

PECULIARITIES OF FORMATION AND OPTICAL PROPERTIES OF NANO-, MESO- AND MACROPOROUS SILICON

© 2014 A. S. Lenshin, P. V. Seredin, B. L. Agapov, D. A. Minakov, V. M. Kashkarov

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

Received 23.01.2014

Abstract. Some features of formation of porous silicon, its morphology and composition, as well as its optical properties were investigated in this work. Porous silicon was obtained on the substrates of single-crystalline Si as well as on the structures with p-n junctions. In order to obtain different structures of nano-, meso- and macroporous silicon as well as multi-layered porous structures several technological parameters were changed — orientation of substrates, conductivity type and composition of the etching solution. Correlation between photoluminescence intensity of the obtained samples and intensity of the absorption band in their IR spectra (the band at 616 cm^{-1}) that is due to the presence of Si-Si bonds in porous layer. The influence of porous silicon storage in the air on the degradation of photoluminescence parameters of porous silicon was estimated.

Keywords: porous silicon, Infrared spectroscopy, photoluminescence.

INTRODUCTION

At present a lot of investigations are performed in the area of design of various structures on the basis of porous silicon (por-Si) for a number of practical applications. Porous silicon obtained on highly-doped substrates of crystalline silicon is very prospective for a design of the optical waveguides, solar cells and avalanche LEDs [1, 2]. At the same time por-Si obtained on the substrate with the resistivity of 1—5 Ohm·cm can be used for producing of microactuators, self-destructed silicon chips, different silicon membranes for filters [3, 4]. If the wafers with the higher resistivity are used it is possible to produce microreactors, microresonators, photonic crystals, etc. [5—7]. One of the prospective abilities to use porous silicon is its application as sensitive elements in different sensors [8].

Porous silicon is not surely the best material for these applications. However, a possibility of integration of the optoelectronic devices based on por-Si with the elements and units of existing electronic circuits into a common module represents serious advantages as compared with the other approaches to the problem. Moreover, a controllable electrochemical etching, the choice of composition of the etching solution, further treatment of the samples in different gaseous environments or in organic/inorganic compounds, incorporation of metal ions and atoms into

the pores as well as deposition of masking layers make it possible to govern the functional characteristics of porous silicon for in order to optimize them for practical application [9, 10].

Optical parameters of porous materials are considerably determined by morphology of the pores and composition of the porous layers. Therefore the aim of the work was a determination of the dependence between optical characteristics of photoluminescence spectra and parameters of IR spectra for the different structures of nano-, meso- and macroporous silicon — IR spectra correlate with the chemical composition of investigated material. The role of porous layer oxidation in the change of photoluminescence spectra was determined when the samples were stored in the atmosphere for rather long time.

EXPERIMENTAL TECHNIQUE FOR OBTAINING OF THE SAMPLES AND MORPHOLOGY OF POR-Si

Surface composition of porous silicon, direction of pores growth, their sizes and morphology as well as porous layer thickness depend on the type and doping degree, crystalline orientation of original silicon wafer, composition and temperature of etching solution and on the etching mode. In the work porous silicon was obtained by electrochemical etching of single-crystalline silicon plates as well as silicon struc-

tures with p-n junctions in the alcoholic solutions of fluoric acid. Composition of HF alcoholic solutions and etching parameters varied insignificantly due to some specific features of electrochemical etching of silicon plates with p-n junctions. In one case we used an alternative etching solution based on dimethylformamide (DMFA) ((CH₃)₂NC(O)H) and HF in order to obtain porous silicon that did not show photoluminescence in the visible spectral range [9]. Parameters of

obtaining of the investigated samples and their basic characteristics are given in our previous works [9—13].

All of the samples of porous silicon were obtained actually in one day and after that they were stored in the air in laboratory conditions for 30 days. Technological parameters of the techniques used for obtaining the samples are presented in Table 1. The samples are enumerated according to the order of their obtaining in the laboratory unit.

Table 1. Modes of obtaining and characteristics of the investigated por-Si samples [9—13]

Sample designation	Original plate, resistivity ρ , Ohm·cm	Composition of the etchant	Current density and etching time	Pores sizes, according to SEM data, nm
3	KEF (100), 0.3	HF:C ₃ H ₇ OH: H ₂ O ₂	15 min, ~ 30 mA/cm ²	50—100
7	KEF (111), 1.0	HF:C ₃ H ₇ OH: H ₂ O ₂	15 min, ~ 30 mA/cm ²	50—100
18	KEF (100), 0.3	DMFA:HF: H ₂ O ₂	15 min, ~ 30 mA/cm ²	150—200
29	KEF (111), 10	HF:C ₃ H ₇ OH: H ₂ O ₂	15 min, ~ 50 mA/cm ²	Less than 10
30	Multi-layered KDB (11) p-/n structure p-layer: 0.4 n-layer: KEF (111), 10	HF:C ₃ H ₇ OH: H ₂ O ₂	25 min, ~ 30 mA/cm ²	a) p-layer ~ 1000—2000 б) n layer under p layer — pores of different diameter. Small pores are less than 30 nm, large ones — up to 2000 nm.

Scanning electron images of the cleavages were obtained with scanning electron microscope (SEM) produced by JEOL Co — JSM 6380LV (Figs. 1 and 2). Microscope images of porous silicon obtained on the substrates of KEF (doped by phosphorus) <100> (sample 3) and KEF <111> (sample 7) obtained in the alcoholic solution of fluoric acid, as well as porous silicon obtained on the substrates of KEF <100> (sam-

ple 18) in a solution of DMFA — fluoric acid in the same etching mode are presented in Fig. 1.

Analyzing the images one can note that the substrate orientation at the small difference in the doping level has a considerable effect on the morphology of pore formation, but only slightly influences on the diameter of large vertical pores. The difference in morphology is in appearance of smaller lateral pores

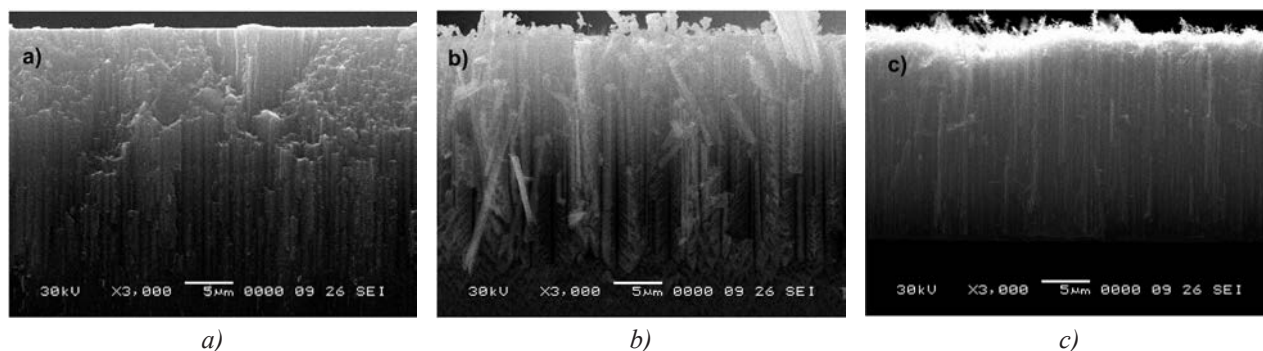


Fig. 1. SEM images of porous silicon cleavages: a) sample № 3, b) sample № 7, c) sample № 18

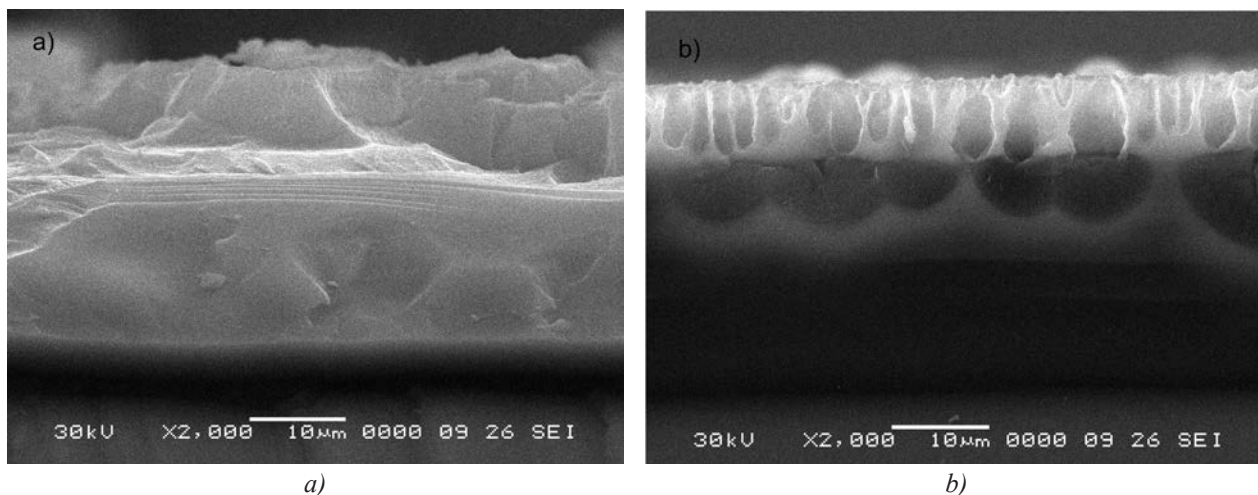


Fig. 2. SEM images of porous silicon cleavages: a) sample № 29, b) sample № 30

in the form of “herring-bone” in the porous silicon grown on $\langle 111 \rangle$ substrates. These features are due to the difference in the directions of the most optimal release of silicon ions in the process of electrochemical etching.

Porous silicon samples obtained with the use of DMFA-fluoric acid solution were characterized by a greater mean diameter of the vertical pores than in por-Si obtained by a standard technique with the use of alcoholic etchant at the same technological parameters. This could be due to the differences in the composition of the etchant solution providing another rate of the charge exchange between the electrolyte and silicon substrate [9, 14]. Thickness of the porous layer for the samples of 3, 7 and 18 was of $\sim 15 \mu\text{m}$.

Fig. 2 represents SEM images of porous silicon samples obtained by electrochemical etching of the plate KEF $\langle 111 \rangle$ with n-type conductivity and resistivity of $10 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (sample 29) and the plate KEF $\langle 111 \rangle$, $10 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ with epitaxially grown p-layer of KDB $\langle 111 \rangle$ (doped by boron) with a resistivity of $0.4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (sample 30). Technique for obtaining of such samples were previously described in our work [12].

Porous layer thickness in the sample 29 was of $\sim 30 \mu\text{m}$, and in this sample no any pores with the diameter more than 10 nm were observed. At the same time this sample demonstrated rather good photoluminescence properties that in combination with the standard technique for producing of porous silicon in the etchant on the basis of alcoholic etching solution made it possible to consider it as a nanoporous silicon. Comparison of morphology of the sample 29 with the samples 3 and 7 demonstrated that under etching in the same technological modes pore diameter for the highly

doped samples is greater than for low-doped ones. This can be easily explained by the presence of much more amount of the impurity defects facilitating formation of the pores with the sizes of $10\text{--}100 \text{ nm}$.

In SEM images of the cleavage for the sample 30 formed at p/n junction from the side of p-layer two clearly expressed porous layers can be observed with the different sizes of the ordered vertical macropores as well as the interface between these two layers. Thickness of the layers was of $\sim 10 \mu\text{m}$ for p-layer and $\sim 15 \mu\text{m}$ for the underlying layer of n-por-Si. Next some part of p-layer was mechanically removed and after that IR and photoluminescence (PL) investigations were performed as for the top layer (designated as sample 30-p), as for the underlying layer (designated as 30-n).

PHOTOLUMINESCENCE AND IR SPECTROSCOPY OF POROUS SILICON

The origin of visible photoluminescence (PL) in porous silicon yet remains a subject of scientific controversy. At present there are several hypotheses on the mechanisms and models of photoluminescence in porous silicon: quantum-size model [15, 16], model of luminescence as a result of formation Si-H bonds appearing in the process of formation amorphous-like layer on the surface of (nano) wires in por-Si [17—19] and some others. To elucidate the role of surface defects, and also the substances adsorbed on the surface of the crystallites in porous layer as well as to understand the effect of technology of porous silicon obtaining we studied photoluminescence spectra of this material obtained by different methods, as soon after obtaining the samples as after their storage in the atmosphere for a certain time.

Measurements of PL spectra were performed with the automated spectral-luminescent unit based on monochromator MDR-4. Semiconductor laser with the wavelength of 405 nm corresponding the energy of 3.05 eV was applied for the excitation photoluminescence.

Photoluminescence spectra for the samples of porous silicon, excited with the laser at the wavelength

of 405 nm are presented in Fig. 3. It should be noted that under PL excitation with the source having wavelength of 532 nm just the same ratio of intensities for the investigated samples was observed as in the case of 405 nm laser (see Table 2), except the fact that the integral PL intensity was lower.

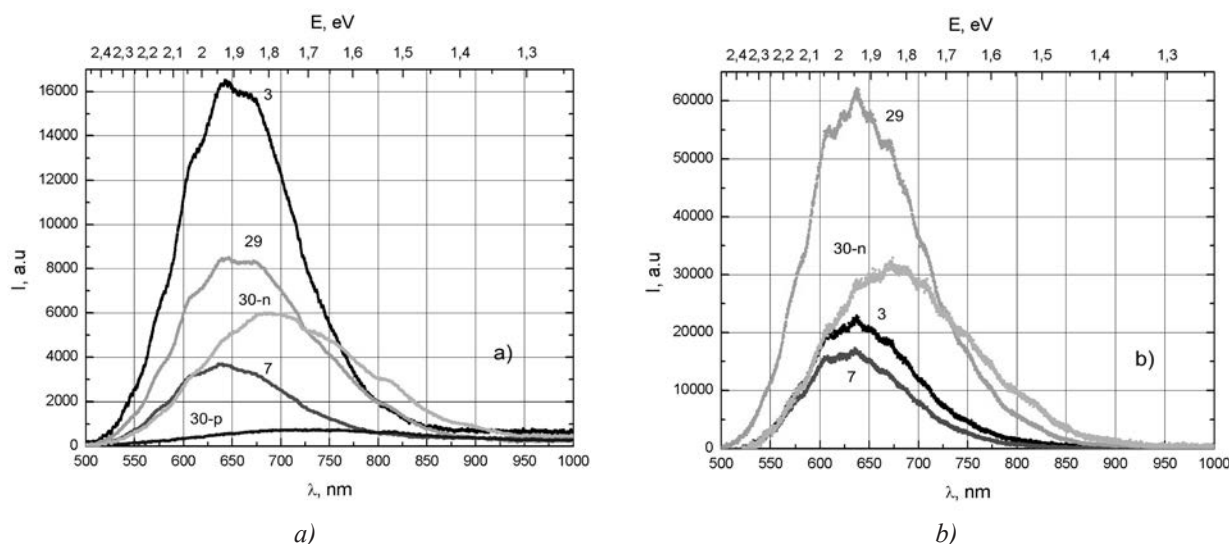


Fig. 3. PL spectra of porous silicon samples under excitation with the light source — laser with the wavelength of 405 nm: a) storage for 30 days; b) storage for 120 days

Table 2. Intensity and position of the main PL peak for the samples of porous silicon

Sample	PL intensity for 405 nm source, a. u.	PL intensity for 532 nm source, a. u.	Position of PL peak, 405 nm source, eV	Position of PL peak, 532 nm source, eV
3	16000	11500	1.93	1.78
30 — n layer under p-layer	6000	5000	1.80	1.65
29	8000	4500	1.93	1.78
7	3600	600	1.93	1.86
30 p-layer	600	300	1.7	1.6

Analysis of the data on PL shows that the most intensive photoluminescence demonstrated the sample № 3, and a little less intensive spectra are characteristic of the samples 29 and 30-n. Position of the main luminescence peak for all of the samples is within the range of ~ 1.8—1.9 eV, while under PL excitation with the laser operating at 532 nm the peak is shifted by 0.05—0.15 eV towards less energy range as compared with the PL spectra obtained with 405 nm laser. The shape of PL band under excitation with different sources changed insignificantly.

Main parameters of PL spectra for the investigated porous silicon samples are presented in Tab 2.

For elucidating of the influence of the surface composition on the photoluminescence of porous silicon we performed the investigations of the samples by IR spectroscopy technique. IR transmission spectra of porous silicon samples were obtained IR Fourier spectrometer Vertex 70 (Bruker) with the use of attachment for the attenuated total internal reflection (FTIR ATR) (Fig. 4).

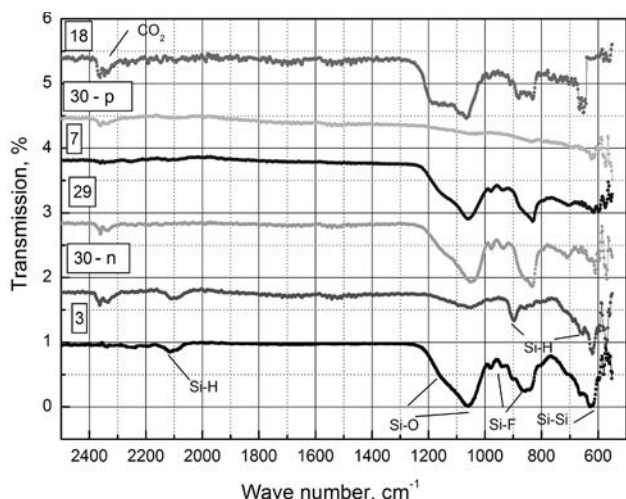


Fig. 4. Transmission IR spectra of porous silicon samples with the different pore sizes after 30 days of storage

The estimate calculations show that the depth of analysis for this technique for the samples of porous silicon for the wave numbers up to 2000 cm^{-1} does not exceed $1.5\text{ }\mu\text{m}$, while for the range of $2000\text{—}4000\text{ cm}^{-1}$ — it does not exceed $10\text{ }\mu\text{m}$. Thus one obtains the data on the chemical bonds just within the thickness of porous layer.

Analyzing IR transmission spectra of porous silicon samples one can see the presence of several specific features that are characteristic for this material [19], corresponding to the vibrations of Si–Si (616 cm^{-1}), Si–H ($664, 804, 906, 2100\text{—}2140\text{ cm}^{-1}$), Si–O ($1060\text{—}1170\text{ cm}^{-1}$). Moreover, in the spectra of the samples there are absorption bands corresponding to the adsorbed CO_2 (2360 cm^{-1}) and the traces of surface contamination with the etchant solution, probably due to the formation of Si–F bonds (830 and 950 cm^{-1}).

Comparing data, obtained by IR spectroscopy with PL characteristics of por-Si samples one can note the following regularities: first, in IR spectra of all the samples with rather bright photoluminescence within the visible range an expressed quite broad band at $600\text{—}700\text{ cm}^{-1}$ is observed with a peak approximately near 616 cm^{-1} , that is characteristic for Si–Si bonds. For the samples with less PL intensity this band is also less expressed and it completely disappears for the samples that do not demonstrated PL properties in the visible range. This peculiarity can be explained by the presence of a great amount of silicon nanocrystals/nanoclusters in the samples with a bright photoluminescence that is in a good agreement with the results our previous investigations [10, 11]. This effect can get rather important practical application as a method

of express-test of the obtained porous silicon suitable for optoelectronics requirements by IR spectra (FTIR ATR). However, this peculiarity can not be revealed in case of the deposition of different coatings on the surface of porous silicon including metal films, different masks and so on due to the appearance of additional radiative and non-radiative recombination levels in the obtained structure resulting in the changes in PL mechanisms.

Second distinctive feature of IR spectra of por-Si samples demonstrating a bright photoluminescence is the presence of absorption band due to S–H bonds in the range of $2100\text{—}2140\text{ cm}^{-1}$. Taking into account that these bonds are rather weak, they can actively participate in the different natural or technological processes on the sample surface, such as oxidation, carbonization, etc., resulting in enhancement or more often in a decrease of the luminescence properties of por-Si. This phenomenon also proposes the possibilities for development of the control for the functional characteristics of the porous silicon structures for optoelectronic devices and various sensors.

Freshly obtained porous silicon is known to be gradually oxidized in the air; the most rapid oxidation processes take place during the first days after por-Si growth [11, 20]. Then a slow oxidation continues while storing of porous silicon in the atmosphere [11, 20]. The later process is not investigated in details as the rapid one.

Therefore, in connection with the observed correlations between IR spectra and photoluminescence of the investigated samples with the pore sizes from several nanometers to several μm it seems actually interesting to investigate the behavior of the optical characteristics of por-Si with rather long period of time. So after 3 months of storage in the air the investigations of the obtained samples were repeated.

Morphology of the samples almost did not change. According to IR spectroscopy data a decrease of intensity of the absorption band can be observed in the range of $600\text{—}700\text{ cm}^{-1}$ and a noticeable increase of the band at $1000\text{—}1200\text{ cm}^{-1}$, corresponding to Si–O bonds, the rest absorption bands changed insignificantly. The samples which demonstrated very weak photoluminescence or even its complete absence actually did not show any considerable changes of their IR spectra.

To show the results more clearly we can separately compare PL and IR spectra of “leaders”, kept in the atmosphere for 30 and 120 days. One can note that after 120 days of storage in the air the most bright PL is observed for the sample, which is characterized by the less changes in the shape and intensity of IR trans-

mission band within the range of $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, meaning a preservation of the correlation between IR spectral shape of this band and PL properties of the samples with time.

To show the results more clearly we can separately compare PL and IR spectra of “leaders” (Designation “leader” means a group of samples with the highest PL intensity), kept in the atmosphere for 30 and 120 days (Fig. 5). One can note that after 120 days of storage in the air the most bright PL is observed for the sample, which is characterized by the less changes in the shape and intensity of IR transmission band within the range of $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, meaning a preservation of the correlation between IR spectral shape of this band and PL properties of the samples with time.

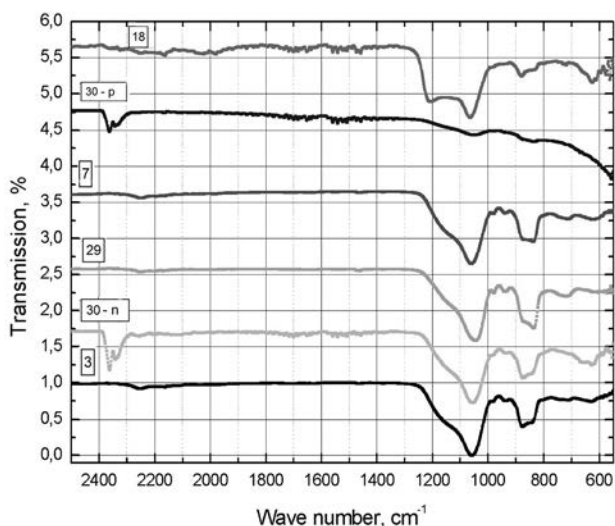


Fig. 5. Transmission IR spectra of porous silicon samples with different pore sizes after 120 days of storage in the air

In this work we do not consider and discuss the problems of the changes in absolute PL intensity for certain samples with time due to specific features of the experimental technique while measuring photoluminescence of the samples. However, in [11] we performed similar investigations for the samples like № 7 that demonstrated a decrease of photoluminescence of porous silicon with time due to the oxidation of their surface. Our results are in an agreement with the works of other researchers and our data on IR spectroscopy.

Note, that the relative PL intensity in the series of porous silicon samples changed after storage in the air. In this case the highest relative intensity was observed for the sample № 29, then followed the sample № 30-n; the former “leader”, sample № 3 shifted down to the third place by intensity. But neither main peak of PL, nor PL band did not actually shifted by the wavelength,

and the noticeable broadening of the band is also absent. In the same work [11], just as in lot of the others the shift of the luminescence band was observed to the less wavelengths with rather short periods of time when the samples were stored in the atmosphere (for several days). This shift is usually explained by the oxidation of silicon nanoclusters at the surface of porous layer.

The absence of such shift in the case of the samples studied in this work can be interpreted as follows. Unlike of the results showing PL shift in porous silicon to the shorter wavelengths at the oxidation both of our experiments were performed for rather long time after producing the samples — 30 and 120 days, respectively. It seems reasonable to assume that in this case the processes of natural ageing including oxidation and reconstruction of Si-Si bonds at the surface of pores and inside Si wires proceed very slowly as compared with the initial stage of the storage. In our opinion a decrease of silicon clusters in the surface layers is rather slow due to progressive formation of more compact oxide shell surrounding Si clusters. Surely, very small clusters can be completely oxidized during long periods of storage, but this is compensated by the oxidation of the deeper layers and formation of the clusters surrounded by oxide shell deep inside the porous layer. A decrease of PL intensity can be connected as with the change in the number of defects in the surface layers due to appearance of mechanical stresses after oxidation as with the total reduce of the number of silicon nanocrystals just on the surface due to their complete oxidation.

CONCLUSION

As a result of the investigations made in the work it was found that for all of the samples having the brightest photoluminescence within the visible optical range a wide band in the IR spectra is clearly observed at $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ with the main peak at 616 cm^{-1} , characteristic of Si-Si bonds.

