mail: gasan_mag@mail.ru