For the samples with less intensive PL this band is expressed in a less extent and it completely disappears for the samples that do not demonstrate any PL properties. This peculiarity can be explained by the presence of a considerable amount of silicon nanocrystals/nanoclusters in the porous layer that is in a good agreement with the previous investigations. Under storage in the air for a long time PL intensity for different samples was reduced in different manner but this decrease at least qualitatively correlated with a decay of intensity of the absorption band in IR spectra at the range of $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$; at the same time the absorption band at $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ corresponding to Si-O bonds was clearly enhanced. It means that the correlation noted above

was kept. The shape and intensity of the other absorption bands of the IR spectra was changed to a less extent.

A decrease in sizes of silicon nanoclusters in the surface layers in the process of a long-term natural oxidation during por-Si storage in the atmosphere seemed to result in a shift of PL band to the shorter wavelengths. However, it was not observed in our experiments. In our opinion, the processes of decrease of nanosilicon cluster sizes for the samples exposed in the atmosphere, proceed more slowly due to a gradual formation of more compact oxide shell around silicon core. Besides, an oxidation of the deeper por-Si layers occurs under longer time of the sample storage in the atmosphere.

This work was partially supported by a grant of the President of the Russian Federation (MK-4535.2014.2) and the strategic development program, Voronezh State University, Grant PSR-MG/09—13.

REFERENCES

1. Bondarenko V. P., Yakovtseva V. A., Dolgij L. N. // Pis'ma v Zhurn. Tekhnich. Fiziki. 1999. V. 25. Iss. 17. P. 69—73.
2. Lazaruk S. K., Leshok A. A., Labunov V. A. // Fizika i Tekhnika Polupr. 2005. V. 39. Iss. 1. P. 149—152.
3. Lazaruk S. K., Dolbik A. V., Labunov V. A. // Fizika i Tekhnika Polupr. 2007. V. 41. Iss. 9. P. 1130—1134.
4. Goryachev D. N., Belyakov D. N., Sreseli O. M. // Fizika i Tekhnika Polupr. 2010. V. 44. Iss. 12. P. 1636—1639.
5. Aktsipetrov O. A., Dolgova T. V., Soboleva I. V. // Fizika Tverdого Tela. 2005. V. 47. Iss. 1. P. 150—152.
6. Astrova E. V., Borovinskaya T. N., Perova T. S. // Fizika i Tekhnika Polupr. 2004. V. 38. Iss. 9. P. 1121—1124.
7. Zharova Yu. A., Fedulova G. V., Astrova E. V. // Fizika i Tekhnika Polupr. 2011. V. 45. Iss. 8. P. 1136—1143.
8. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Lenshin A. S. // J. of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358. Iss. 3. P. 590—595.
9. Kashkarov V. M., Lenshin A. S., Seredin P. V. // Poverkhnost'. Rentgenovskie, Sinchrotronnye i Neitronnye Issledovaniya. 2012. № 9. P. 80—86.
10. Lenshin A. S., Kashkarov V. M., Tsipenyuk V. N., Seredin P. V. // Zhurn. Tekhnich. Fiziki. 2013. V. 83. Iss. 2. P. 36—140.
11. Lenshin A. S., Kashkarov V. M., Turishchev S. Yu., Smirnov M. S., Domashevskaya E. P. // Pis'ma v Zhurn. Tekhn. Fiziki. 2011. V. 37. Iss. 17. P. 1—8.
12. Lenshin A. S., Kashkarov V. M., Seredin P. V. // Fizika i Tekhnika Polupr. 2012. V. 46. Iss. 8. P. 1101—1107.
13. Lenshin A. S., Kashkarov V. M., Minakov D. A. // Zhurn. Tekhnich. Fiziki. 2013. V. 83. Iss. 3. P. 96—100.
14. Kashkarov V. M., Lenshin A. S., Seredin P. V., Minakov D. A. // Izvestiya Vuzov. Materiali Elektronnoi Tekhniki. 2013. № 2. P. 55—59.
15. Canham L. T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. № 10. P. 1046—1048.
16. Korsunskaya N. E., et al. // Fizika i Tekhnika Polupr. 2010. V. 44. Iss. 1. P. 82—86.
17. Salonen J., et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 120. P. 191—198.
18. Lenshin A. S., Kashkarov V. M., Seredin P. V. // Fizika i Tekhnika Polupr. 2011. V. 45. Iss. 9. P. 1229—1234.
19. Domashevskaya E. P., Terekhov V. A., Kashkarov V. M., et al. // Khimia Poverkhnosti i Sintez Nizkorazmernykh Sistem: Sbornik nauchn. trudov. SPb., 2002. P. 29—40.
20. Lenshin A. S. Features of formation of porous silicon and its nanocomposites. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing, 2013. 218 p.

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

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

Агапов Борис Львович — к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный технический университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Минаков Дмитрий А. — к. ф.-м. н., доцент, Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Кашкаров Владимир М. — к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; e-mail: kash@phys.vsu.ru

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

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

Agapov Boris L. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Voronezh State Technical University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Minakov Dmitry A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Air Force Academy named after N. E. Zhukovsky and Yuri Gagarin (Voronezh); e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Kashkarov Vladimir M. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; e-mail: kash@phys.vsu.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАНУЛ МИКРОКАПСУЛИРОВАННОГО ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА

©2014 Ю. С. Альбинская¹, Ф. Рёсснер², М. С. Базаржани²

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

²Ольденбургский университет им. Карла фон Оссиетцко, AmmerländerHeerstraße 114—118, D-26129
Oldenburg, Germany
e-mail: usa.17@yandex.ru

Передано в редакцию 18.06.2014 г.

Аннотация. Разработаны научно-практические подходы получения микрокапсул теплоаккумулирующего материала требуемого состава путем синтеза. Изучены термоаналитические и структурные свойства синтезированных микрокапсул в сравнении с существующими микрокапсулами химического концерна BASF методом дифференциальной сканирующей калориметрии и оптической микроскопии.

Ключевые слова: микрокапсулы, латентный теплонакопитель, фазовое состояние, термоаналитические методы, дифференциальная сканирующая калориметрия, оптическая микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной остается проблема сохранения теплоты в помещениях различного назначения. Для экономии энергозатрат на отопление мы «утепляем» здания, создаем эффективные системы теплоснабжения и обогрева и поддерживаем комфортный микроклимат в помещении, однако, длительность отопительного сезона не уменьшается, энергетические ресурсы с каждым днем становятся дороже, а бережное использование тепловой энергии становится все более востребованным [1].

В данном направлении в Воронежском ГАСУ (Россия) и Ольденбургском университете им. Карла фон Оссиетцко (Германия) ведутся разработки по созданию нового материала, который может аккумулировать теплоту за счет фазовых переходов, обеспечивая поглощение и выделение избыточной теплоты [2—6].

В качестве исходного объекта исследования был выбран микрокапсулированный материал с латентным теплонакопителем производства химического концерна BASF—MicronalDs 5038 X. Материал представляет собой скрытый микрокапсулированный накопитель теплоты в виде гранул с ядром вещества с фазовым переходом, заключен-

ного в полиакриловую оболочку. Принцип действия микрокапсул заключается в изменении фазового состояния под действием температуры окружающей среды. Так, например, при увеличении внешней температуры более 25—30 °С микрокапсулированный материал поглощает избыточную теплоту за счет перехода материала ядра из твердого состояния в жидкое. Когда температура окружающей среды уменьшается ниже 20 °С, капсулы отдают поглощенную теплоту за счет фазового перехода жидкое-твердое [7—9].

Исходный материал MicronalDs 5038 X, хотя и обладает вышеперечисленными достоинствами, имеет ряд недостатков. В частности, процесс синтеза микрокапсул достаточно сложен из-за применения многокомпонентных смесей, а оболочка микрокапсул состоит из полимеров, которые получены реакцией полимеризации мономерной смеси со специальным мономером с минимум 2-мя несопряженными этиленовыми двойными связями.

Целью нашей работы является улучшение технических характеристик микрокапсул и упрощение способа их изготовления. Для этого были предложены и разработаны микрокапсулы с оболочкой на основе кремнийорганических соединений, где в качестве материала ядра использовался парафин [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс синтеза микрокапсул состоит из следующих операций: изготовление эмульсии парафина (аккумулятора теплоты) в водном растворе, поликонденсации материала оболочки алкокси-алкил силоксана, фильтрация полученного материала и его сушка.

Исследования микроструктуры и состояния поверхности гранул осуществлялось с применением оптической микроскопии. Для исследования были использованы два материала: исходные капсулы MicronalDs 5038 X и синтезированные капсулы.

Внешний вид капсул, полученных при съемке оптическим микроскопом, представлен на рис. 1.

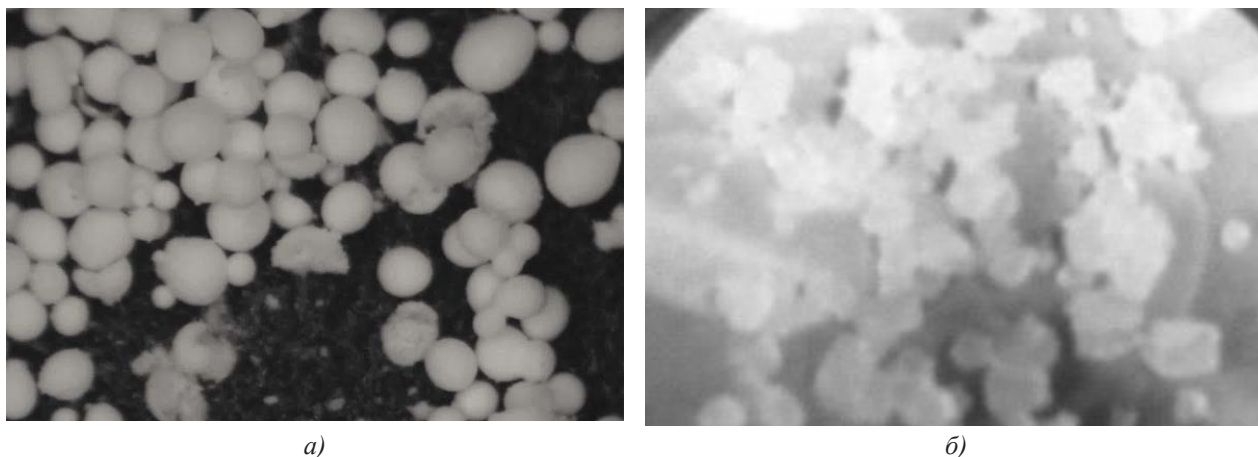


Рис. 1. Изображение капсул: а) исходные капсулы MicronalDs 5038 X; б) синтезированные капсулы после полного цикла синтеза

Важную группу методов исследований капсул в нашей работе составляли термоаналитические методы [11, 12], основанные на регистрации параметров микрокапсул, которые изменяются в условиях программированного воздействия температуры. Одним из методов термического анализа является дифференциальная сканирующая калориметрия — ДСК [13, 14]. В данной работе метод ДСК был выбран из-за возможности определения температурных изменений, происходящих в капсулах при нагревании и охлаждении, и расчета количества теплоты поглощаемого и выделяемого ими. Измерения проводились калориметром DSCQ100 [15]. При этом капсулы нагревались в алюминиевом тигле вместе с пустым открытым алюминиевым тиглем в непрерывном потоке азота. Открытый тигель использовался для обеспечения постоянного давления и возможности выноса материала ядра. Подвод энергии регулировался таким образом, что температуры обоих тиглей во время всего процесса нагревания оставались одинаковыми. Если в испытуемом материале происходило физическое изменение, то к нему за единицу времени подводилось больше энергии, чем к пустому тиглю. На основе разницы затраченной энергии определялась энтальпия плавления и кристаллизации капсул.

Температурная программа состояла из 5 шагов. В шагах 1, 4 образец нагревался от -40 до $+60$ °С со скоростью 4 °С/мин, а в шагах 2, 5 с такой же скоростью охлаждался. Шаг 3 был изотермическим, при котором температура в течение 1 часа поддерживалась равной $+60$ °С и -40 °С. Такой интервал температур был выбран, чтобы обеспечить максимально возможный на практике температурный диапазон нагревания и охлаждения. Отклонения полученных значений при измерении температур составляли — 0.3% , при измерении энтальпии — 0.1% .

Экспериментальная кривая представляет собой запись зависимости дифференциального теплового потока dQ/dT от температуры. Пик, направленный вверх, соответствует эндотермическому эффекту, направленный вниз — экзотермическому.

Результаты измерения термоаналитических кривых для исходных капсул MicronalDs 5038 X представлены на рис. 2, а синтезированных капсул — на рис. 3.

Минимумы и максимумы на термоаналитических кривых обусловлены эндотермическими и экзотермическими эффектами, связанными с фазовыми переходами. Так, максимум эндотермического эффекта для капсул Micronal был достигнут при $t = 26.8$ °С при энтальпии плавления $\Delta H_{пл} = 91.9$ Дж/г,

экзотермического эффекта — при $t = 20.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ при энтальпии кристаллизации $\Delta H_{\text{кр}} = 93.5\text{ Дж/г}$. Причем

на кривой (рис. 2.) наблюдаются два пика поглощения и выделения теплоты.

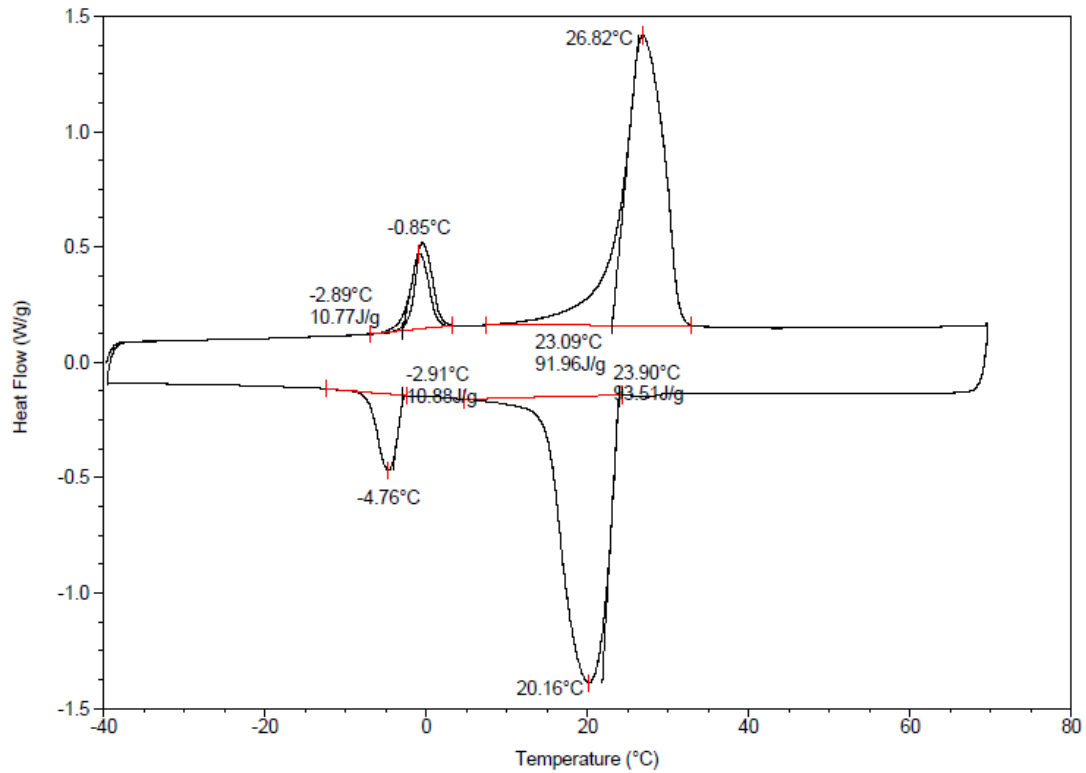


Рис. 2. Термоаналитическая кривая ДСК капсул MicronalDs 5038 X при изменении температур от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$

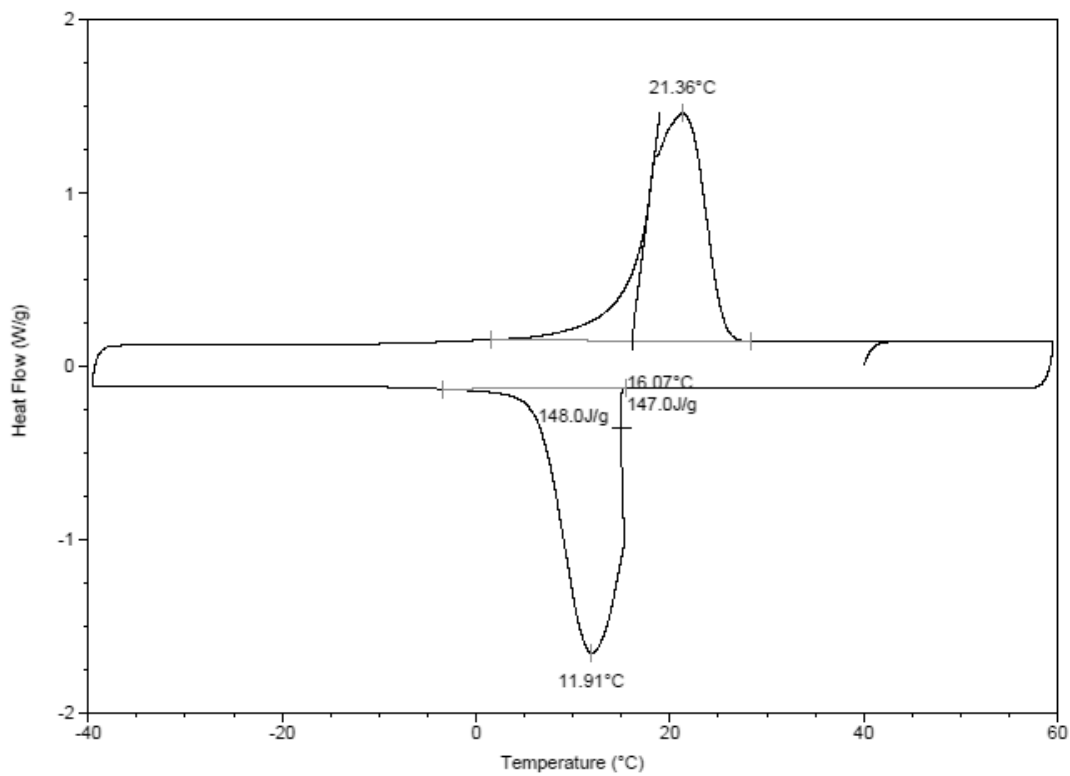


Рис. 3. Термоаналитическая кривая ДСК синтезированных капсул при изменении температур от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Для синтезированных капсул максимум эндотермического эффекта наблюдается при $t = 21.3 \text{ }^\circ\text{C}$ при энтальпии плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 147.0 \text{ Дж/г}$, экзотермического эффекта — при $t = 11.9 \text{ }^\circ\text{C}$ при энтальпии кристаллизации $\Delta H_{\text{кр}} = 148.0 \text{ Дж/г}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам анализа термоаналитических кривых были составлены сводные сведения термоаналитических показателей микрокапсул, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1. Термоаналитические свойства микрокапсул

№ п/п	Наименование капсул	Наименование показателей							
		Температурный интервал от $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ до $0 \text{ }^\circ\text{C}$				Температурный интервал от $0 \text{ }^\circ\text{C}$ до $+60 \text{ }^\circ\text{C}$			
		$t_{\text{макс. пл}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{макс. кр}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{ Дж/г}$	$\Delta H_{\text{кр}}, \text{ Дж/г}$	$t_{\text{макс. пл}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{макс. кр}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{ Дж/г}$	$\Delta H_{\text{кр}}, \text{ Дж/г}$
1	Исходные Micronal Ds 5038X	-0.9	-4.8	10.7	10.8	26.8	20.1	91.9	93.5
2	Синтезированные	-	-	-	-	21.3	11.9	147.0	148.0

Таким образом, исследования, выполненные с помощью ДСК, позволили определить температурные интервалы фазовых превращений исходного и синтезированного капсулированных материалов. Экспериментально установлено, что данные материалы имеют различные температуры кристаллизации и плавления. Так, для капсул MicronalDs 5038 X данный диапазон температур составляет $20.1\text{—}26.8 \text{ }^\circ\text{C}$, а для синтезированных капсул — находится в диапазоне $11.9\text{—}21.3 \text{ }^\circ\text{C}$. Диапазон температур зависит от теплоаккумулирующих свойств ядер капсул, которые в материале Micronal состоят из липофильных групп, а в синтезированных капсулах материалом ядра служит парафин. Ядра парафина в синтезированных капсулах обладают более высокими показателями энтальпии фазовых переходов, равной 148 Дж/г .

Наличие в капсулах Micronal двух пиков поглощения и выделения теплоты (рис. 1) объясняется следующим. Вследствие различной водоотталкивающей способности поверхности гранул, изменяется и энтальпия фазового перехода при вариации температурных диапазонов. Синтезированные капсулы с кремнийорганической оболочкой имеют более гидрофобную поверхность, чем капсулы Micronal с полиакриловой оболочкой, на поверхности которой содержится вода, связанная с полярными группами. Присутствие воды в исходных капсулах объясняет и наличие двойных пиков в области температур $-0.9\text{—}-4.8 \text{ }^\circ\text{C}$.

Дальнейшие наши исследования будут направлены на расширение температурного диапазона фазовых переходов синтезированных капсул за счет применения парафинов разного типа; проверку устойчивости капсул к действию высоких температур (выше $+60 \text{ }^\circ\text{C}$); оценку сохраняемости структуры оболочки капсул при многократных температурных переходах с применением электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии; установление областей применения микрокапсул на различных строительных объектах для улучшения их теплофизических свойств.

ВЫВОДЫ

Полученные путем синтеза микрокапсулы обладают необходимыми теплоаккумулирующими свойствами, не уступающими капсулам Micronal, а по величине запасаемой теплоты даже превосходящими их.

Работа выполнена при финансовой поддержке Германской Службы академических обменов (DAAD), Министерства образования и науки РФ по программе «Михаил Ломоносов» 2013—2014 гг. (№ А/12/75386).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теплоизоляция сегодня: предупрежден — значит, вооружен. Термопласт Л. Липецк, 2004. Режим доступа: <http://www.termoplast-l.ru/node/13/>.
2. Рёсснер Ф., Рудаков О. Б., Альбинская Ю. С. // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия «Физико-

химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии». 2011. № 5. С. 64—70.

3. Альбинская Ю. С., Усачев С. М., Рёсснер Ф. и др. // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия «Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии». 2013. № 2 (7). С. 21—27.

4. Roessner F., Elberfeld D. Пат. DE000019954772A1 (1999). Германия // С. А. 2001.

5. Roessner F., Elberfeld D. Пат. DE000019954771 (1999). Германия // С. А. 2001.

6. Roessner F., Elberfeld D. Пат. DE000019954769A1 (1999). Германия // С. А. 2001.

7. Косых О. // Строительство и недвижимость в Воронежском регионе. 2012. № 39. С. 8.

8. Kuznik F., Damien D., Kevyn J., et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. V. 15. № 1. P. 379—391.

9. Cabeza L. F., Castellón C., Nogués M., et al. // Energy and Buildings. 2007. V. 39. № 2. P. 113—119.

10. Рёсснер Ф., Рудаков О. Б., Перцев В. Т. и др. Заявка на пат. 2012139785/20 (064301) (2012). Россия // МПК C09 K5/06 или C08.

11. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.

12. Майорова А. Ф. // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 10. С. 50—54.

13. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика. М.: Химия, 1989. 90 с.

14. Горбачук В. В., Зиганшин М. А., Новиков В. Б. и др. Руководство к спецпрактикуму по химической термодинамике. К.: Химия, 2005. 59 с.

15. Instrument Control Getting Started Guide: Q Series™ / New Castle. 2004. Revision E. 28 pp.

Альбинская Юлия Сергеевна — аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел. (952) 1012636, e-mail: usa.17@yandex.ru

Рёсснер Франк — д. х. н., профессор кафедры технической химии, Ольденбургский университет им. Карла фон Оссиетцко; тел.: (49441) 7983355, e-mail: Frank.roessner@uni-oldenburg.de

Базаржани Махди Сейфоллахи — д. х. н., научный сотрудник кафедры технической химии, Ольденбургский университет им. Карла фон Оссиетцко; e-mail: mahdi.seifollahi.bazarjani@uni-oldenburg.de

Albinskaia Iu. S. — post graduate student of the Department of Technology of Building Materials, Products and Structures, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (952) 1012636, e-mail: usa.17@yandex.ru

Roessner F. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Technical Chemistry, Carl von Ossietzky Universitaet Oldenburg; tel.: (49441) 7983355, e-mail: Frank.roessner@uni-oldenburg.de

Bazarjani M. S. — Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Department of Technical Chemistry, Carl von Ossietzky Universitaet Oldenburg; e-mail: mahdi.seifollahi.bazarjani@uni-oldenburg.de

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

© 2014 В. И. Васильева, А. В. Жильцова, Э. М. Акберова, А. И. Фатаева

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: viv155@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2014 г.

Аннотация. Изучено влияние на электрохимические характеристики гетерогенных ионообменных мембран такого свойства поверхности мембраны, как электрическая неоднородность. Сравнение вольтамперных кривых мембран выявило уменьшение предельной диффузионной плотности тока, удлинение и рост сопротивления участка плато предельного тока ВАХ для гетерогенных мембран производства ООО «Щекиноазот» (Россия), характеризующихся меньшей долей и меньшей степенью дисперсности ионита по сравнению с мембранами Ralex (a.s. «Mega», Чехия).

Ключевые слова: ионообменные мембраны, неоднородность поверхности, вольтамперные характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Результаты математического моделирования [1—3] и экспериментальные работы [4—6] показывают, что чередование участков ионообменного материала и диэлектрика на поверхности мембран может способствовать возникновению электроконвекции, так как вызывает неоднородное распределение пространственного заряда на границе мембрана/раствор. Рубинштейн, Штауде и Кедем [4] сопоставили вольтамперные характеристики (ВАХ) гомогенных и гетерогенных мембран, когда обедненный диффузионный слой находился под мембраной (гравитационно-стабильное положение), и нашли, что предельные токи (i_{lim}), определяемые по пересечению касательных к начальному участку и плато ВАХ гетерогенных мембран, характеризуются более высокими значениями, чем i_{lim} гомогенных мембран. В работе [5] с использованием модели гетерогенной мембраны показано, что в электролитах различной природы истинные значения предельных токов при уменьшении доли ионита в мембранах не ниже, чем на чистом ионите, а относительные (измеряемые) значения падают в 2—5 раз, что объясняется уменьшением проводящей поверхности мембран. Показано, что область перегиба на экспериментальных и рассчитанных вольт-амперных кривых, соответствующая

предельному состоянию, при уменьшении доли ионита в мембранах вырождается, что обусловлено влиянием структуры мембран на поляризацию. В работе [6] выявлено, что с уменьшением расстояния между ионообменниками длина плато ВАХ укорачивается, что авторы связывают с интенсивным электроконвективным перемешиванием в диффузионном пограничном слое.

Цель работы — изучение влияния электрической неоднородности поверхности гетерогенных ионообменных мембран на параметры их вольтамперных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были выбраны серийно выпускаемые в промышленном масштабе гетерогенные мембраны производства ООО «Щекино-Азот», (Россия) — катионообменная мембрана МК-40, основу которой составляет сильноокислотный ионообменник КУ-2, и анионообменная мембрана МА-41, активным компонентом которой является сильноосновный ионообменник АВ-17, и мембраны Ralex CMH-Pes и Ralex AMH-Pes («MEGA a.s.», Чехия), характеризующиеся аналогичными ионогенными группами, но большей степенью дисперсности ионита по сравнению с российскими мембранами.

Эксперименты были проведены в электролизаторе, разделенном на семь секций катионообменными и анионообменными мембранами. Высота мембранного канала L составляла $4.2 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $2.4 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние $h = 2.0 \cdot 10^{-3}$ м. Растворы хлорида натрия исходной концентрации $2.0 \cdot 10^{-2}$ М подавались в исследуемую секцию со скоростью $1.3 \cdot 10^{-3}$ м/с, что соответствовало ламинарному режиму течения ($Re=2$). Электролиз проводили в гальваностатическом режиме. Исследуемая центральная секция состояла из однотипных мембран. В связи с этим генерация ионов водорода и гидроксила на границах мембрана-раствор происходила с одинаковой скоростью, а также не происходило концентрационных изменений в середине мембранного канала, что позволяло пренебречь выделением джоулева тепла в середине ядра потока.

При горизонтальной ориентации электролизатора в гравитационном поле в исследуемой центральной секции ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх, и обедненный диффузионный слой находился под исследуемой мембраной, то есть гравитационные конвективные потоки не возникали при любой величине градиентов концентрации и (или) температуры (устойчивая концентрационно-температурная стратификация).

Для получения вольтамперной характеристики (ВАХ) в секциях, разделенных изучаемой мембраной, устанавливались два хлоридсеребряных зонда, расположенных на расстоянии 1 мм от поверхности мембраны. Предельная диффузионная плотность тока i_{lim} определялась по первому изменению наклона вольтамперной кривой. При сравнении электрохимического поведения различных мембранных систем методом вольтамперметрии использовали величину приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ [7, 8]:

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - iR_{ef}, \quad (1)$$

где $\Delta\phi$ — суммарный скачок потенциала, i — плотность тока, R_{ef} — эффективное сопротивление мембранной системы, определяемое по наклону начального участка ВАХ при $i \rightarrow 0$. Сопротивления R_i различных областей вольтамперной кривой найдены из наклона соответствующих участков.

Микроскопические исследования проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе модели JSM-6380 LV (Япония) с регулируемым давлением. Съемка в низковакуумном режиме при ускоряющем напряжении 20 кВ по-

зволила исследовать ионообменный материал в условиях реальной эксплуатации (набухшее в воде состояние) [9, 10]. Количественная оценка доли ионообменных участков и макропор поверхности проводилась с помощью авторского программного комплекса [11], в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-микроскопических фотографий мембран, позволяющие проводить автоматизированный анализ их морфологии. Долю занятой макропорами поверхности определяли по формуле $P = (\Sigma S_i / S) \cdot 100\%$, где ΣS_i — суммарная площадь поверхности пор, S — площадь сканируемого участка. Под радиусом поры r понимали эффективный радиус моделируемого программой участка круглой формы по площади эквивалентного реальной площади поры произвольной формы. При вычислении среднего радиуса использовали средневзвешенное значение, учитывающее различную долю пор с отличающимися размерами. Долю S и средневзвешенное значение радиуса R участков ионообменника на поверхности мембран рассчитывали аналогичным образом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен характерный вид ВАХ в растворе на границе с ионообменными мембранами. ВАХ имеет характерную форму с тремя участками, имеющими различный наклон к оси потенциалов: линейный участок омического из-

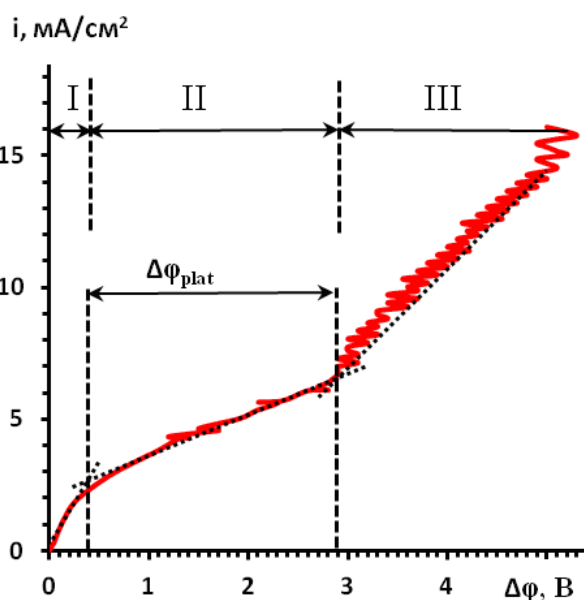


Рис. 1. ВАХ в растворе на границе с анионообменной мембраной МА-41 при устойчивой стратификации системы в гравитационном поле; $C_0(\text{NaCl}) = 2.0 \cdot 10^{-2}$ М, $V = 1.34 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h = 2 \cdot 10^{-3}$ м

менения тока (I), переходящий в наклонный участок — плато предельного тока (II). Специфическую особенность ВАХ электромембранных систем — наличие области вторичного подъема тока (III) 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. Согласно представлениям, описанным в работах Rubinstein I. [12, 13], Wessling M. [14], Moon S. H. [15], Письменской Н. Д. и Никоненко В. В. [16], Васильевой В. И. [17—19], 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 стационарных вихрей, начинается при меньшем значении скачка потенциала. Возрастание наклона плато по отношению к оси потенциалов отвечает более интенсивному протеканию электроконвекции в стабильном режиме, аналогичному режиму Духина-Мищук [20].

Характеристики морфологии поверхности, полученные на основе анализа микрофотографий поверхности мембран, представлены в табл. 1. Установлено, что доля активной поверхности (занятой гранулами ионита) гетерогенных мембран Ralex (Чехия), полученных методом горячего вальцевания, составляет 25—30 %, что в 2 раза выше, чем у гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 (Россия), полученных методом горячего прессования.

Таблица 1. Характеристики морфологии поверхности гетерогенных ионообменных мембран

Мембрана	Доля ионообменника S , %	Эффективный радиус ионообменных участков, мкм	Доля макропор P , %	Эффективный радиус макропор и дефектов структуры, мкм
МК-40	16.6	3.93	3.6	2.14
СМН	27.3	1.88	1.0	0.89
МА-41	19.8	4.54	6.0	3.14
АМН	28.9	2.25	1.9	1.13

Радиус участков выхода ионообменных зёрен на поверхность имеет значительный размах варьирования: для катионообменных мембран он составляет 0.5—7.0 мкм (Ralex СМН-Pes) и 1—12 мкм (МК-40). На поверхности мембраны Ralex СМН-Pes 80 % от общего количества ионообменника приходится на радиус 1—2 мкм, а у мембраны МК-40 — 98 % приходится на долю ионообменника с радиусом более 2 мкм. Протяженность непроявляющихся участков мембран российского производства в 2 раза больше, чем для чешских аналогов. Рассчитанная доля макропор и дефектов структуры в мембранах Ralex в 3—3.5 раза меньше чем в мембранах российского производства. Эффективные размеры микрофаз различаются в 2—2.5 раза. Полученные данные хорошо согласуются с оценкой для гетерогенной анионообменной мембраны

МА-41 (доля проводящей поверхности мембраны 0.15), проведенной в [21] Доля активной поверхности по результатам обработки изображений мембран в сухом виде методом РЭМ, полученная в работе [22] для мембран Ralex АМН составляет 46—52 %, для мембраны МА-41 — 22—28 %.

Влияние морфологии поверхности на вид вольтамперной зависимости для ионообменных мембран с разной степенью зернения ионита представлено на рис. 2. Соответствующие характеристики ВАХ для исследуемых мембран представлены в табл. 2.

Для катионообменной мембраны Ralex СМН выявлено уменьшение длины плато ВАХ, а также увеличение величин предельных диффузионных токов по сравнению с мембраной МК-40. Вероятно, сближение зон неоднородностей на поверхности

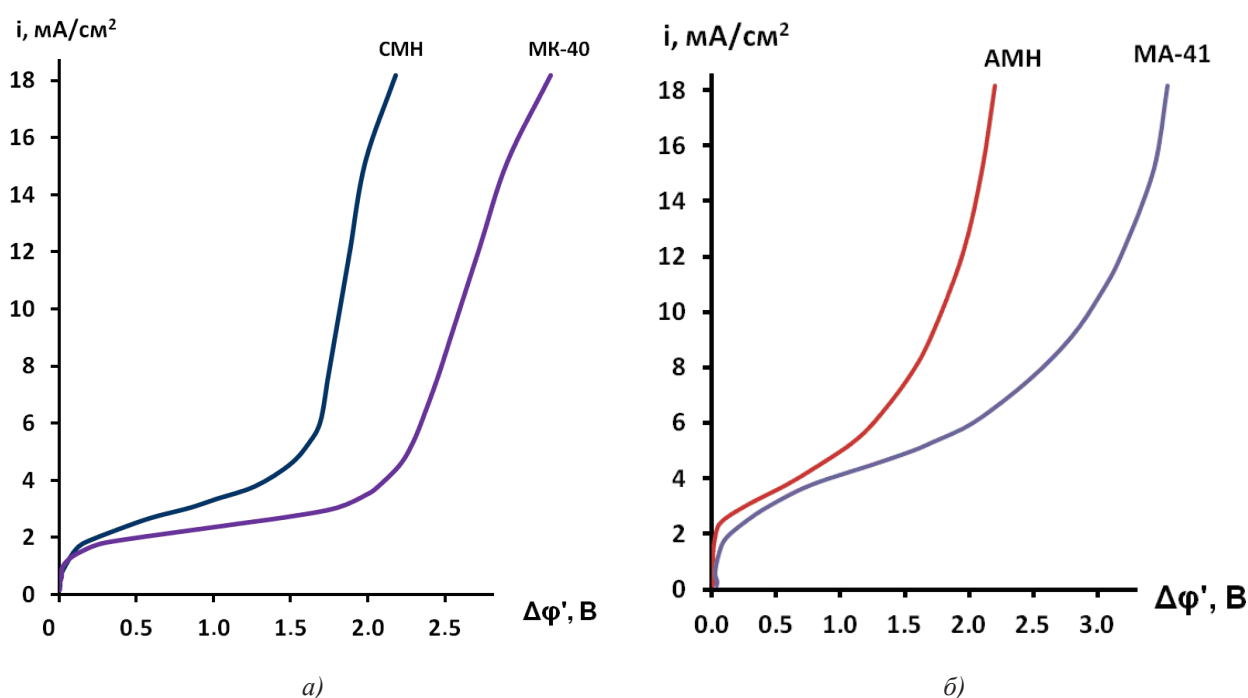


Рис. 2. Влияние морфологии поверхности катионообменных (а) и анионообменных (б) мембран на ВАХ: $C_0(\text{NaCl}) = 2.0 \cdot 10^{-2}$ М, $V = 1.34 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h = 2 \cdot 10^{-3}$ м, $y = 2.7 \cdot 10^{-2}$ м. Величина приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ рассчитана по (1)

Таблица 2. Характеристики ВАХ гетерогенных ионообменных мембран

Мембрана	$i_{lim}, \text{mA/cm}^2$	$\Delta\phi'_{plat}, \text{V}$	$R_2, \text{Om} \cdot \text{cm}^2$	$R_3, \text{Om} \cdot \text{cm}^2$
МК-40	1.50	2.15	1740	93
Ralex CMH	1.65	1.67	740	33
МА-41	1.71	2.63	570	118
Ralex AMH	1.73	1.88	340	39

(частое чередование зёрен ионообменника и полиэтилена) облегчает слияние соседних вихрей и усиливает электроконвективное перемешивание, которое растет с увеличением скачка потенциала на мембране.

Эффект влияния электрической неоднородности поверхности на величину предельного диффузионного тока и длину плато ВАХ установлен и для анионообменных мембран МА-41 и Ralex АМН-Рес. Несмотря на известный факт негативного влияния гетеролитической реакции диссоциации воды на развитие электроконвекции [23], более интенсивно протекающей на границе с мембраной АМН-Рес вследствие большей доли активной поверхности по сравнению с мембраной МА-41, для мембраны АМН подтвержден факт уменьшения

соответствующих длины плато и сопротивления участков ВАХ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что электрохимическая неоднородность поверхности является значимым фактором, влияющим на параметры вольтамперных характеристик гетерогенных ионообменных мембран. Уменьшение размеров проводящих участков ионообменника и расстояния между ними на поверхности гетерогенных ионообменных мембран приводит к увеличению предельной диффузионной плотности тока, уменьшению длины плато предельного тока и значительному падению сопротивления мембранной системы в области плато и участка вторичного подъема тока ВАХ.

Микрофотографии поверхности мембран получены в ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Уртенев М. Х. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 766. [Zabolotskii V.I., Nikonenko V. V., Urtenov M. Kh., et al. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. P. 692.]*
2. *Kovalenko A. V., Urtenov M. H., Shaposhnikova T. L. // Energy saving and water treatment. 2012. V. 75. № 1. P. 15.*
3. *Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., et al. // J. Membr. Sci. 2013. V. 447. P. 190.*
4. *Rubinstein I., Staude R., Kedem O. // Desalination. 1988. V. 69. P. 101.*
5. *Пивоваров Н. Я., Гребень В. П., Кустов В. Н. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 8. С. 941.*
6. *Choi Y. H., Moon S. H. // Journal Colloid and Interface Science. 2003. V. 265. P. 93.*
7. *Maletzki F, Rosler H. — W., Staude E. J. // J. Membr. Sci. 1992. V. 71. P. 105.*
8. *Письменная 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.]*
9. *Васильева В. И., Заболоцкий В. И., Зайченко Н. А. и др. // Вестник ВГУ: Серия химия, биология. 2007. № 2. С. 7.*
10. *Васильева В. И., Акберова Э. М., Жильцова А. В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 9. С. 27. [Vasil'eva V.I., Akberova E. M., Zhiltsova A. V., et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. № 5. P. 833.]*
11. *Сирота Е. А., Кранина Н. А., Васильева В. И. и др. // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 53.*
12. *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.]*
13. *Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 2238.*
14. *Ibanes R., Stamatialis D. F., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2004. V. 239. P. 119.*
15. *Choi Y. H., Lee H. Y., Moon S. H. // J. Colloid and Interface Science. 2001. V. 238. P. 188.*
16. *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.]*
17. *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. P. 773.]*
18. *Васильева В. И., Шапошник В. А., Заболоцкий В. И. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 4. С. 545.*
19. *Vasil'eva V.I., Shaposhnik V. A., Grigorchuk O. V., et al. // Desalination. 2006. V. 192. № 1—3. P. 408.*
20. *Мишук Н. А., Духин С. С. // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 11. С. 963.*
21. *Бугаков В. В., Заболоцкий В. И., Шарафан М. В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. С. 870.*
22. *Мельников С. С., Заболоцкий В. И., Ачох А. Р. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 312.*
23. *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.]*

Васильева Вера Ивановна — д. х. н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208828, e-mail: viv155@mail.ru

Жильцова Анна Владимировна — к. х. н., старший преподаватель Института международного образования Воронежского государственного университета

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

Фатаева Анастасия Игоревна — студентка химического факультета, Воронежский государственный университет

Vasil'eva Vera I. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208828, e-mail: viv155@mail.ru

Zhiltsova Anna V. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Lecturer of the Institute of International Education, Voronezh State University

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

Fataeva Anastasiya I. — student of Chemical Faculty, Voronezh State University

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ УГЛЕРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ КРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ

© 2014 Б. М. Даринский, Ю. Г. Сафонова

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

Поступила 02.06.2014 г.

Аннотация. В ходе работы был проведен квантово-химический анализ взаимодействия атомов углерода с поверхностью кристалла кремния в рамках теории функционала плотности (DFT). Определен энергетический минимум нахождения атомов С в кристаллической структуре Si, проведен орбитальный анализ.

Ключевые слова: карбид кремния, адсорбция, энергия, замещение, молекулярные орбитали.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния является одним из наиболее используемых в микроэлектронике широкозонных полупроводников. Будучи высокопрочным, химически и радиационно-стойким соединением, SiC идеально подходит в качестве материала для высокотемпературной и высокочастотной электроники и может эффективно эксплуатироваться в сложных условиях (энергетика, атомная промышленность, авиакосмическая и военные сферы). В течение последних 10 лет наблюдается значительный прогресс в практических и теоретических исследованиях SiC, в частности были выявлены и изучены различные поверхностные реконструкции карбида кремния.

Цель работы — компьютерное моделирование электронного механизма взаимодействия атомов углерода с поверхностью кристалла кремния в процессе адсорбирования из газовой фазы и квантово-механический расчет наиболее выгодного положения атомов С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделирование взаимодействия атомов С с поверхностью кристалла Si проводилось с помощью программного пакета GaussView 5.0, квантово-механические расчеты осуществлялись в программе Gaussian 09W. Структурные и энергетические изменения исследовались методом b3lyp в рамках теории функционала плотности (DFT).

Для анализа исходной структуры был сформирован кремниевый трехслойный кластер из 24 атомов (рис. 1). Энергетический расчет данной структуры проводился методом b3lyp с применением сер-4g основных наборов.

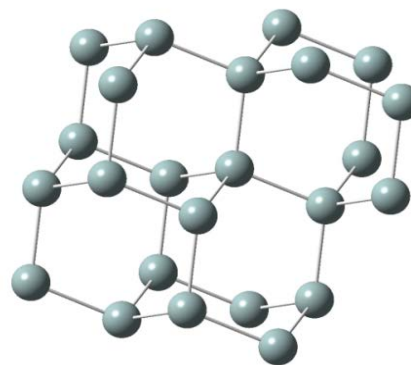


Рис. 1. Кремниевый кластер из 24 атомов

Для рассмотрения взаимодействия атомов С с поверхностью кремниевого кристалла было произведено замещение атомов Si атомами С в положениях топ (рис. 2) и холл (рис. 3) и произведен расчет энергий полученных структур методом b3lyp с применением сер-4g основных наборов.

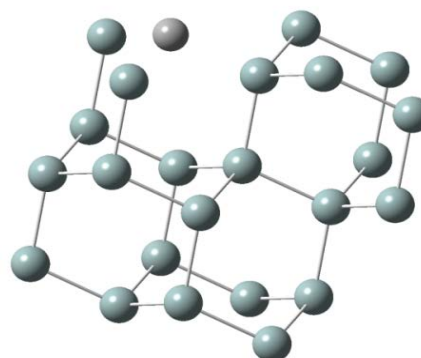
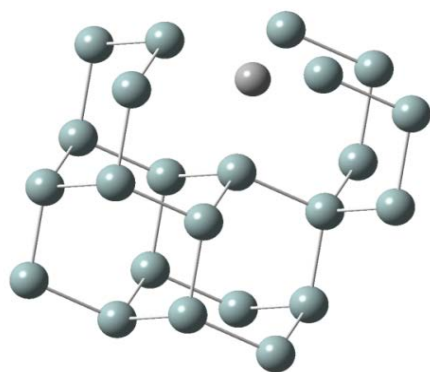


Рис. 2. Кремниевый кластер с замещением в положении топ

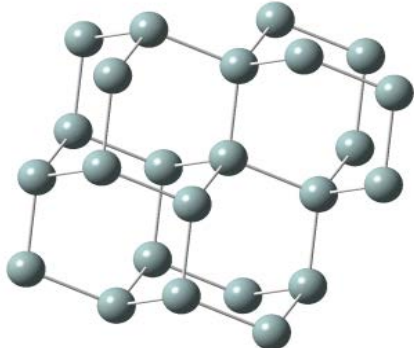
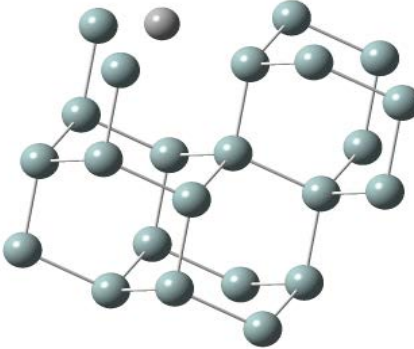
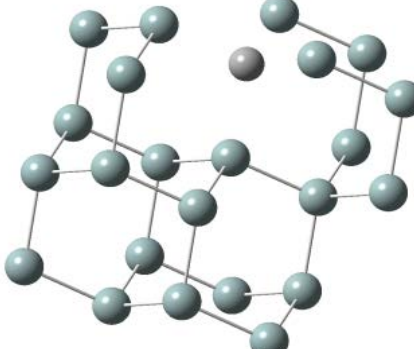


Расчеты показали, что энергетически выгодной конфигурацией является структура с замещенным атомом Si в положении топ, что соответствует минимуму энергии кластера (табл. 1).

В работе было проведено сравнение энергий кластеров с атомом углерода в объеме и положении холл. Полученное значение энергии -2527.8903 эВ для кластера с атомом углерода в объеме выше, чем энергия кремниевого кластера с замещением в положении холл (табл. 1).

Рис. 3. Кремниевый кластер с замещением в положении холл

Таблица 1.

Структурные модификации	Энергия, эВ
	<p>-2481.5778</p>
	<p>-2527.8549</p>
	<p>-2528.7296</p>

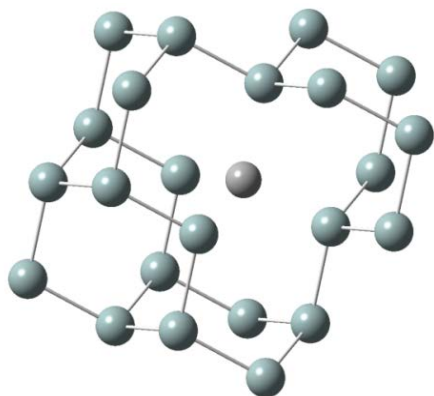


Рис. 4. Кремниевый кластер с замещением в объеме

В нашей работе также рассчитаны энергии следующих кремниевых кластеров:

1. С вакансией в кристаллической решетки Si в положении холл.

2. С вакансией в кристаллической решетки Si в объеме (рис. 4).

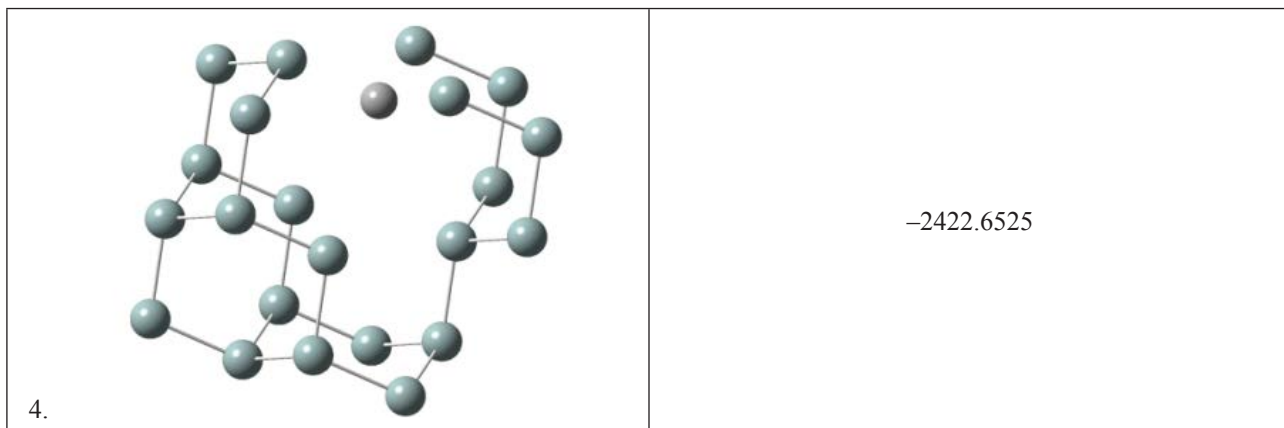
3. С вакансией в кристаллической решетки Si в положении холл и замещением атомом C в объеме.

4. С вакансией в кристаллической решетки Si в объеме и замещением атомом C в положении холл (рис. 5).

Данные по энергетическим расчетам представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Структурные модификации	Энергия, эВ
<p>1.</p>	-2377.4779
<p>2.</p>	-2376.6104
<p>3.</p>	-2423.1053



По полученным данным энергии видно, что наиболее выгодной конфигурацией является структура с атомом С в объеме кремниевой кристаллической решетки и вакансией в положении холл.

В нашей работе был исследован путь продвижения атомов Si и С из объема в положение холл в незамещенном и замещенном атомом С кристал-

лах соответственно. Для этого мы пошагово изменяли координаты от начальной точки (объем кристалла) до конечной (положение холл). При прохождении данного пути в безуглеродном кластере был замечен энергетический минимум (график 1), а в кластере с замещением атомом С — седловая позиция с высотой барьера 1.9 эВ (график 2) (рис. 6).

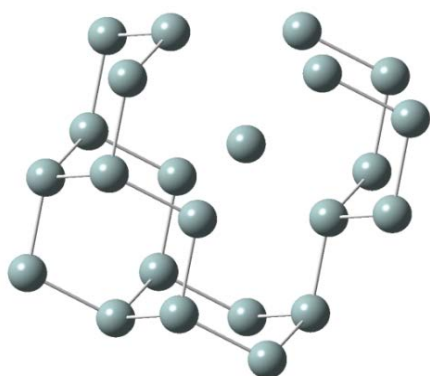


Рис. 5. Положение атома Si в кластере с вакансией в положении холл, соответствующее энергетического минимума

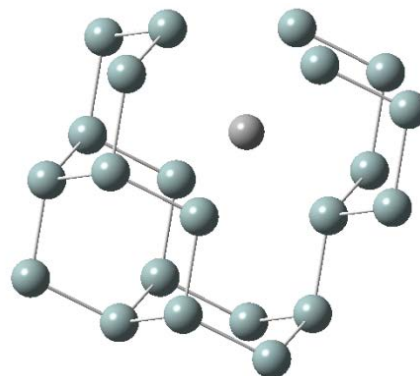


Рис. 6. Седловая позиция атома С в кластере с вакансией в положении холл

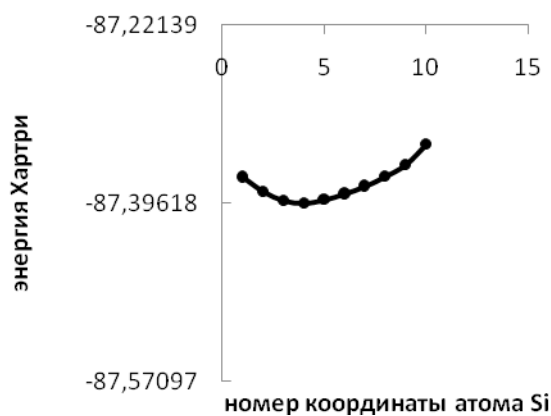


График 1. Минимальное значение энергии для кремниевое кластера с вакансией в положении холл

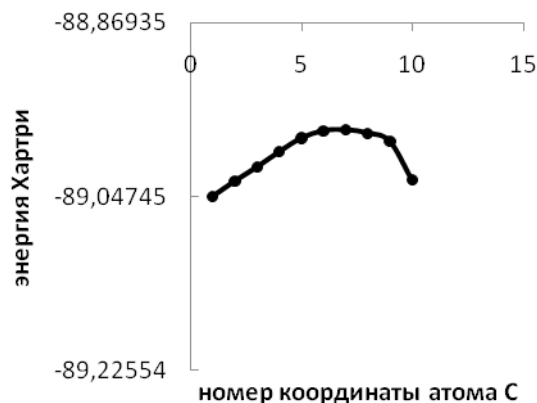
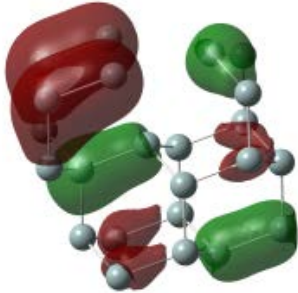
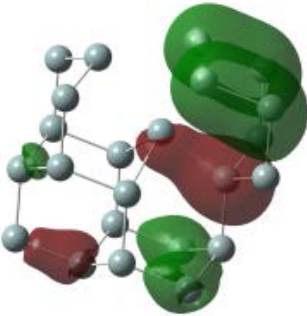
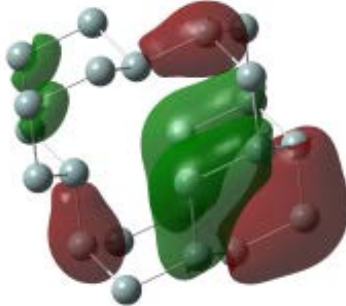
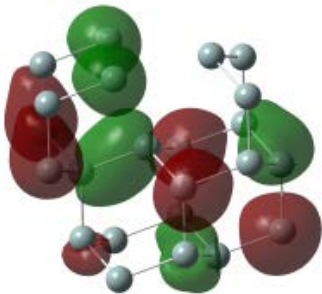
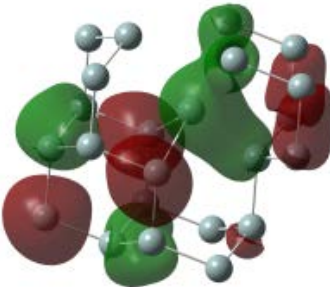
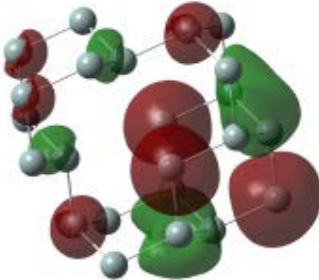
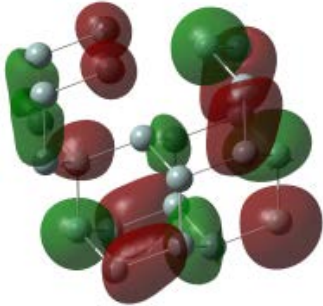
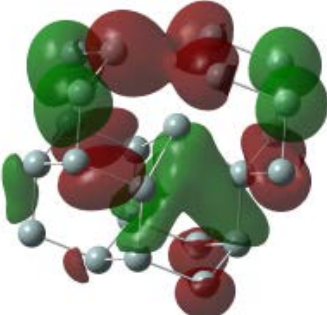
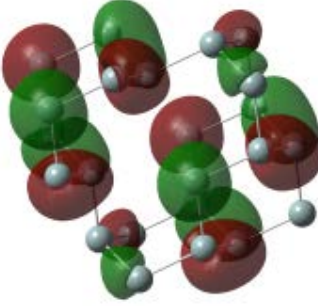


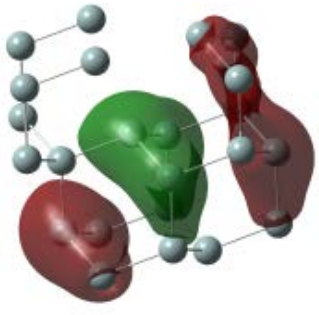
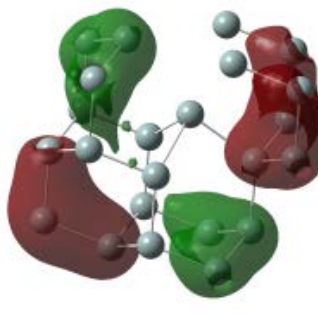
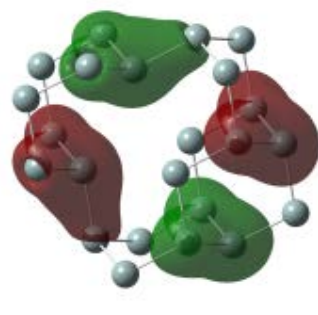
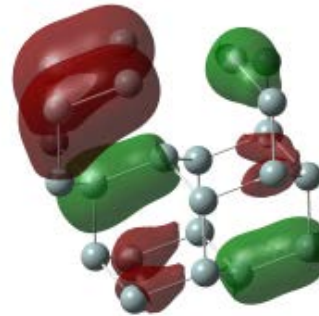
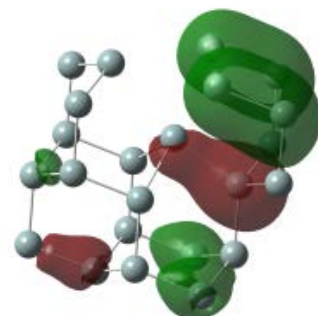
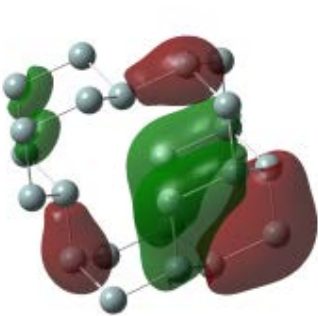
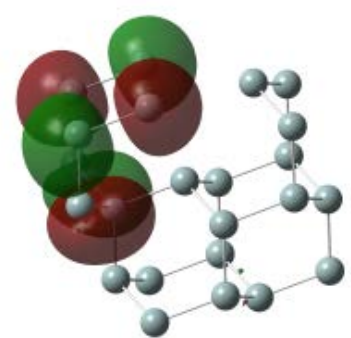
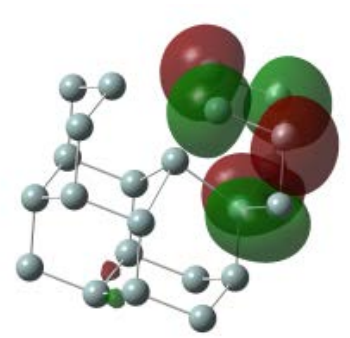
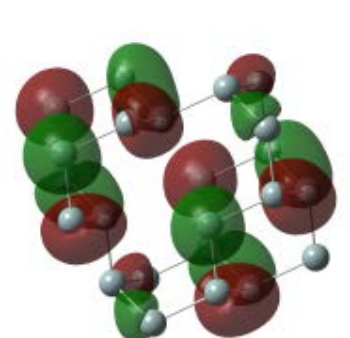
График 2. Максимальное значение энергии для кремниевое кластера с замещением атомом С и вакансией в положении холл

Для качественного рассмотрения орбиталей при перемещении атомов Si и C в кремниевых кластерах с вакансией из объема в положение холл

был проведен орбитальный анализ. Рассматривались изменения орбиталей при переходе объем-холл. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Безуглеродный кремниевый кластер		
атом Si в объеме	атом Si в минимуме	атом Si в холле
10 орбиталь	10 орбиталь	10 орбиталь
		
15 орбиталь	15 орбиталь	15 орбиталь
		
20 орбиталь	20 орбиталь	20 орбиталь
		

Кремниевый кластер с замещением атомом С		
атом С в объеме	атом С в минимуме	атом С в холле
5 орбиталь	5 орбиталь	4 орбиталь
		
10 орбиталь	10 орбиталь	10 орбиталь
		
21 орбиталь	21 орбиталь	20 орбиталь
		

Т.к. при переходе объем-холл наблюдается увеличение энергии кластера, то из 46 орбиталей были выбраны те, разница энергий объем-холл которых максимальна. С помощью орбитального

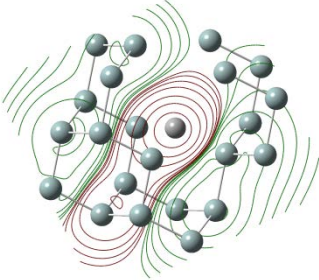
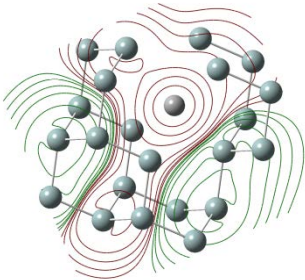
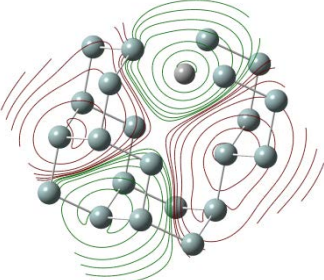
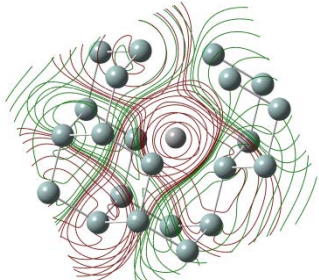
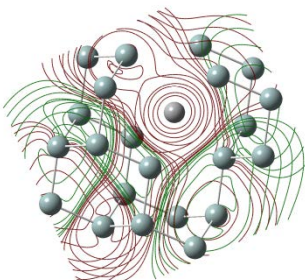
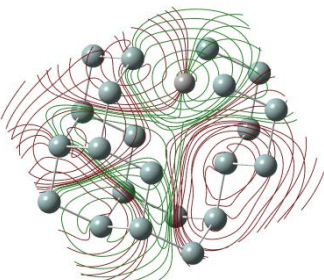
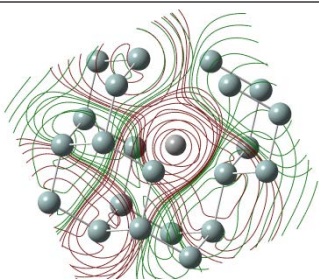
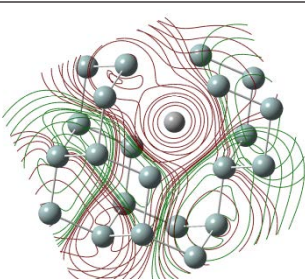
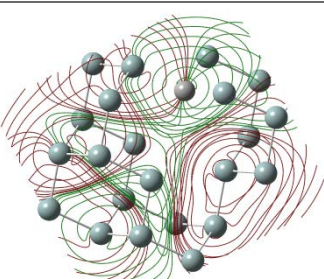
анализа можно понять, как происходит перестройка кремниевого кластера, какие орбитали деформируются и вносят наибольший вклад в значение энергии.

Из таблицы видно, что при переходе атома Si из объема в положение холл наибольшие изменения происходят у орбиталей под номерами 10, 15 и 20. У орбиталей под номером 10 у диффундирующего атома Si в позиции холл появляется s-орбиталь, объединенная с s-орбиталью соседнего атома Si, в результате чего происходит повышение энергии связи. У орбиталей под номером 15 происходит перераспределение и уменьшение электронной плотности s-орбитали у диффундирующего атома Si и разрыв связей с соседними атомами Si. У орбитали под номером 20 происходит переход s-орбитали в р-орбиталь, что соответствует повышению энергии кластера.

При переходе атома C из объема в положение холл наибольшие изменения происходят у орбиталей под номерами 5, 10 и 21. У орбиталей под номерами 5, 10 и 21 наблюдается образование s-орбитали, объединенной с орбиталями соседних атомов Si, при переходе через седловую позицию. Такая орбитальная перестройка соответствует повышению энергии системы, что подтверждено вычислениями.

Результаты орбитального анализа для кремниевого кластера с замещением атомом C подтверждает контурное рассмотрение трансформации орбиталей, представляющих собой в данном случае проекцию электронной плотности на плоскость рисунка (табл. 4).

Таблица 4.

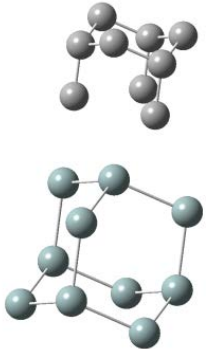
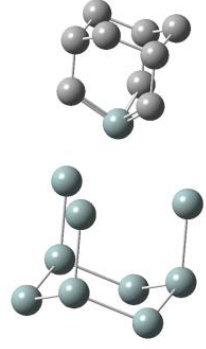
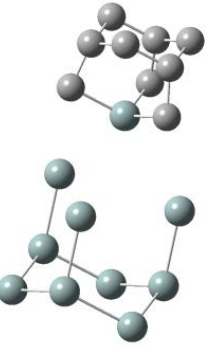
Кремниевый кластер с замещением атомом C		
атом C в объеме	атом C в минимуме	атом C в холле
5 орбиталь	5 орбиталь	4 орбиталь
		
10 орбиталь	10 орбиталь	10 орбиталь
		
21 орбиталь	21 орбиталь	20 орбиталь
		

Результаты практических исследований демонстрируют ситуацию, когда атом Si внедряется в напыляемую углеродную решетку. Для подтверждения таких результатов нами была смоделирована структура, состоящая из кремниевого кластера из 10 атомов и углеродного кластера из 9 атомов с вакансией в узле углеродной решетки. Предполагается, что вакансия в углеродной решетки сформирована в процессе напыления углерода на кремниевую подложку. При формировании данной структуры принимались расстояния между соседними

атомами, равными межатомным в соответствующих кристаллах: C—C 1.54 Å, Si-Si 2.35161 Å, C-Si 1.88 Å.

Далее в работе был исследован маршрут продвижения атома Si из узла кремниевого кристалла в вакантную позицию в углеродной решетке. Для этого пошагово изменялись координаты от начальной точки (атома Si в узле кремниевого кристалла) до конечной (вакансия в углеродной решетке). Результаты энергетических вычислений представлены в табл. 5.

Таблица 5.

Структурные модификации	Энергия, эВ
 <p data-bbox="271 1108 678 1142">атом Si в узле кремниевой решетки</p>	<p data-bbox="1045 918 1189 952">-2375.7666</p>
 <p data-bbox="311 1534 630 1568">атом Si в седловой позиции</p>	<p data-bbox="1045 1332 1189 1366">-2374.3941</p>
 <p data-bbox="271 1948 678 1982">атом Si в узле углеродной решетки</p>	<p data-bbox="1045 1758 1189 1792">-2375.8741</p>

При прохождении данного пути была обнаружена седловая позиция с высотой барьера 2.9 эВ (график 3).

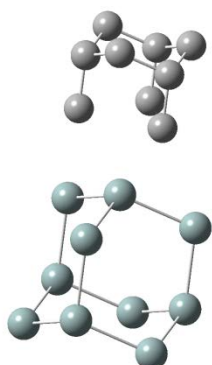


Рис. 7. Кластер из 10 атомов Si и 9 атомов C

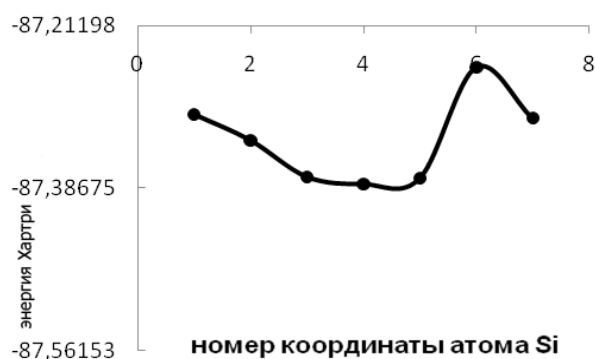


График 3. Максимальное значение энергии для кластера из 10 атомов Si и 9 атомов C

Вычисления показали, что внедрение атома Si в вакантную позицию углеродной решетки энергетически более выгодно. При продвижении атома Si из узла кремниевой решетки в вакансию в углеродной атом проходит локальный максимум. Результаты вычислений подтверждаются орбитальным анализом (табл. 6).

Для того чтобы более наглядно продемонстрировать орбитальные изменения, были выбраны те орбитали, энергия которых вносит наибольший вклад в энергию системы в целом.

Из таблицы видно, что при переходе атома Si из кремниевого кристалла в вакантное положение в углеродной решетке наибольшие изменения происходят у орбиталей под номерами 4, 21, 25 и 26.

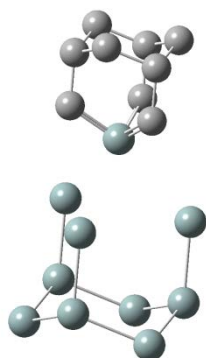
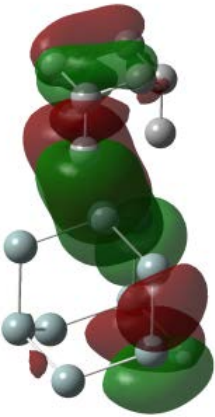
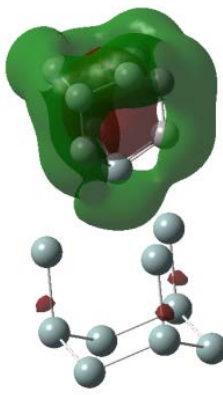
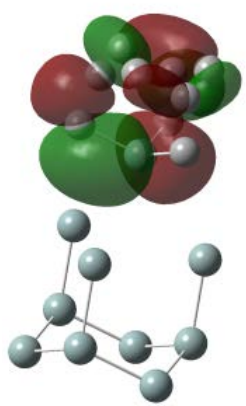
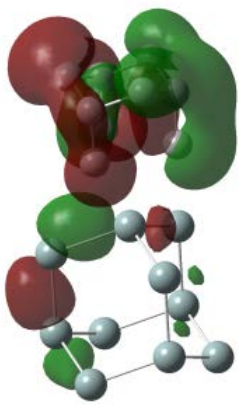
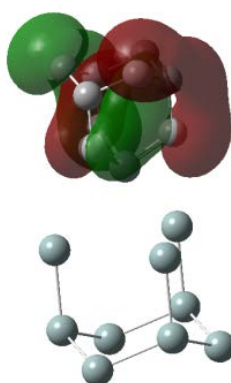
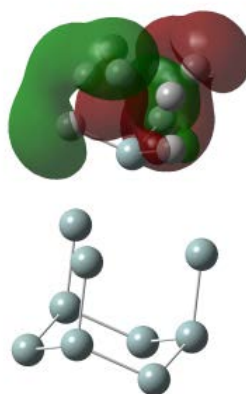
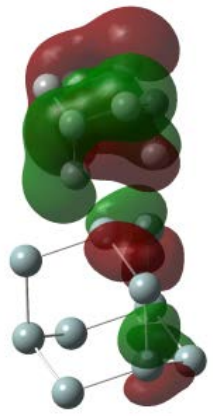
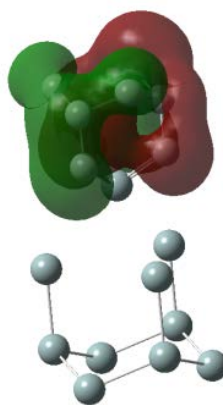
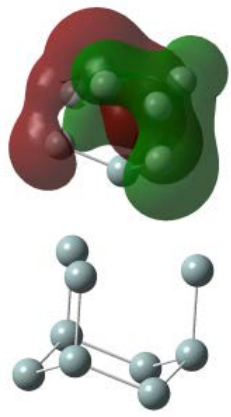


Рис. 8. Седловая позиция атома Si

Таблица 6.

атом Si в кремниевой структуре	атом Si в седловой позиции	атом Si в вакансии углеродной структуры
4 орбиталь	4 орбиталь	4 орбиталь

21 орбиталь	21 орбиталь	21 орбиталь
		
25 орбиталь	24 орбиталь	23 орбиталь
		
26 орбиталь	25 орбиталь	24 орбиталь
		

Переход через седловую позицию для орбиталей 25 и 26 проходит с изменением номера орбитали. Очевидно, что при переходе атома Si в вакантную позицию в углеродной решетке вся электронная плотность с кремниевого кристалла смещается на углеродную решетку. Наиболее ярко это выражено для глубоких уровней. Такое перераспределение электронной плотности соответствует понижению энергии системы, что подтверждено вычислениями.

ВЫВОДЫ

Было установлено, что в бездефектном кремниевом кластере энергетически наиболее выгодно замещение атомом C на поверхности в узле кристаллической решетки в положение холл. Полученные данные согласуются с тем, что в положение холл атом C имеет 4 связи с соседними атомами Si, а как известно, связь C-Si более прочная чем Si-Si. Энергия атома C в объеме кристалла оказывается больше, чем в положении холл, и меньше, чем в позиции топ. Поэтому следует полагать, что атомы углерода будут адсорбироваться из объема в позиции холл поверхности кристалла кремния.

Для кремниевого кластера с вакансией в позиции холл наблюдается обратная тенденция. Наиболее энергетически выгодным является расположение атома C в объеме кристалла, по мере продвижения атома C в позицию холл энергия

системы повышается и проходит локальный максимум (седловая позиция) с барьером 1.9 эВ. Полученные данные прокомментированы орбитальным анализом.

В кремниевом кластере, содержащем вакансию на поверхности, наиболее энергетически выгодным является положение ближайшего атома Si, смещенное в сторону вакантного узла. По мере продвижения атома Si в положение холл энергия системы уменьшается и достигает минимума при смещении 0.1 Å из исходного узла в объеме.

При образовании углеродного слоя на кремниевой подложке возможно образование вакансий в кремниевой структуре. Это происходит за счет перемещения атома Si в вакантные позиции углеродной решетки. Данные выводы подтверждены вычислениями и проиллюстрированы орбитальным анализом, показывающим изменение орбиталей при перемещении атома углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dissertation von Frank Zirkelbachaus Berlin. Atomistic simulation study on silicon carbide precipitation in silicon. Augsburg, September 2011.
2. Фок В. А. // УФН. 1936. № 7. С. 943—954.
3. Бутырская Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и Gaussview. М.: СОЛОН-ИРЕСС, 2011. 224 с.
4. Stephens P. J., Devlin F. J., Stephens P. J., et al. // J. Phys. Chem. V. 98. 1994. P. 11623—11627.

Даринский Борис Михайлович — д. ф.-м. н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; e-mail: darinskii@mail.ru

Сафонова Юлия Геннадьевна — магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет

Darinskii Boris M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: darinskii@mail.ru

Safonova Yuliya G. — graduate student of the Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University

ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БИОНАНОСТРУКТУР ГЛЮКОАМИЛАЗА-УНТ-SiO₂-Si

© 2014 Д. А. Жукалин, Е. Л. Макарова, М. И. Черных, Л. А. Битюцкая, Т. А. Ковалева

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

Поступила в редакцию 10.07.2014 г.

Аннотация. Рассмотрена роль электростатического взаимодействия коротких углеродных нанотрубок и глобулярного белка при формировании бионеорганического гибрида глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si. Показано, что образование гибридов сопровождается скачкообразным ростом размеров агрегатов, селективной агрегацией глюкоамилазы на УНТ, расширением функциональных свойств — каталитической активности, в широком диапазоне температур до 100 °С.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, гибрид, бионеорганическая структура, заряд, глюкоамилаза, кремний, оксид кремния, иммобилизация, каталитическая активность, термостабильность.

ВВЕДЕНИЕ

Важным направлением в нанотехнологиях является создание гибридных материалов и структур на их основе. Биогридные материалы актуальны для сенсорики, медицины, фармакологии, микро-системной техники, органической и молекулярной электроники и др. [1, 2]. При получении гибридных материалов с заданными свойствами важно знать механизмы взаимодействия между разнородными компонентами. Возможны различные виды взаимодействия — ван-дер-ваальсово, электростатическое, магнитное, ковалентное и другие. Наиболее изученным в настоящее время является электростатическое взаимодействие [3]. Благодаря своим уникальным свойствам в качестве неорганического компонента привлекательны углеродные нанотрубки (УНТ). Однако химическая инертность УНТ требует дополнительных методов активации. Наиболее распространенными являются такие энергоемкие методы, как отжиги при высокой температуре и функционализация фтором [4]. При фторировании радикально меняется электронная структура, морфология и теряются важные свойства исходных УНТ [5]. Размерные эффекты УНТ с ограничением по длине и диаметру открывают возможности для новых, более мягких механизмов взаимодействия с материалами различной природы [6—9]. В работе [10] показано значительное влияние зарядовых свойств УНТ на фрактальную агре-

гацию углеродных нанотрубок различной длины. В ограниченных по длине закрытых трубках в интерфейсе шапка/остов УНТ возникают заряды, порождающие локальные сильные электрические поля ($\sim 10^8$ В/м) [6, 10].

В качестве биологических компонентов привлекательны глобулярные белки (энзимы, ферменты), имеющие наноразмеры и обладающие поверхностным зарядом. Ранее в работе [11] нами определены предпосылки для создания биосенсора. Выявлена чувствительность зарядовых свойств иммобилизованных ферментов глюкоамилазы к изменению pH. Настоящая работа посвящена исследованию условий формирования гибридных наноструктур глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si и изучению их функциональных свойств — каталитической активности.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов при формировании гибридных бионаноструктур глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si использовались углеродные нанотрубки (УНТ), фермент глюкоамилаза, полупроводниковые структуры SiO₂-Si.

При характеристике УНТ важную роль играет их длина, которая была одним из критериев выбора компонентов. Ранее в нашей работе [10] было показано значительное увеличение реакционной способности коротких нанотрубок по сравнению

с длинными, обусловленное зарядовыми свойствами УНТ. Для эксперимента рассматривались углеродные нанотрубки полученные методом CVD: Nanosyl-7000 (NANOCYL S.A., Бельгия) с длиной ~ 3 мкм; MWCNT (Bayer, Германия) с длиной ~ 2 мкм и короткие УНТ (~ 0.5 мкм), полученные электродуговым методом. Коллоидные взвеси УНТ получали предварительным диспергированием ультразвуковым диспергатором УЗД2-0.63/22 (Россия) 15 минут при 60 Вт в дистиллированной воде; добавлением ПАВ додецилсульфата натрия; центрифугированием при скорости 12000 об/мин в течение 10 мин. Для полученных взвесей УНТ контролировалось поверхностное натяжение по методу висящей капли на приборе ОСА 15ЕС (DataPhysics, Германия). Обнаружена чувствительность величины поверхностного натяжения σ для нанотрубок различных длин. Для коротких трубок (~ 0.5 мкм), полученных электродуговым синтезом, $\sigma = 71.91$ мН/м, в то время как для длинных трубок (~ 3 мкм) производства Бельгии $\sigma = 72.36$ мН/м. В дальнейшем в эксперименте использовались короткие углеродные трубки с длиной до 0.5 мкм.

В качестве биологического компонента использовался коммерческий препарат глюкоамилазы из *Aspergillus awamori* (α -1.4:1.6 глюкан-4.6-глюкогидролаза, КФ 3.2.1.3), очищенный методами ионообменной и гель-хроматографии. Гомогенность препарата контролировали методом электрофореза в полиакриламидном геле.

Компьютерная модель глюкоамилазы была построена в программе Maestro9.1 с использованием международной базы данных рентгеноструктурного анализа биологических объектов (<http://www.rcsb.org/>, <http://www.schrodinger.com/>). Проведены оценки линейных размеров и зарядовых свойств изучаемого фермента. Глюкоамилаза представляет собой слабо-анизотропную глобулу размером приблизительно 6.5×6 нм с поверхностным неравномерно-распределенном отрицательным зарядом в щелочной среде (рис. 1).

Величину заряда глобул возможно регулировать с помощью pH среды. Учитывая зарядовые свойства глюкоамилазы и коротких УНТ, мы считаем, что базовым механизмом формирования гибрида глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si служит электростатическое взаимодействие.

Процесс закрепления ферментов на поверхности УНТ и на других твердых поверхностях в микробиологии определяется термином — иммобилизация.

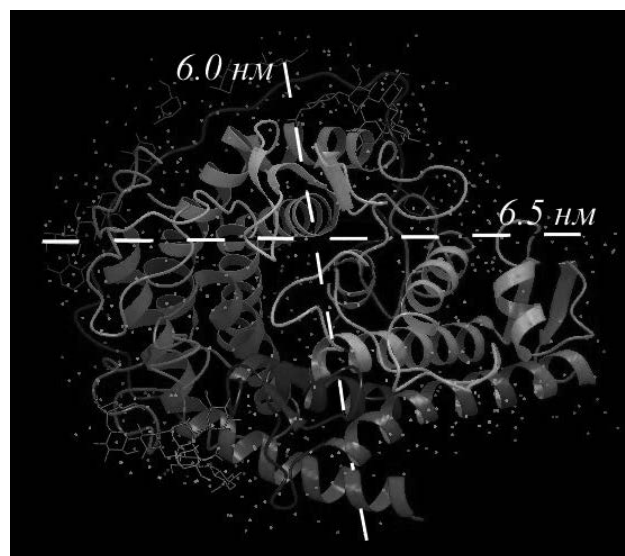


Рис. 1. Компьютерная модель глобулы глюкоамилазы с линейными размерами

Гомогенная и гетерогенная агрегация в водных растворах нативной и иммобилизованной глюкоамилазы контролировалась прибором Photocor Complex методом динамического рассеивания света (DLS).

Для иммобилизации нативного фермента — глюкоамилазы использовали подложки SiO₂-Si без УНТ с толщиной оксида порядка 10 нм, которые в течение суток выдерживали в 20 мл ацетатного буфера при pH 4.7, затем добавляли глюкоамилазу в концентрации 10^{-6} м/л и инкубировали в течение 24 часов при комнатной температуре. После завершения процесса иммобилизации препарат несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления неадсорбированного белка. Контроль осуществляли на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 280 нм. Пластинки подсушивали при 30 °С.

Адсорбционную иммобилизацию глюкоамилазы с УНТ проводили в 2 этапа: первый этап — нанесение взвеси УНТ капельным методом [12]; второй этап — аналогичен иммобилизации нативного фермента.

В качестве функционального свойства бионамоструктуры изучалась каталитическая активность. Использовался глюкозооксидазный метод с помощью набора реактивов для измерения концентрации глюкозы в биологических жидкостях («OLVEX DIAGNOSTICUM», Россия). Концентрацию белка в иммобилизованном образце определяли модифицированным методом Лоури, инкубацию иммобилизованного фермента с субстратом в растворе

осуществляли при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 30 минут.

Проводился сравнительный анализ каталитической активности свободной глюкоамилазы и иммобилизованной на УНТ, как для раствора, так и для структур глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si.

Визуализацию иммобилизованной поверхности контролировали на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 производства компании NT-MDT в контактном режиме, с использованием кремниевых зондов серии CSG11S (NT-MDT) жесткостью порядка 0.03 и 0.1 Н/м с радиусом закругления 10 нм.

Математическую обработку результатов экспериментов проводили с помощью интегрированного пакета статистической обработки данных «Statgraphics». Достоверность отличий контрольных и экспериментальных результатов оценивали с использованием стандартного t-критерия Стьюдента при уровне значимости $p < 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Агрегация является базовым процессом формирования гибридных структур. Изменение размеров агрегатов при растворении, допировании УНТ свидетельствует о формировании структур нового типа. Анализ DLS выявил скачкообразный рост размера агрегатов при формировании гибридов глюкоамилаза-УНТ. В нативном растворе глюкоамилазы размер агрегатов составляет 73 нм (11.8%) и 7 мкм (88.2%), что свидетельствует о переходе глюкоамилазы в четвертичную структуру. При добавлении УНТ в раствор глюкоамилазы с крахмальным субстратом наблюдается эффект интенсивного взаимодействия глюкоамилазы с УНТ. Размеры агрегатов Глюкоамилаза-УНТ резко возрастают: 170 нм (18.2%); 1.28 мкм (29.9%); 38 мкм (51.9%), что является одним из доказательств образования гибридных структур.

Данные DLS анализа коррелируют с результатами атомно-силовой микроскопии иммобилизованной поверхности структуры глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si. На рис. 2 представлены АСМ топограммы при различных разрешениях.

Наблюдается селективная агрегация глюкоамилазы, как на углеродных нанотрубках, так и в их ареале на расстоянии нескольких нанометров. Исходные нанотрубки характеризуются диаметром 20—40 нм. При иммобилизации УНТ глюкоамилазой диаметр получаемых структур увеличивается до 40—60 нм. Это подтверждает и является вторым доказательством образования гибридных структур.

Локализация иммобилизации глюкоамилазы на трубках и в их ареале подтверждает гипотезу об электростатическом взаимодействии глюкоамилазы с УНТ.

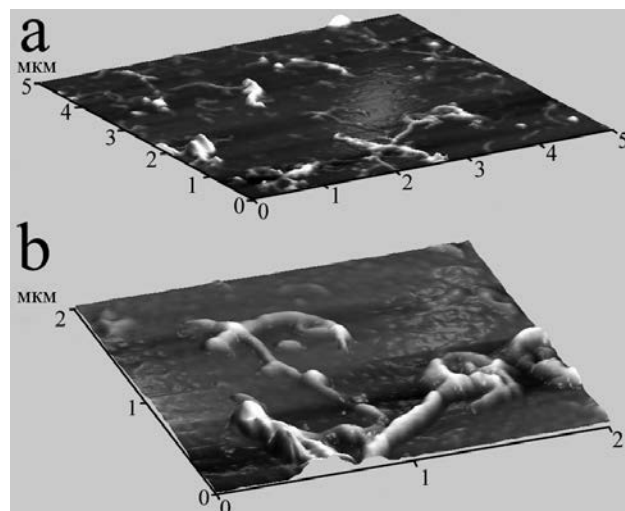


Рис. 2. АСМ топограммы иммобилизованной поверхности структур глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si при разрешении 5 × 5 мкм (а) и 2 × 2 мкм (б)

Контроль функциональных свойств полученных гибридных структур — каталитической активности, проводился в сравнении с нативными структурами. Важнейшими параметрами, влияющими на каталитическую активность, являются температура и рН среды. Температурная зависимость каталитической активности исследовалась в термостатируемых условиях в интервале температур от 20 до 100 °С (рис. 3).

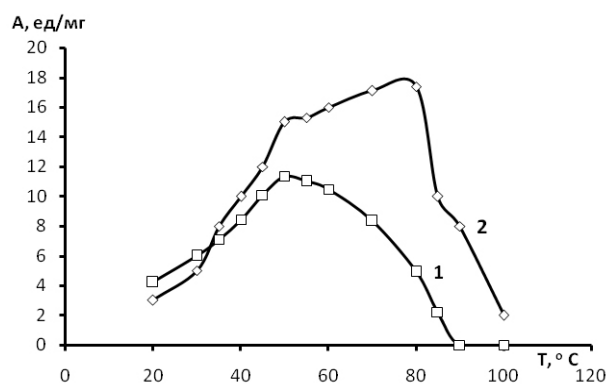


Рис. 3. Зависимость каталитической активности свободной глюкоамилазы (1) и бионеорганического гибрида глюкоамилаза-УНТ (2) от температуры

В гибридных материалах расширяется интервал термоустойчивости. Для свободной глюкоамилазы, выделенной из *Aspergillus awamori*, температурный

диапазон лежит в пределах 45—60 °С с максимальной активностью при 50 °С. Для иммобилизованной глюкоамилазы зона наибольшей активности лежит в интервале температур 50—85 °С с максимумом при 80 °С. При этом увеличиваются абсолютные значения каталитической активности: 11.3 ед/мг для свободного фермента и 17.4 ед/мг для иммобилизованного. Важно, что иммобилизованная глюкоамилаза даже при 90 °С сохраняет 70.5% активности, а при 100 °С — 17.6%, что говорит о термостабильности.

При адсорбционной иммобилизации на УНТ при изменяющемся рН раствора происходит резкое возрастание каталитической активности с образованием плато в диапазоне значений рН от 4.5 до 5.0, соответствующему максимуму каталитической активности ~16 ед/мг. Это свидетельствует о неклассическом изменении каталитической активности в энзимах (рис. 4).

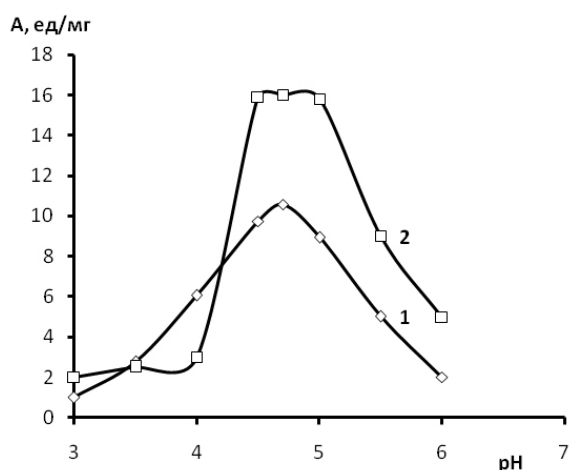


Рис. 4. Зависимость каталитической активности свободной глюкоамилазы (1) бионеорганического гибрида глюкоамилаза-УНТ (2) от рН раствора

Присутствие углеродных нанотрубок в гибридной структуре расширяет функциональные возможности фермента глюкоамилазы. Повышается каталитическая активность, которая сохраняется в широком интервале температур. Возникают новые функциональные свойства — устойчивость каталитической активности от рН раствора. Из-

менение и появление новых функциональных свойств можно рассматривать как третье доказательство формирования гибридных структур глюкоамилаза-УНТ.

Таким образом, при электростатическом взаимодействии коротких углеродных нанотрубок и агрегированной глюкоамилазы образуется устойчивый бионеорганический гибрид глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si с расширенными функциональными свойствами. Образование гибридов сопровождается скачкообразным ростом размеров агрегатов, селективной агрегацией глюкоамилазы на УНТ; расширением функциональных свойств. Полученные результаты являются предпосылкой создания сенсоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y. M. (Eds.) // Wiley-VCH, Weinheim. 2007. 521 p.
2. Рамбиди Н. Г., Березкин А. В. Физические и химические основы нанотехнологий / М.: Физматлит, 2008. 454 с.
3. D. Walker, B. Kowalczyk, M. Olvera de la Cruz, B. Grzybowski // *Nanoscale Journal*. 2011. V. 3. P. 1316—1344.
4. Хабаиеску В. Н. // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 8. С. 739—760.
5. Ganin A. A., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. // *International journal of materials*. 2014. V. 1. P. 93—98.
6. Жукалин Д. А., Тучин А. В., Куликов Д. Г. Яценко А. А., Битюцкая Л. А., Лукин А. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. С. 23—26.
7. Битюцкая Л. А., Головинский П. А., Жукалин Д. А., Алексеева Е. В., Авиллов С. В., Лукин А. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013. Т. 15. С. 59—64.
8. McNally T., Pötschke P. // UK, Cambridge: Woodhead Publishing Limited. 2011. 820 p.
9. Li L., Yang Y., Yang G., et al. // *NanoLett.* 2006. V.6. № 5. P. 1007—1012.
10. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Avilov S. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. // *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.* 2014. V. 1. P. 79—81.
11. Ковалева Т. А., Холявка М. Г., Гольтыев М. В., Битюцкая Л. А., Колтаков И. А. // *Биотехнология*. 2011. № 3. С. 50—56.
12. Тарасевич Ю. Ю., Православнова Д. М. // *ЖТФ*. 2007. Т. 77. В. 2. С. 17—21.

Жукалин Дмитрий Алексеевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (951) 5685250, e-mail: d.zhukalin@mail.ru,

Zhukalin Dmitry A. — post graduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; tel. (951) 5685250, e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Макарова Екатерина Леонидовна — аспирант кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208586, e-mail: makarova7809@mail.ru

Черных Максим Игоревич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (904) 2142304, e-mail: chemaxmass@mail.ru

Битюцкая Лариса Александровна — к. х. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Ковалева Тамара Андреевна — д. б. н., профессор кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208586, e-mail: tamarakovaleva@inbox.ru

Makarova Ekaterina L. — post graduate student, Biotechnology Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208586, e-mail: makarova7809@mail.ru

Chernykh Maxim I. — post graduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; tel.: (904) 2142304, e-mail: chemaxmass@mail.ru

Bityutskaya Larisa A. — Cand. Sci. (Chem.), Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; tel.: (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Kovaleva Tamara A. — Dr. Sci. (Biolog.), Professor of Biotechnology Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208586, e-mail: alukin43@mail.ru

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ

©2014 В. Н. Семенов, В. Г. Ключев, Ю. С. Бездетко Т. В. Самофалова, А. Н. Нитуга

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

Поступила в редакцию 16.07.2014 г.

Аннотация. В работе представлены результаты спектральных исследований пленок $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$, полученных методом пиролиза аэрозоля из растворов координационных соединений $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$ и $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$ чистых и легированных ионами меди в концентрации 10^{-7} — 10^{-4} ат. %. Пленки формируются с кристаллической структурой вюрцита. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок составляет $2.8 \pm 0,1$ эВ. Медь в концентрации 10^{-7} ат. % увеличивает интенсивность люминесценции до 15 раз. При дальнейшем увеличении количества меди она играет роль тушителя люминесценции.

Ключевые слова: метод пиролиза аэрозоля, пиролитические пленки, твердые растворы сульфидов кадмия-цинка, оптические спектры полупроводников, фотолюминесценция, структура центров люминесценции.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения группы $A^{II}B^{VI}$, в частности, сульфиды цинка и кадмия и твердые растворы на их основе, являются перспективными материалами для создания различных устройств: светодиодов, фотоэлектрических преобразователей, электролюминесцентных экранов, лазеров, акустоэлектрических и многих других приборов [1]. Поэтому значительный интерес представляет синтез пленок системы $CdS-ZnS$, в том числе и легированных металлами, с контролируруемыми оптическими, люминесцентными, электрофизическими свойствами и кристаллической структурой. С этой точки зрения удобным для получения сульфидов является метод пиролиза аэрозоля тиомочевинных координационных соединений (ТКС) [2].

Ранее [3] была изучена люминесценция легированных ионами меди пленок CdS , полученных из растворов ТКС $[Cd(N_2H_4CS)_2Cl_2]$, и выяснен механизм включения примеси в структуру сульфида. Также было установлено [4], что при легировании пленок $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, осажденных из ТКС $[Me(N_2H_4CS)_2Br_2]$ ($Me = Cd, Zn$), ионами меди в концентрации 10^{-5} , 10^{-4} ат. % происходит увеличение интенсивности люминесценции в синей и зеленой областях спектра до 10 раз. Целью данной работы является исследование влияния примеси меди на оптические и люминесцентные

свойства пленок смешанного состава $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$, полученных из растворов ТКС бромидов кадмия и цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ получены методом пиролиза аэрозоля из водных растворов тиомочевинных координационных соединений $[Me(N_2H_4CS)_2Br_2]$, образующихся при взаимодействии бромидов кадмия и цинка ($C_{Me} = 0.05$ моль/л) и тиомочевины ($C_{thio} = 0.2$ моль/л). Для получения комплексов применяли соли $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ и $ZnBr_2$ марки «х. ч.» и тиомочевину N_2H_4CS марки «ос. ч.».

В качестве легирующей добавки использован бромид меди (+2), концентрация которого в распыляемом растворе варьировалась в пределах 10^{-7} — 10^{-4} моль/л. Проведенные ранее исследования [4, 5] показали, что концентрация активирующей примеси в растворе соответствует её концентрации в пленке. Концентрацию легирующей примеси в пленках пересчитывали в ат. % Cu.

В качестве подложек использовали пластины кварца и ситалла. Температуру подложки поддерживали равной 400 °С. Время напыления пленки составляло 1—2 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок, осажденных на кварцевых подложках, проведен на рентгеновском дифрактометре PANalytical

Empyrean (излучение $CuK_{\alpha 1}$). Полученные из дифрактограмм значения межплоскостных расстояний сравнивались со справочными из базы данных [6].

Спектры поглощения образцов, осажденных на кварце, снимали на спектрофотометре Lambda 650 относительно чистой подложки в диапазоне 190—900 нм. Оптическая ширина запрещенной зоны E_g определена по краю собственного поглощения из спектральной зависимости $D=f(h\nu)$ (D — оптическая плотность) в допущении прямых разрешенных переходов [7].

Рентгенофазовый анализ и оптические исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок зарегистрированы на автоматической спектральной установке в диапазоне 400—800 нм. Для возбуждения ФЛ использован светодиод HPL-N77V1BA-V2 с $\lambda = 380$ нм. Люминесцентное свечение пленки фокусировалось с помощью системы линз на входную щель монохроматора МДР-4. Спектры люминесценции образцов были получены при помощи фотоумножителя ФЭУ R928P (Hamamatsu), работающего в режиме счета фотонов, и электронно-счетного частотомера ЧЗ-35А. Интенсивность

стационарной ФЛ слоев измерена при комнатной температуре (25 °С).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основой для направленного синтеза пленок сульфидов металлов с заданными свойствами и кристаллической структурой методом пиролиза аэрозоля ТКС является состав и строение исходных координационных соединений: вид ацидолигандов, образование водородных связей, стерические затруднения во внутренней сфере [2]. Согласно [8, 9], состав и особенности пространственного строения галогенидных комплексов $[Me(N_2H_4CS)_2X_2]$ ($X = Cl, Br$) обуславливают формирование наиболее устойчивой вюртцитной фазы (w) сульфида.

При использовании галогенидных ТКС пленки сульфидов кадмия-цинка легируются хлором (бромом), и одним из основных типов дефектов является атом галогена в анионной подрешетке (Cl_s^+, Br_s^+), который совместно с собственными дефектами образует в пленках $CdS-ZnS$ центры свечения [10].

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все исследуемые слои твердых растворов $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$ имеют структуру вюртцита (табл. 1).

Таблица 1. Межплоскостные расстояния в пленках $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$, чистых и легированных ионами меди

Концентрация ионов меди, ат. %										Отнесение
0		1·10 ⁻⁴		1·10 ⁻⁵		1·10 ⁻⁶		1·10 ⁻⁷		
<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	
0.3451	4.53	-	-	0.3510	27.30	-	-	-	-	<i>w</i> (100)
0.3236	33.19	0.3272	100.00	0.3287	72.65	0.3282	100.00	0.3289	100.00	<i>w</i> (002)
0.3101	33.48	0.3132	10.25	0.3140	64.99	0.3136	24.80	0.3135	10.49	<i>w</i> (101)
-	-	-	-	0.2404	4.20	-	-	-	-	<i>w</i> (102)
0.2077	33.25	-	-	0.2027	11.62	-	-	-	-	<i>w</i> (110)
-	-	-	-	0.1863	8.10	-	-	-	-	<i>w</i> (103)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<i>w</i> (200)
0.1562	100.00	0.1568	29.92	0.1570	100	0.1569	42.82	0.1569	20.33	<i>w</i> (202)
-	-	0.2090	12.78	0.1728	6.55	0.2092	19.94	0.2091	10.79	<i>CuS</i>
-	-	-	-	0.2093	50.53	-	-	-	-	
-	-	-	-	0.1990	5.52	-	-	0.3704	6.60	<i>CuBr₂</i>

Обозначения: *d* — межплоскостное расстояние в пленках, нм; *I* — интенсивность дифракционного максимума, %.

На дифрактограммах образцов с содержанием меди 10^{-4} — 10^{-7} ат. % присутствуют дополнительные рефлексы, которые могут быть отнесены к сульфидной фазе CuS. При этом наибольшее содержание CuS характерно для образцов, легированных ионами меди при концентрации 10^{-5} ат. %. Также дополнительные пики, соответствующие CuBr_2 , присутствуют на дифрактограммах образцов, легированных ионами меди при концентрации 10^{-5} и 10^{-7} ат. %.

Из спектров поглощения исследуемых пленок $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ получено, что край собственной полосы поглощения формируется в области 2.6—3.1 эВ. С увеличением содержания примеси меди в осаждаемых образцах не происходит заметного смещения края в более длинноволновую область. При этом оптическая ширина запрещенной зоны пленок $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ равна 2.8 ± 0.1 эВ.

На рис. 1 приведены спектры люминесценции исследуемых пленок в видимой области спектра. Видно, что при введении примеси меди в концентрациях 10^{-7} , 10^{-6} и 10^{-5} ат. % интенсивность люминесценции увеличивается по сравнению с нелегированным образцом (рис. 1). При этом форма полосы не изменяется. Полуширина полос люминесценции составляет около 150 нм. Предполагается, что видимая часть полос люминесценции состоит из трех элементарных составляющих, аналогично работе [4]. На рис. 2 показан результат разложения

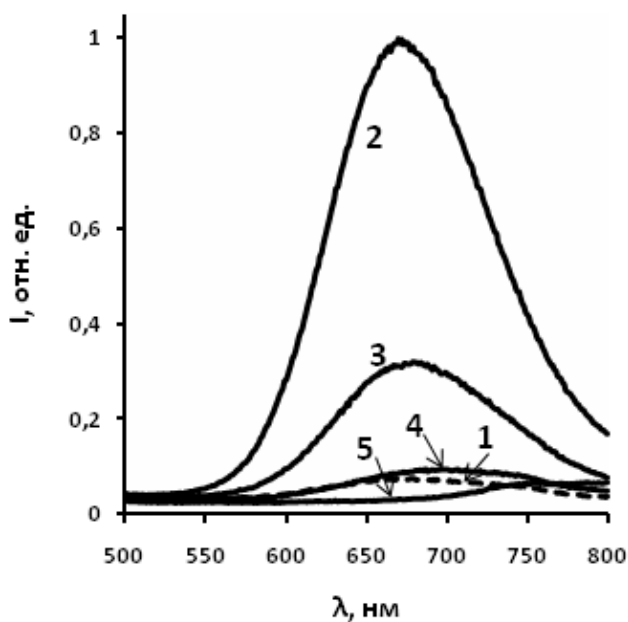


Рис. 1. Спектры люминесценции пленок с различным содержанием ионов меди: 1 — 0; 2 — $1 \cdot 10^{-7}$; 3 — $1 \cdot 10^{-6}$; 4 — $1 \cdot 10^{-5}$; 5 — $1 \cdot 10^{-4}$ ат. % Cu

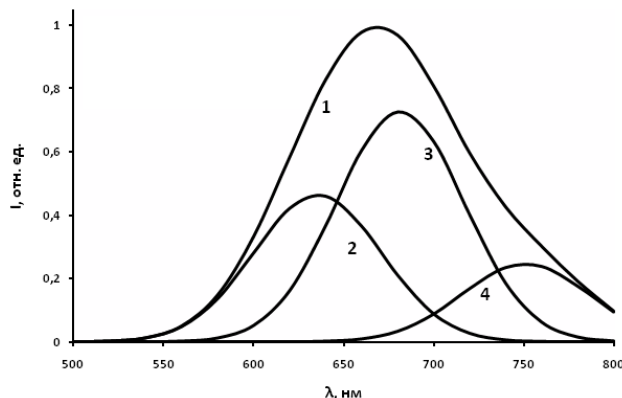


Рис. 2. Разложение спектра люминесценции (кривая 1) на три элементарные полосы (2, 3, 4)

полос люминесценции на три элементарных составляющих.

Изменение интенсивности люминесценции при легировании пленок медью можно объяснить следующим образом. Согласно представлению о структуре центров люминесценции в соединениях $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, полученных в присутствии кислорода, чистых и легированных медью [4, 11], в нелегированном $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ центры люминесценции, ответственные за три элементарные составляющие, начиная с наиболее коротковолновой полосы, представляют собой комплексы дефектов: для $\lambda_{\text{max } 1} \approx 635$ нм — $\{\text{O}_s^* \cdot \text{Me}_i^+ \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^0$, для $\lambda_{\text{max } 2} \approx 675$ нм — $\{\text{O}_s^* \cdot \text{Me}_i^+ \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^-$, для $\lambda_{\text{max } 3} \approx 750$ нм — $\{\text{O}_s^* \cdot \text{Me}_i^+ \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^+$ соответственно.

В пленках $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ при наличии меди с большей вероятностью образуются комплексы дефектов $\{\text{O}_s^* \cdot \text{Cu}_{i3d9}^{2+} \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^0$ и $\{\text{O}_s^* \cdot \text{Cu}_{i3d10}^+ \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^-$, увеличивая интенсивность соответствующих двух более коротковолновых полос люминесценции при малых концентрациях [4].

Из спектров люминесценции (рис. 1) следует, что в пленках $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ роль меди иная. Незменность формы спектров люминесценции, увеличение (при 10^{-7} ат. %), а затем уменьшение интегральной интенсивности полос люминесценции при повышении концентрации ионов меди от 10^{-7} до 10^{-4} ат. %, может свидетельствовать о влиянии меди на эффективность безызлучательной рекомбинации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пиролитические пленки $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$, полученные из бромидных координационных соединений кадмия и цинка при температуре 400 °С, кристаллизуются в форме решетки вюрцита с шириной запрещенной зоны 2.8 ± 0.1 эВ. Полоса люминесценции этих пленок расположена в видимой об-

ласти в диапазоне 550—800 нм. Легирование пленок ионами меди при концентрации 10^{-7} ат. % увеличивает интенсивность люминесценции до 15 раз. При более высокой концентрации ионов меди интенсивность люминесценции уменьшается.

С помощью модели центров люминесценции, состоящих из комплексов дефектов, включающих три объекта $\{O_s, Me_i, V_{Me}\}$ в разном зарядовом состоянии, объяснена структура широкой полосы люминесценции и влияние на интенсивность этой полосы примеси меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джумаев Б. Р. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 6. С. 641—645.
2. Семенов В. Н., Наумов А. В. // Вестн. Воронежск. ун-та (химия, биология — серия). 2000. № 2. С. 50—55.
3. Семенов В. Н. и др. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 3. С. 323—326.
4. Самофалова Т. В. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. № 1. С. 88—92.
5. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М. // Журнал неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 271—273.
6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
7. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.
8. Наумов А. В., Нечаев И. В., Самофалова Т. В. и др. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 6. С. 922—925.
9. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н. и др. // Журнал неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 666—672.
10. Наумов А. В., Семенов В. Н., Гончаров Е. Г. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 647—652.
11. Морозова Н. К., Каретников И. А., Блинов В. В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. № 1. С. 1435—1438.

Семенов В. Н. — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610. e-mail: office@chem.vsu.ru

Клюев В. Г. — д. ф.-м. н., профессор кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Бездетко Ю. С. — аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 4655944, e-mail: julfiz@yandex.ru

Самофалова Т. В. — к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru

Нитута А. Н. — магистр кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: djamalova.asiat@yandex.ru

Semenov V. N. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: office@chem.vsu.ru

Klyuev V. G. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Bezdetko Yu. S. — post-graduate student, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (920) 4655944, e-mail: julfiz@yandex.ru

Samofalova T. V. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru

Nituta A. N. — Master of Sciences, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: djamalova.asiat@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕМБРАНЫ МА-41 НА ЕЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2014 Е. В. Княгиничева¹, Е. Д. Белашова^{1,2}, В. В. Сарапулова¹, Н. Д. Письменская¹

¹Институт мембран, Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, 350040 Краснодар, Россия

²Европейский институт мембран, CNRS-ENSCM-UMH, CC047, Place E. Bataillon, 34095 Монпелье Cdx5, Франция
e-mail: knyaginicheva_e@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2014 г.

Аннотация. Проанализированы вольтамперные характеристики, хронопотенциограммы, спектры электрохимического импеданса гетерогенных анионообменных мембран МА-41 и МА-41П₁, а также разности pH раствора на выходе и входе каналов обессоливания, образованных этими мембранами и катионообменной мембраной МК-40. Показано, что увеличение доли проводящей поверхности и размеров её шероховатости может существенно увеличить предельный и сверхпредельный перенос ионов соли. Причиной этого увеличения являются ослабление генерации H⁺, OH⁻ ионов и более интенсивное развитие электроконвекции.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, морфология поверхности, электроконвекция.

ВВЕДЕНИЕ

Обессоливание, разделение и концентрирование растворов методом электродиализа имеет важную роль в вопросах «зеленой» химии. При одновременном использовании нескольких мембранных процессов метод электродиализа позволяет получить малоотходные промышленные технологии [1].

В сверхпредельных токовых режимах важную роль в интенсификации электродиализного обессоливания растворов играют свойства поверхности мембраны, которые определяют способность этой мембраны к генерации H⁺, OH⁻ ионов и к развитию электроконвекции. Последняя может способствовать росту сверхпредельного массопереноса по ионам соли и снижению энергозатрат при электродиализном обессоливании растворов. В ряде работ показано [2, 3], что гомогенизация поверхности мембран с одной стороны может способствовать ослаблению концентрационной поляризации [3], с другой стороны вызывает укрупнение электроконвективных вихрей [4]. Поэтому вопрос об оптимальной морфологии поверхности гетерогенных мембран пока остаётся открытым [2, 5, 6]. Данная работа направлена на углубление знаний о влиянии морфологии поверхности гетерогенных мембран

на развитие сопряженных эффектов концентрационной поляризации.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются серийно выпускаемая гетерогенная мембрана МА-41 и экспериментальная изопористая мембрана МА-41П₁, производства ОАО «Щекиноазот», Россия. Эти мембраны состоят из анионообменной смолы — сополимера стирола и дивинилбензола, который содержит четвертичные амины в качестве фиксированных групп. Инертным связующим является полиэтилен низкого давления. Мембраны армированы капроновой сеткой [7].

Электрохимические характеристики исследуемых мембран получены с помощью электрохимического комплекса Autolab-100 с приставкой FRA2 по методике, подробно описанной в [8, 9]. Особенностью используемой проточной электрохимической ячейки являются специальные гребнеобразные устройства ввода и вывода раствора. Они обеспечивают ламинарный гидродинамический режим в межмембранном пространстве. Массоперенос в канале обессоливания такой ячейки хорошо описывается конвективно-диффузионной моделью [10]. Эта модель позволяет рассчитывать значения

предельного тока, который может быть достигнут в исследуемой мембранной системе в отсутствие сопряженных эффектов концентрационной поляризации:

$$i_{\text{lim}} = \frac{1.47 * F * c * D^{2/3} * V^{1/3}}{L^{1/3} * h^{1/3} * (T_i - t_i)}, \quad (1)$$

где F — постоянная Фарадея, D и c — коэффициент диффузии и концентрация электролита (NaCl) на входе в ячейку; h — межмембранное расстояние; L — длина пути обессоливания; T_i и t_i — числа переноса противоиона в мембране и растворе; V — средняя линейная скорость протока раствора. Проточные камеры ячейки не содержат наполнителя; поляризуемая электрическим током площадь исследуемой мембраны $S = 2 \times 2 \text{ см}^2$; $h = 6.3 \text{ мм}$; $V = 0.4 \text{ см/с}$.

Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран определены разностным методом с использованием ячейки-«пинцета» [11, 12] и измерителя иммитанса МОТЕСН МТ4080А при частоте переменного тока 1 кГц. Для определения структурных характеристик мембран эти данные обрабатывали с применением микрогетерогенной модели [13].

Микрофотографии поверхности набухших в 0.02 М растворе NaCl мембран получены с использованием оптического микроскопа Zeiss Imager.Z1, (программное обеспечение Axio и объектив 63 × 1.4 oil DIC1). Непосредственно перед изучением поверхности образец мембраны ($0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$) вынимали из равновесного раствора. Избыток влаги удаляли фильтровальной бумагой и помещали образец на предметное стекло. Сверху наносили каплю иммерсионного масла. Объектив микроскопа находился в прямом контакте с маслом, что способствовало повышению контрастности изображения и предотвращало испарение воды из мембраны во время исследования её поверхности.

Поверхность сухих образцов была визуализирована с применением 2D и 3D электронной сканирующей микроскопии на приборе Jeol 7500 F. Полученные изображения были обработаны с использованием графического редактора Adobe Photoshop CS6 и использованы для определения доли проводящей поверхности сухой мембраны. Доли проводящей поверхности набухших мембран находили по методике, описанной в [14, 15] с использованием данных об увеличении линейных размеров сухих исследуемых образцов в процессе набухания.

Контактные углы смачивания поверхности мембран измерены методом покоящейся капли. Методика измерений [16] отличается тем, что каплю 0.02 М раствора NaCl объемом 0.7 мкл нанесли на набухшую, предварительно уравновешенную с этим раствором мембрану. Перед нанесением капли мембрану помещали в закрытый оптически прозрачный бокс на фильтровальную бумагу, пропитанную тем же 0.02 М раствором NaCl. Форму капли фиксировали цифровой фотокамерой. Размеры капли определяли из фотографий, используя не менее трех изображений, полученных через 20 с после ее нанесения на поверхность мембраны. Эксперимент повторяли не менее 10 раз, нанося каплю на различные участки поверхности. Полученное изображение обрабатывали с использованием компьютерной программы ImageJ для повышения контрастности основания и контуров капли; определяли среднее значение контактных углов, найденных методом касательных. Такая методика позволяет регистрировать форму капель в условиях, близких к термодинамическому равновесию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики поверхности и объёма мембран

На рис. 1 и 2 представлены изображения поверхности мембран МА-41 и МА-41П1. Из их анализа следует, что как в сухом, так и в набухшем состоянии количество ионообменной смолы на поверхности мембраны МА-41П1 выше, чем на поверхности, серийно выпускаемой МА-41 (рис. 1). 3D изображения указывают на увеличение средних линейных размеров шероховатостей поверхности мембраны МА-41П1 ($15 \pm 5 \text{ мкм}$), по сравнению с мембраной МА-41 ($5 \pm 3 \text{ мкм}$). Доля проводящей поверхности экспериментальных мембран МА-41П1, найденная с использованием изображений поверхности, в 1.4 раза выше, чем у серийно выпускаемых мембран МА-41 (табл.).

Таблица. 1 Характеристики поверхности и объёма исследованных мембран

Мембрана	Доля проводящей поверхности, %	Углы смачивания	f_2	* Обменная ёмкость, мг-экв/мл
МА-41	18 ± 2	50 ± 3	0.18 ± 0.2	1.25 ± 0.05
МА-41П1	25 ± 3	48 ± 3	0.26 ± 0.3	0.92 ± 0.05

* Обменная ёмкость приведена для набухших мембран в СГ-форме

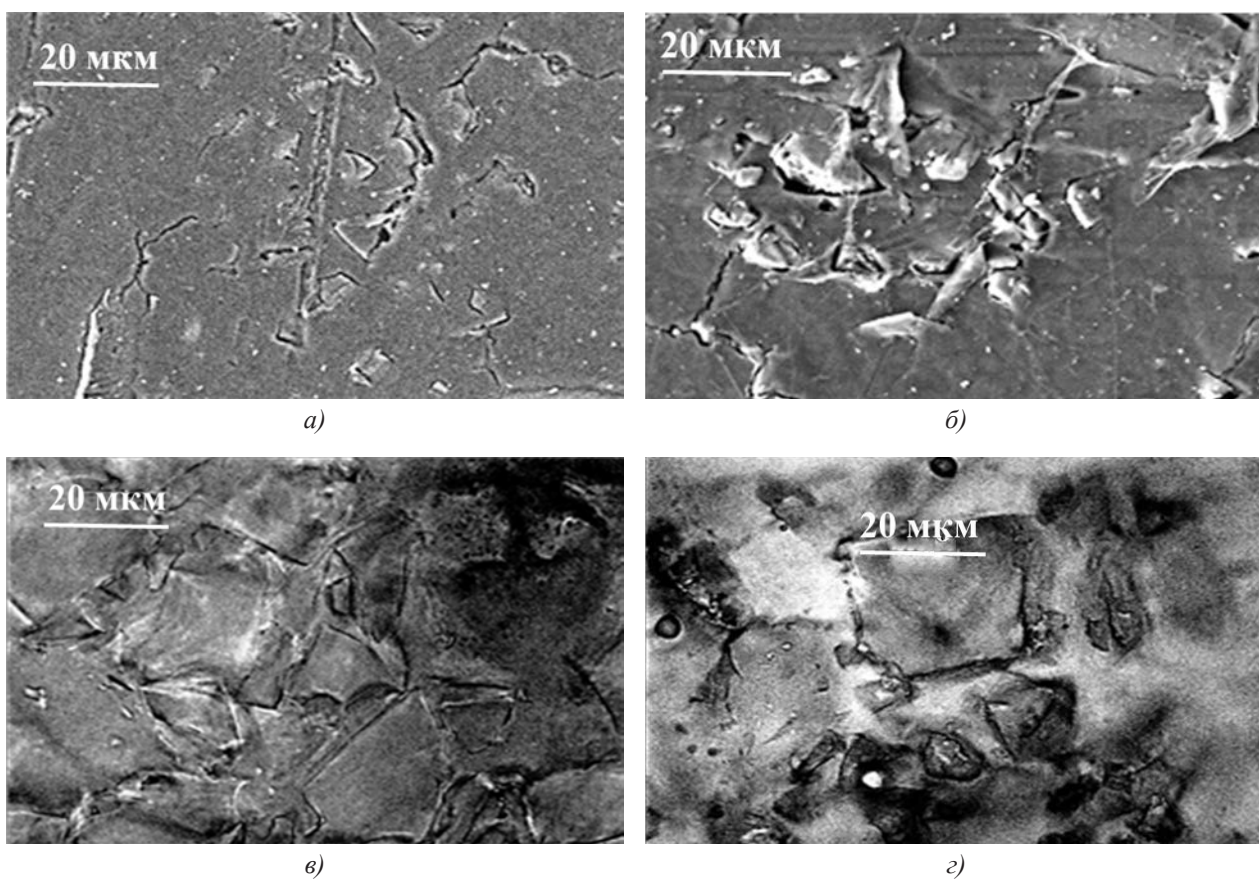


Рис. 1. Изображения поверхности мембран MA-41 (а, в) и MA-41П1 (б, г) в сухом (а, б) и набухом состоянии (в, г)

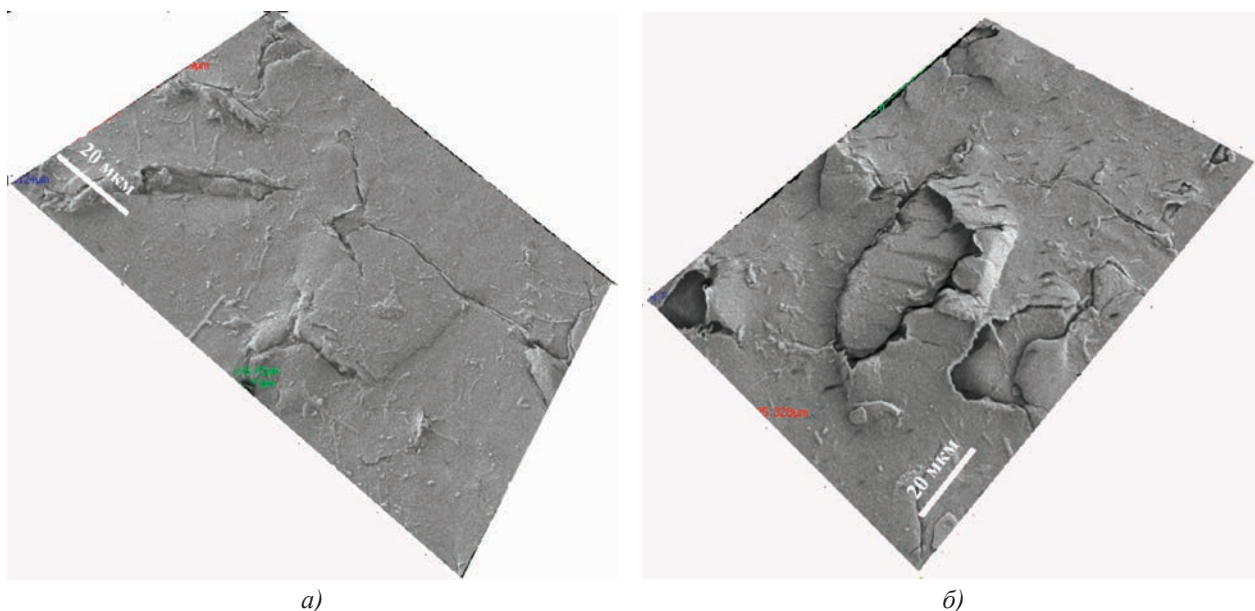


Рис. 2. 3D изображения поверхности мембран MA-41 (а) и MA-41П1 (б) в сухом состоянии

Концентрационные зависимости удельной электропроводности исследованных анионообменных мембран в растворах NaCl представлены на рис. 3.

Найденные из этих зависимостей значения объёмной доли межгелевой фазы f_2 указаны в табл. 1. Эта фаза включает в себя электронейтральный раствор, заполняющий макроскопические дефекты

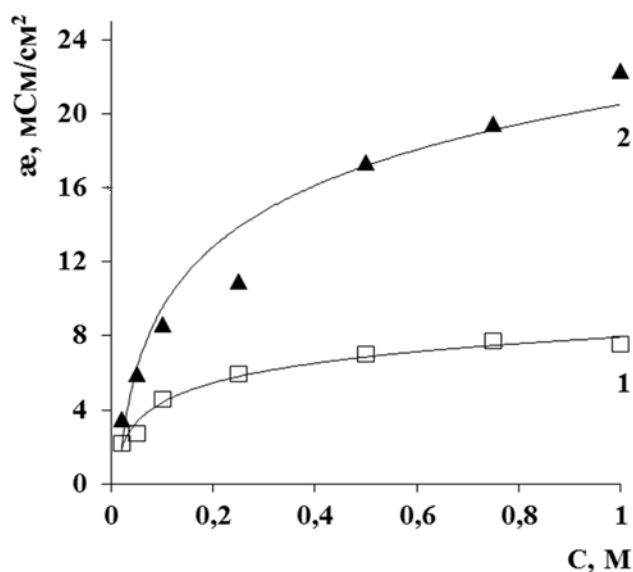


Рис. 3 Концентрационные зависимости электропроводности мембран МА-41 (1) и МА-41П1 (2) в растворе NaCl

структуры (макропоры, каверны, трещины), а также внутренние части мезопор [13]. Поэтому увеличение значения f_2 свидетельствует о том, что мембрана МА-41П1 является более пористой, чем мембрана МА-41. Эта пористость обуславливает более сильное изменение объёма экспериментальной мембраны в процессе набухания. В результате её обменная ёмкость в расчёте на единицу объёма набухшей мембраны оказывается на 26 % меньше по сравнению с серийно выпускаемой мембраной.

Увеличение доли гидрофильной составляющей поверхности приводит к росту контактных углов смачивания мембраны МА-41П1 по сравнению с мембраной МА-41. Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами, приведёнными в работах [16].

Сравнение электрохимических характеристик мембран

На рис. 4—6 представлены электрохимические характеристики исследованных мембран.

Форма начального участка хронопотенциограммы (ХП) мембраны МА-41П1 близка к классической (рис. 4): в первые несколько секунд после включения тока скачок потенциала остаётся практически неизменным; затем наблюдается его быстрый рост. В случае мембраны МА-41 участок кривой, на которой скачок потенциала почти параллелен оси абсцисс, практически отсутствует. Нарастание потенциала начинается почти сразу после включения тока. Вместе с тем, значения переходных времён, найденные по максимуму

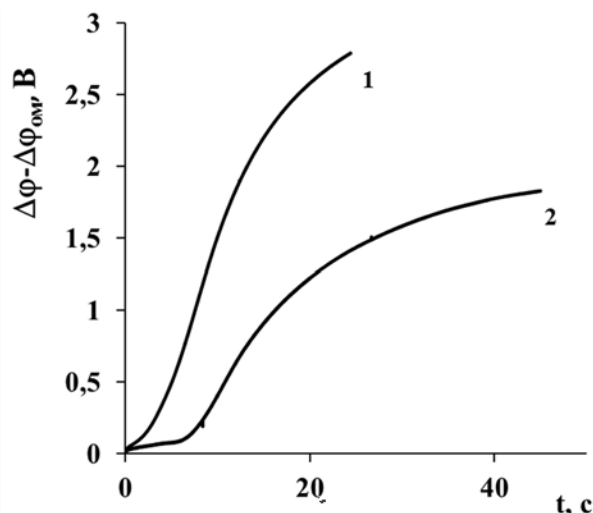


Рис. 4 Начальные участки хронопотенциограмм мембран МА-41 (1) и МА-41П1 (2), из которых вычтен омический участок. Плотность тока равна 5 мА/см² ($i/i_{lim}=1.1$)

производной участка быстрого нарастания потенциала, для обеих мембран близки. Они равны соответственно 9.2 с (МА-41) и 10.7 с (МА-41П1).

Проведённые ранее исследования [8] позволяют предположить, что отличия в поведении этих мембран с одинаковой природой ионогенных групп обусловлены различным распределением линий тока вблизи межфазной границы. Возле более гомогенной поверхности мембраны МА-41П1 линии тока распределены равномернее, и большая их часть направлена перпендикулярно поверхности. У проводящих участков более гетерогенной поверхности мембраны МА-41 эти линии сгущаются, в результате средняя плотность тока через проводящие участки увеличивается и, как следствие, предельное состояние на этих участках достигается при меньшей средней плотности тока на мембране. Как следствие, при наложении постоянного тока скачок потенциала на мембране с меньшей долей проводящей поверхности растёт быстрее со временем и достигает более высоких стационарных значений, чем на мембране с более высокой долей проводящей поверхности. Уменьшение приповерхностной концентрации противоионов у проводящих участков частично компенсируется тангенциальной диффузией электролита из раствора, прилегающего к непроводящим участкам.

Снижение концентрационной поляризации на поверхности мембраны МА-41П1 должно уменьшить напряжённость электрического поля, а её ослабление должно привести к снижению скорости генерации H^+ , OH^- ионов [17].

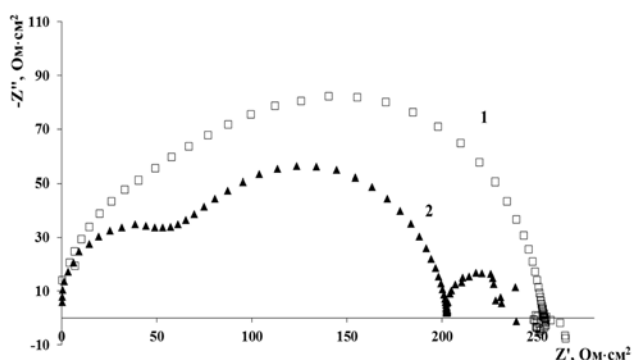
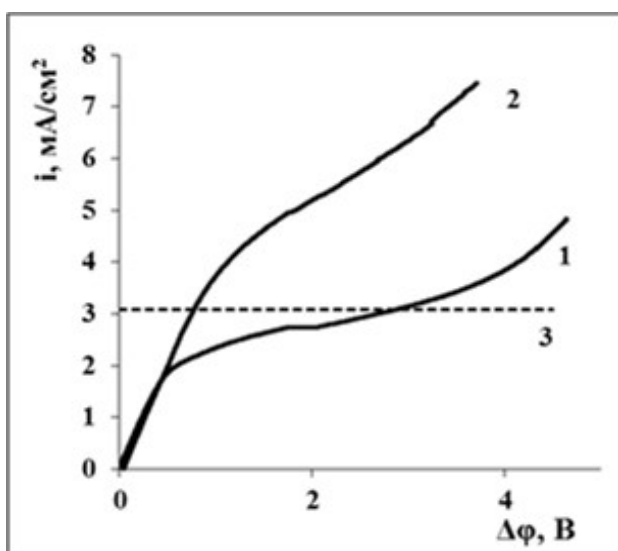


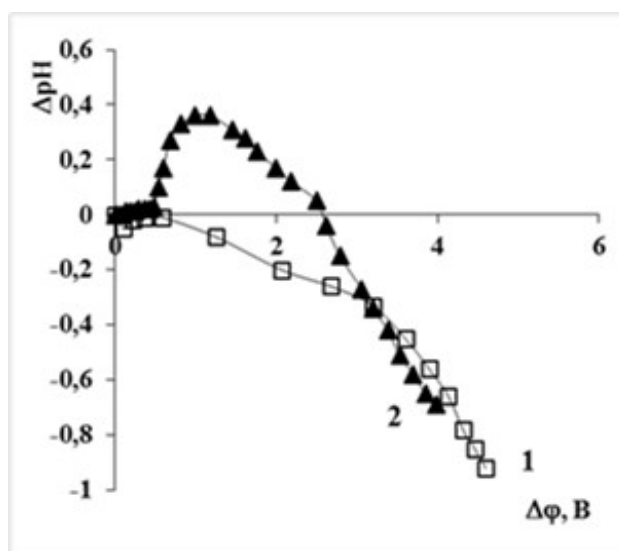
Рис. 5. Частотные спектры электрохимического импеданса мембран МА-41 (1) и МА-41П1 (2), измеренные при плотности тока 5 mA/cm^2 ($i/i_{\text{lim}}=1.1$)

Наиболее чувствительным методом для определения интенсивности генерации H^+ , OH^- ионов является импедансная спектроскопия. При наличии

этой реакции у поверхности мембраны на спектрах появляется импеданс Гершера. В случае мембраны МА-41 этот импеданс является более развитым, чем для мембраны МА-41П1 (рис. 5). Подтверждением ослабления генерации H^+ , OH^- ионов у поверхности мембраны МА-41П1 являются результаты измерения разности рН на выходе и входе канала обессоливания, образованного этой мембраной и катионообменной мембраной МК-40 (рис. 6б). Действительно, при скачках потенциала от 0.8 В до 2.6 В рН на выходе из этого канала является более щелочным (рис. 6б, кривая 2), чем в случае канала, образованного мембранами МА-41 и МК-40 (рис. 6б, кривая 1), на выходе из которого раствор подкисляется. Причиной положительной разности рН на выходе и входе канала обессоливания МА-41П1/МК-40 является более интенсивная генерация H^+ , OH^- ионов у поверхности катиообменной мембраны.



а)



б)

Рис. 6 Вольтамперные характеристики мембран (а) и разность рН на выходе и входе канала обессоливания, образованного мембранами МК-40 и МА-41 (1) или МА-41П1 (2) (б). Пунктирная линия — предельный ток (3), рассчитанный по уравнению (1)

Протоны переносятся по механизму Гротхуса и не увлекают в движение объём воды, в отличие от противоионов соли, которые переносятся по гидродинамическому механизму [18]. Поэтому высокая локальная концентрация продуктов диссоциации воды у поверхности мембран может препятствовать развитию электроконвекции. Напротив, ослабление генерации H^+ , OH^- ионов способствует формированию микроконвективных течений. Действительно, на вольтамперной характеристике мембраны МА-41П1 наблюдается рост

предельного и сверхпредельного тока по сравнению с мембраной МА-41 (рис. 6а), а длина участка наклонного плато сокращается. Перечисленные факты свидетельствуют об интенсификации электроконвекции на мембране с большей долей проводящей поверхности. Следует заметить, что более значительное развитие электроконвекции характерно для мембраны МА-41П1 не смотря на некоторое снижение степени гидрофобности её поверхности по сравнению с мембраной МА-41 (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что увеличение доли проводящей поверхности мембраны МА-41П1 в 1.4 раза приводит к более чем двукратному росту предельного и сверхпредельного тока по сравнению с исходной мембраной МА-41. Причиной являются ослабление генерации H^+ , OH^- ионов и более развитая электроконвекция у поверхности экспериментальной мембраны. Полученные данные открывают пути для улучшения массообменных характеристик серийно выпускаемых мембран путём незначительных изменений в технологии их производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14—19—00401

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Macedonio F., Drioli E.* // Membrane Water Treatment. 2010. V. 1. № 1. P. 241.
2. *Бугаков В. В., Заболоцкий В. И., Шарафан М. В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. С. 870.
3. *Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 285. P. 247.
4. *Колганов В. И., Акберова Э. М., Жильцова А. В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 443—448.
5. *Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O.* // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. P. 17.
6. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2. P. 2238.
7. Гетерогенные ионообменные мембраны. URL: <http://n-azot.ru/product.php?product=27&lang=RU>. Дата обращения: 06.02.2012.
8. *Belova E. I., Lopatkova G. Yu., Pismenskaya N. D., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 27. P. 13458.
9. *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. Iss. 3. P. 307.]
10. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах М.: Наука, 1996. 390 с.
11. *Belaid N. N., Damtak L., Ngom B., et al.* // Eur. Polym. J. 1998. P. 564.
12. *Карпенко Л. В., Демина О. А., Дворкина Г. А. и др.* // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 3. С. 328. [Karpenko L. V., Demina O. A., Dvorkina G. A., et al. // Russ. J. Electrochem. 2001. V. 37. Iss. 3. P. 287.]
13. *Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V.* // J. Memb. Sci. 1993. V. 79. P. 181.
14. *Васильева В. И., Битюцкая Л. А., Зайченко Н. А. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 2. С. 260.
15. *Васильева В. И., Кранина Н. А., Малыхин М. Д. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 2. С. 51. [Vasil'eva V. I., Kranina N. A., Malykhin M. D., et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. № 1. P. 144.]
16. *Васильева В. И., Письменская Н. Д., Акберова Э. М. и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 8. С. 1114. [Vasil'eva V. I., Pismenskaya N. D., Akberova E. M., et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. Iss. 8. P. 1293].
17. *Умнов В. В., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 8. С. 871.
18. *Choi J. — H., Moon S. — H.* // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 265. P. 93.

Княгиничева Екатерина Владимировна — аспирант, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: knyaginicheva_e@mail.ru

Белашова Екатерина Дмитриевна — аспирант, Кубанский государственный университет; Европейский институт мембран, CNRS-ENSCM-UMII-CC047, Франция; тел.: (861) 2199573, e-mail: katbelashva@rambler.ru

Сарапулова Вероника Владимировна — аспирант, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: vsarapulova@gmail.com

Письменская Наталья Дмитриевна — д. х. н., профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Kniaginicheva Ekaterina V. — post graduate student, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: knyaginicheva_e@mail.ru

Belashova Ekaterina D. — post graduate student, Kuban State University, European Membrane Institute, CNRS-ENSCM-UMII CC047, France; tel.: (861) 2199573, e-mail: katbelashva@rambler.ru

Sarapulova Veronika V. — post graduate student, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: vsarapulova@gmail.com

Pismenskaya Natalia D. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ДИССОЦИИИ ВОДЫ НА РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

©2014 А. В. Коваленко

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, 350040 Краснодар, Россия
e-mail: savanna-05@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2014 г.

Аннотация. Впервые построена 2D модель переноса ионов соли в мембранных системах с учетом вынужденного течения раствора, диссоциации молекул воды и электроконвекции. Предложенная в работе математическая модель может рассматриваться как новый инструмент для изучения закономерностей возникновения и развития электроконвекции в условиях, близких к реализуемым в реальных электродиализных процессах, при наличии вынужденного течения обессоливаемого раствора и диссоциации молекул воды на границе мембрана/раствор.

Ключевые слова: диссоциация воды, электроконвекция, моделирование, сверхпредельный токовый режим.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время электроконвекция считается основной причиной сверхпредельного переноса ионов соли в мембранных системах. В работах [1—9] с использованием математического моделирования электроконвекция в мембранных системах рассматривается как результат взаимодействия электрического поля с индуцированным этим полем пространственным зарядом, локализованным на межфазной границе раствор/мембрана в неподвижном обессоленном растворе бинарного электролита. При моделировании гидродинамики и переноса ионов соли для бинарного электролита в этих моделях используются условия скольжения. В работе [10] для моделирования электроконвекции использованы общие законы сохранения, выраженные в виде уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, а качестве краевых условий — фундаментальные условия прилипания вместо условия скольжения. Однако во всех работах не учитывается реакция диссоциации-рекомбинации молекул воды, хотя появление новых носителей заряда может в принципе уменьшить пространственный заряд и предотвратить электроконвекцию.

Таким образом, задача данной работы состояла в совместном учете вынужденной конвекции, электроконвекции и реакции диссоциации-рекомбинации молекул воды при моделировании переноса ионов соли в электромембранных системах.

В предлагаемой работе строится математическая модель переноса для тернарного электролита с использованием уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, а в качестве краевых условий — фундаментальные условия прилипания вместо условия скольжения. Преимуществом такого нового фундаментального подхода является отсутствие каких-либо подгоночных параметров. С использованием построенной математической модели теоретически исследовано влияние диссоциации воды на перенос ионов соли и электроконвекцию. Для численного решения используется метод конечных элементов с расщеплением решаемой задачи, что позволяет разделить ее на каждом слое по времени на гидродинамическую и электрохимическую подзадачи.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

При математическом моделировании рассматривается половина канала обессоливания электродиализного аппарата, примыкающего к катионообменной мембране (ширина $H=0.5$ мм, длина канала $L=4H$). Считается, что в середине канала (в ядре потока) выполняется условие локальной электронейтральности. Изучение основных закономерностей переноса ионов соли и электроконвекции проведено в потенциостатическом режиме с фиксированным скачком потенциала, построение и анализ вольтамперной характеристики проведены в потенциодинамическом режи-

ме проведены с нулевым начальным значением потенциала и линейным темпом его прироста со скоростью 0.01 В/с. Учет влияния диссоциации воды на перенос ионов соли и электроконвекцию изучен при предположении, что в указанной области присутствуют ионы гидроксила и отсутствуют ионы H^+ . Такая модель дает оценку сверху влияния диссоциации воды на перенос ионов соли и электроконвекцию.

Уравнения. При указанных выше предположениях перенос ионов соли и электроконвекция описываются следующей системой уравнений:

$$\vec{j}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \text{grad } C_i + C_i \vec{V}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

$$\varepsilon_0 \Delta \phi = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3) \quad (3)$$

$$\vec{I} = F(z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2 + z_3 \vec{j}_3) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \vec{f}, \quad (5)$$

$$\text{div}(\vec{V}) = 0, \quad (6)$$

где \vec{j}_i, C_i — потоки и концентрации i — сорта ионов ($i=1$ — соответствует Na^+ , $i=2$ — соответствует Cl^- , $i=3$ — соответствует OH^-), z_i, D_i — зарядовые числа и коэффициенты диффузии соответствующих ионов, ∇ — градиент, Δ — оператор Лапласа, \vec{V} — скорость течения раствора электролита, $\vec{f} = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3) \nabla \phi$ — плотность силы электрического поля, ρ_0 — характерная плотность раствора, P — давление, ε_0 — диэлектрическая проницаемость электролита, F — постоянная Фарадея, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, t — время, ν — коэффициент кинематической вязкости. При этом $P, \vec{V}, \phi, \vec{I}, \vec{j}_i, C_i$ — неизвестные функции, зависящие от времени t и координат x, y . В системе уравнений (1—6) уравнения (1—4) описывают электрохимические поля, а уравнения Навье-Стокса (5, 6) описывают движение раствора под действием пространственной электрической силы.

Краевые условия. В качестве граничных условий на входе в канал для скорости берется часть параболы Пуазейля, для концентраций задаются постоянные значения $C_1 = C_0, C_2 = C_0 - d_1, C_3 = d_1$, удовлетворяющие условию электронейтральности. Для потенциала используется условие $\partial \phi / \partial y = 0$.

Граничные условия на выходе из канала аналогичны условиям на входе за исключением условий для концентрации, которые задаются в виде:

$$-\vec{n} \cdot \vec{j}_i(x, L, t) = -V_y(x, L, t) C_i(x, L, t), \quad i = 1, 2, 3 \quad (7)$$

Условие (7) означает, что ионы свободно выносятся из канала потоком раствора. В ядре потока (середина канала, $x = 0$) для концентраций задаются такие же условия, как на входе, для потенциала задается условие $\phi(0, y, t) = 0$.

В качестве граничных условий на катионообменной мембране ($x = H$) использовано условие прилипания для скорости. Концентрация катионов полагается равной обменной емкости катионообменной мембраны. Для ионов хлора используется условие непроницаемости, а для ионов гидроксила является условие их генерации на границе раствор/катионообменная мембрана в виде: $C_3 = d_1$. Поверхность катионообменной мембраны предполагается эквипотенциальной, а потенциал задается в виде: $\phi(H, y, t) = \phi_0 - \alpha \cdot t$, причем для потенциостатического режима $\alpha = 0$, а ϕ_0 — некоторое заданное число; для потенциодинамического режима $\phi_0 = 0$, а α — заданный темп прироста скачка потенциала.

Начальные условия в общем случае зависят от целей конкретного исследования. Они должны быть согласованными с граничными условиями.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

На рис. 1 представлены результаты расчетов концентраций ионов при скачке потенциала 2В, средней скорости подачи раствора в мембранный канал $V_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$, при начальной концентрации раствора хлорида натрия $C_0 = 0.01 \text{ моль/м}^3$ и концентрации ионов водорода $d_1 = 0.0001 \text{ моль/м}^3$.

Как видно из рис. 1а плато концентрации ионов натрия сохраняется, причем ядро потока является локально электронейтральным (рис. 2). Из рис. 1б и рис. 1в) следует, что на входе локальная электронейтральность обеспечивается примерным равенством концентрации ионов натрия и хлора при незначительном участии ионов гидроксила, что обусловлено граничными условиями на входе, где концентрация ионов гидроксила в 100 раз меньше начальной концентрации раствора. Однако при незначительном удалении от входа, концентрация ионов хлора резко падает, гидроксила — резко возрастает, а локальная электронейтральность раствора в ядре потока обеспечивается примерным равенством ионов натрия и гидроксила при незначительном участии ионов хлора.

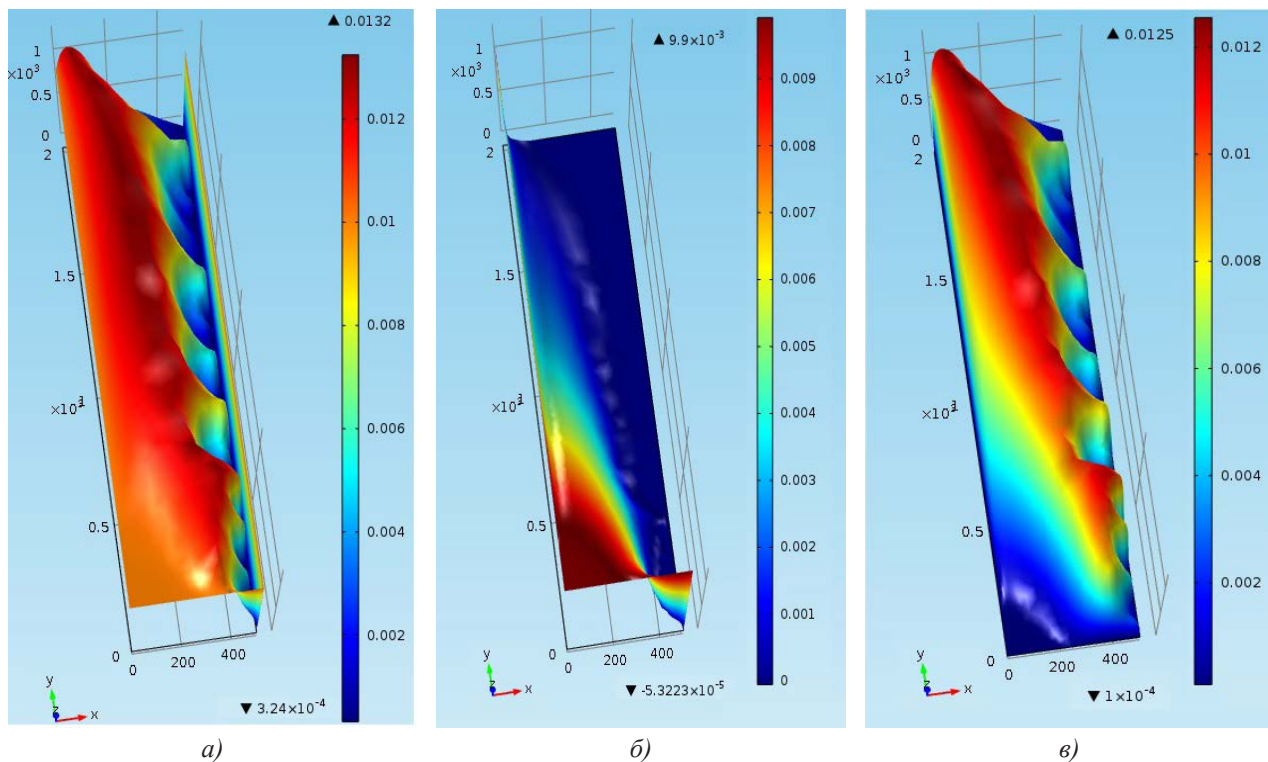


Рис. 1. Распределение концентрации ионов: Na^+ (а), Cl^- (б), H^+ (в) в мембранном канале при $t = 175 \text{ c}$

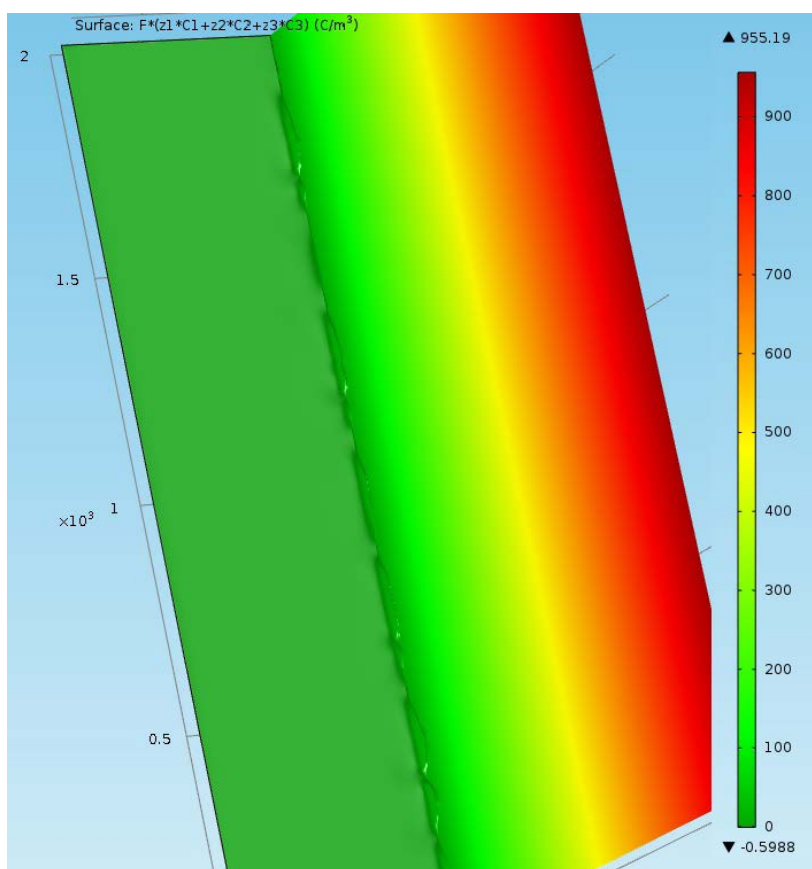


Рис. 2. Распределение плотности пространственного заряда $\rho = F(z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3)$ — при $t = 175 \text{ c}$

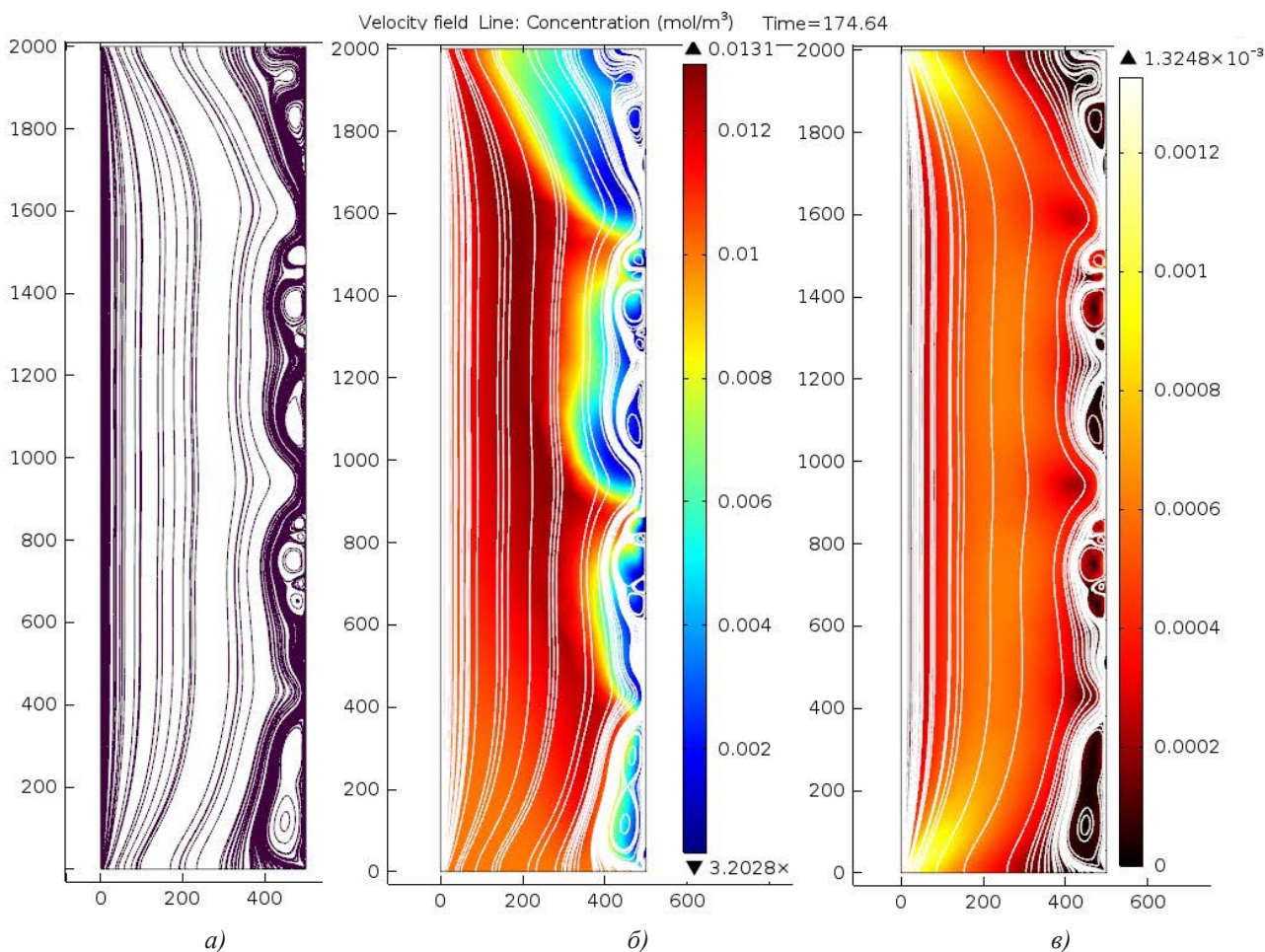


Рис. 3. Линии тока жидкости (а), линии тока жидкости и поверхность концентрации катионов (б), линии тока жидкости и поверхность значений скорости (в)

Таким образом, ионы гидроксила со временем замещают ионы хлора, а участие последних в массопереносе становится незначительным. Пространственный заряд при этом занимает значительную часть канала.

Из рис. 3а следует, что реакция диссоциации воды не приводит к полному подавлению электроконвекции. Скорость течения в вихревой области значительно меньше скорости течения в ядре потока (рис. 3в), тем не менее, электроконвекция весьма эффективно размещивает раствор и концентрация раствора в вихревой области значительно уменьшается (рис. 3б).

АНАЛИЗ РАСЧЕТНОЙ ВОЛЬТАМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Вольтамперные характеристики в потенциодинамическом режиме были рассчитаны для бинарного электролита, т. е. при наличии только ионов натрия и хлора с использованием матема-

тической модели [10] (рис. 4), а также с учетом влияния ионов гидроксила на основе сформулированной выше математической модели (рис. 5, кривая 2).

Анализ вольтамперной характеристики (рис.4) был достаточно подробно изложен в работе [10]. Отметим лишь, что имеется начальный участок с практически линейным участком роста плотности тока с возрастанием скачка потенциала практически до 0.2 В, наклонное плато от 0.2 В до 0.7 В. Начиная с 0.7 В, начинается вторичный практически линейный рост плотности тока, что вызвано возникновением электроконвекции у катионообменной мембраны.

Расчеты по предлагаемой модели показывают, что плотность тока практически линейно растет с ростом скачка потенциала (рис. 5). Исключением является начальный участок, где поведение вольтамперных характеристик в обоих случаях совпадает. Заметим, что по результатам расчетов модели

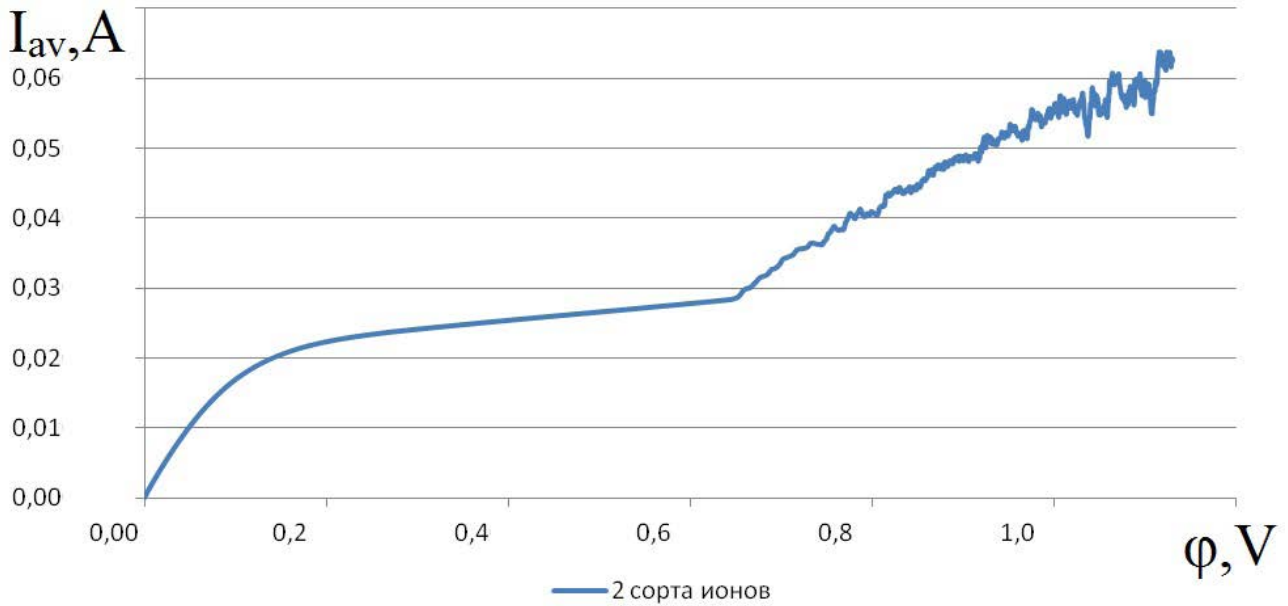


Рис. 4. Вольтамперная характеристика, рассчитанная согласно модели [10], с учетом двух сортов ионов (натрия и хлора) для половины канала при средней скорости подачи раствора хлорида натрия $V_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$, начальной концентрации $C_0 = 0.01 \text{ моль/м}^3$

с учетом диссоциации воды электроконвекция наступает при больших скачках потенциала (1.6 В), в то время как для модели без учета диссоциации воды — при скачке потенциала 0.7 В. Таким образом, можно сделать вывод, диссоциация

воды не подавляет электроконвекцию, но приводит к тому, что она возникает при значительно больших значениях скачка потенциала или значительно позже по времени при потенциодинамическом режиме.

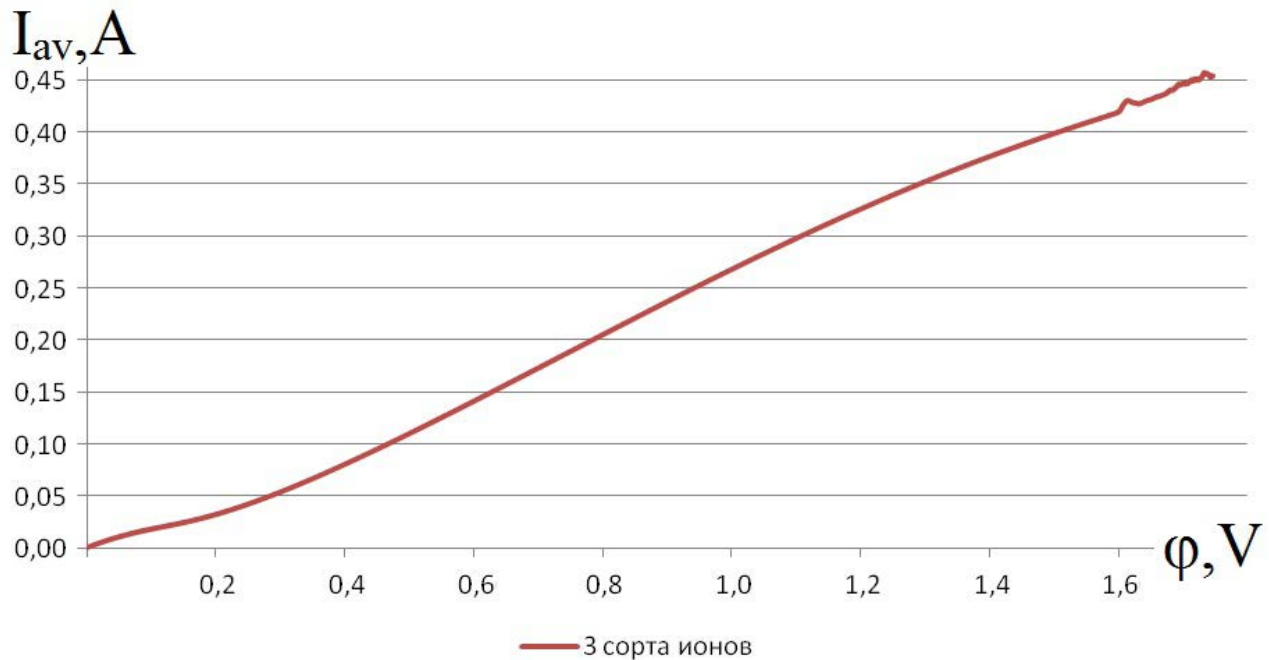


Рис. 5. Сравнение вольтамперных характеристик, рассчитанных по модели [10], для двух сортов ионов (1) и по предлагаемой модели с учетом ионов соли и гидроксила (2) при средней скорости подачи раствора $V_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$, начальной концентрации раствора $C_0 = 0.01 \text{ моль/м}^3$ и ионов гидроксила $d_1 = 0.0001 \text{ моль/м}^3$

ВЫВОДЫ

Впервые предложена 2D модель переноса ионов соли в мембранных системах с учетом вынужденного течения раствора, диссоциации молекул воды и электроконвекции. На основании расчетов по этой модели показано, что при невысокой интенсивности генерации ионов гидроксила вследствие диссоциации молекул воды происходит ослабление электроконвекции, и, как следствие, снижение сверхпредельного переноса ионов соли. Однако при дальнейшем увеличении скачка потенциала (или времени) электроконвекция возникает и начинает эффективно перемешивать раствор, что способствует возникновению сверхпредельного переноса ионов соли. Таким образом, предложенная в работе математическая модель может рассматриваться как новый инструмент для изучения закономерностей возникновения и развития электроконвекции в условиях, близких к реализуемому в реальных электродиализных процессах, то есть при наличии вынужденного течения обессоливаемого раствора и диссоциации молекул воды на границе раствор/мембрана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13–08–93105-НЦНИЛ_а и № 13–08–96519_р_юг_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Духин С. С., Мищук Н. А., Жолковский Э. К. // Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 5. С. 865.
2. Dukhin S. S. // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. V. 35. P. 173.
3. Mishchuk N. A., Takhistov P. V. // Colloids Surf. 1995. V. 95. P. 119.
4. Rubinstein I., Shtilman L. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1979. V. 75. P. 231.
5. Rubinstein I., Zaltzman B. // Physical Review. 2000. E 62. P. 2238.
6. Mishchuk N. A. // Advances in Colloid and Interface Science 2010. V. 160. P. 16.
7. Mani A., Bazant M. Z. // Physical Review. 2011. E 84. P. 061504.
8. Kwak R., Guan G., Peng W. K., et al. // Desalination. 2012. V. 308. P. 138.
9. De Jong J., Lammertink R. G.H., Wessling M. // Lab on a Chip — Miniaturisation for Chemistry and Biology 2006. V. 6 (9). P. 1125.
10. Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., et al. // J. Membrane Science. 2013. V. 447. P. 190.

Коваленко Анна Владимировна — к. экон. н., доцент, доцент кафедры прикладной математики, Кубанский государственный университет; e-mail: savanna-05@mail.ru

Kovalenko Anna V. — Cand. Sci. (Econ.), Associate Professor, Kuban State University; e-mail: savanna-05@mail.ru

РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ

© 2014 С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, Д. С. Лазарев

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, д. 106, 392000 Тамбов, Россия
e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Поступила в редакцию 05.02.2014 г.

Аннотация. Проведены рентгенодифрактометрические исследования структуры композиционной полупроницаемой мембраны МГА-95. Установлено, что при набухании полимерной мембраны степень кристалличности (СК) уменьшается от 70 % до 40 %. Выявлено уширение кристаллических рефлексов, вызывающих анизотропное уменьшению размеров кристаллитов.

Ключевые слова: кристалличность, аморфность, мембрана, кристаллит, рентгенограмма.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о механизме разделения водных растворов полупроницаемыми мембранами до настоящего времени остается дискуссионным [1]. В настоящее время существует несколько гипотез, объясняющих массоперенос веществ через полупроницаемые мембраны. Одной из основных является гипотеза о роли влияния кристаллических и аморфных областей на проницаемость веществ. В работе [2] роль связанной и капиллярной воды в мембране построена на том, что в мембране существует кристаллические и аморфные области, причем кристаллические области не совсем явно влияют на перенос воды и растворенного вещества. Молекулы воды, проникая в аморфные области, связываются водородными связями с функциональными группами полимера. Образующейся слой связанной воды имеет упорядоченную структуру и не обладает растворяющей способностью. Кроме того в этой гипотезе не рассмотрено соотношение между аморфными и кристаллическими областями полупроницаемых мембран и не исследована кристаллическая область мембран с позиций влияния на массоперенос.

Образование прочных водородных связей с поверхностными ионами пор в аморфных областях и дефектах кристаллитов мембраны ведет, в той или иной степени, к нарушению надмолекулярной структуры полимерной мембраны. Поэтому задачей данной работы было исследование рентгеновских спектров композиционной полупроницаемой мембраны МГА-95.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенодифрактометрические измерения осуществляли в области больших углов 2θ от 2° — 40° на дифрактометре Дрон-3 с автоматической записью на ПК в геометрии на отражение. Использовалось излучение CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Монохроматизация обеспечивалась Ni-фильтром. В качестве объекта исследования использовалась полупроницаемая ацетатцеллюлозная обратноосмотическая мембрана марки МГА-95. Композиционная мембрана имела в своей структуре активный слой ацетатцеллюлозы, а в качестве подложки использовался полисульфон. К основным физико-химическим свойствам относятся: рабочая температура от 0 до 50°C ; pH раствора — 3.8; рабочий диапазон давления от 1 до 10 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные дифрактограммы (рис. 1) содержат размытые малоинтенсивные пики с максимумами при углах 2θ примерно равных 8.4° , 16.5° , 22.5° , 25.5° . При этом происходит перераспределение интенсивности и увеличение диффузной составляющей рассеяния в образце мембраны, насыщенной водой (рис. 1, кривая 2). Однако положение максимумов рентгеновского рассеивания при углах 16.5° , 22.5° , 25.5° для образцов мембраны в различных состояниях почти не меняется. В тоже время, у образца мембраны, насыщенного водой, максимум при угле 8.4° не только сильно уширяется, но и наблюдается его смещение в область больших углов.

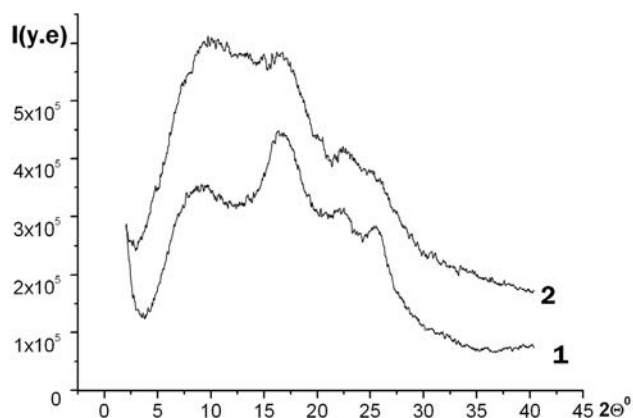


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы от образцов полимерной мембраны МГА-95, полученные в геометрии на отражение (*I* — сухая, 2 — набухшая водой)

Сравнение полученных данных с экспериментальными результатами работы [3] позволит сделать вывод, что кривые рентгеновского рассеивания типичны для ацетатов целлюлозы, сформированных из растворов. Как отмечается в работе [3], формирование мезо-фазы при увеличении концентрации полимера вызывает рост интенсивности рентгеновского рефлекса в области углов 2θ : 7° — 8° и уменьшение интенсивности рефлексов при углах 2θ : 20° — 21° , отвечающих за кристаллизацию полимера.

Выполненные кристаллографические расчеты для рефлексов при углах 2θ : 16.5° , 22.5° , 25.5° по соотношению Брэгга:

$$d = \lambda \cdot (2 \sin \theta)^{-1} \quad (1)$$

Дали следующие величины межплоскостных расстояний: $d_{16.5} = 0.597$ нм; $d_{22.5} = 0.439$ нм; $d_{25.5} = 0.387$ нм, что согласуется с параметрами кристаллической решетки целлюлозы альфа-1 фазы при радиальной дифракции от кристаллографических плоскостей: (100); (010); (110) [4]. Поэтому рефлексы в области этих величин углов дифракции следует, очевидно, идентифицировать как структурное состояние кристаллической части ацетатацеллюлозы. Рефлекс при угле $2\theta = 8.4^\circ$, согласно данным работы [3], следует соотнести с дифракцией от аморфной мезо-фазы, представляющей собой особый вид структурного упорядочения надмолекулярной спирали с определенной ориентацией.

Для понимания структурных превращений в мембране при ее набухании и расчетов рентгеновской степени кристалличности были более детально проведены измерения и теоретический анализ дифракционных максимумов при $2\theta=8.4^\circ$ и 16.5° (рис. 2, 3).

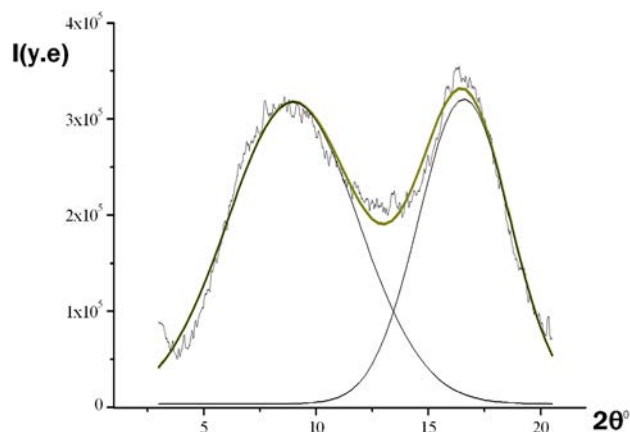


Рис. 2. Дифракционные максимумы при углах рассеяния $2\theta = 8.4^\circ$ и 16.5° для сухой мембраны (сплошные тонкие линии — бимодальный Гауссиан)

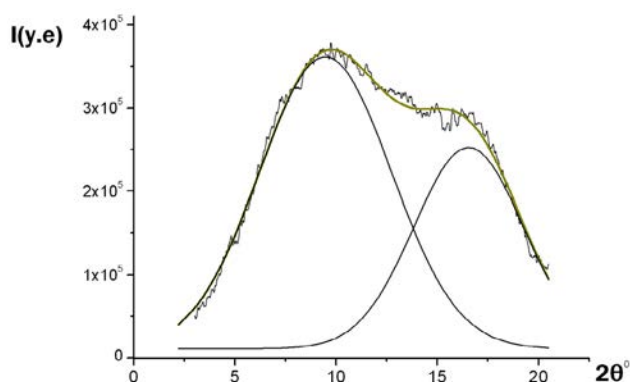


Рис. 3. Дифракционные максимумы при углах рассеяния $2\theta = 8.4^\circ$ и 16.5° для набухшей в воде мембраны (сплошные тонкие линии — бимодальный Гауссиан)

Для анализа формы дифракционных максимумов использовалась программа Origin 6.0. Было установлено, что наилучшую аппроксимацию пиков дает бимодальная функция Гаусса (рис. 2, 3), описывающая рефлексы от аморфной до кристаллической фаз. Следовательно, для нахождения степени кристалличности можно воспользоваться наиболее адекватным методом предложенным авторами [5] по формуле:

$$CK = \frac{I_{16.5^\circ} - I_x}{I_{16.5^\circ}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $I_{16.5^\circ}$ — интенсивность пика, т. е. расстояние от базовой линии до вершины дифракционного пика при угле $2\theta = 16.5^\circ$, I_x — интенсивность в минимуме, т. е. расстояние от базовой линии до минимума кривой рассеяния между дифракционными пиками при углах $2\theta = 8.4^\circ$, 16.5° (рис. 2, 3). Величины

углов, при которых перекрываются две кривые бимодальной функции Гаусса, составляют для сухой мембраны — 13.4°, для набухшей — 13.9°. Размер кристаллитов $L_{кр}$, то есть область когерентного рассеяния (ОКР), определяли по уравнению Шеррера [5]:

$$L_{кр} = \lambda \cdot \left(\beta \cos \frac{2\theta}{2} \right)^{-1}, \quad (3)$$

где β — полуширина пика (радиан), λ — длина волны рентгеновского излучения (нм), 2θ — угол дифракции рентгеновского излучения (градус).

Рассчитанные параметры надмолекулярной структуры образцов мембраны представлены в таблице. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе набухания происходит изменение надмолекулярной структуры материала мембраны

за счет деформации как кристаллической, так и аморфной составляющей фаз образца. Молекулы воды, обладая сильной тенденцией к донорно-акцепторным взаимодействиям с потенциалобразующими ионами свободных поверхностей капиллярно-пористой среды, осуществляют как бы расклинивающее анизотропное действие на межмолекулярную гетероструктуру мембраны, сжимая кристаллиты (ОКР) перпендикулярно оси c кристаллической решетки. Так размеры кристаллитов изменяются от 2.1 нм до 1.5 нм в направлении плоскости (100), в плоскости (010) от 3.5 нм до 1.2 нм, а в плоскости (110) от 2.8 нм до 1.6 нм. Такое объяснение согласуется с выводами авторов работы [6]. Сдвиг рефлекса при угле $2\theta=8.4^\circ$ в сторону больших углов — 9.6° указывает, прежде всего, на деформацию макроцепей молекулы ацетата-целлюлозы в аморфной фазе мембраны [7].

Таблица. Параметры надмолекулярной структуры образца мембраны МГА-95, полученные при анализе дифракционных максимумов при углах $2\theta=8.4^\circ$, 16.5°

Образцы мембраны МГА-95	Кристаллический дифракционный максимум				Аморфный дифракционный максимум				СК, %
	Положение максимума 2θ , град.	Полуширина пика β , град.	Интегральная полуширина $\beta_{ин}$, град.	$L_{кр}$ (нм)	Положение максимума 2θ , град.	Полуширина пика β , град.	Интегральная полуширина β , град.	$L_{ам}$, нм	
Сухая	16.5	3.7	4.6	2.4	8.4	5.4	6.9	1.7	70
Водонасыщенная	16.5	5.8	7.3	1.5	9.5	6.5	8.2	1.4	40

Таким образом, оценка величин степени кристалличности, размеров кристаллитов в образцах мембраны до и после набухания, а также вида рентгенограмм позволяют утверждать, что адсорбированная вода вызывает деструктивное воздействие на структурную упорядоченность ацетата-целлюлозной основы мембраны МГА-95.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований при набухании образцов мембраны МГА-95 установлены следующие закономерности:

1. Уменьшается рентгеновская степень кристалличности полимерной мембраны от 70% до 40%, что свидетельствует о более глубоком проникновении молекул воды в межфибрильное пространство ацетата-целлюлозы.

2. Происходит уширение кристаллических рефлексов, вызывающих уменьшение размеров

кристаллитов, а, следовательно, общей кристалличности мембраны МГА-95.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазарев С. И., Ковалев С. В., Казаков В. Г. // Вестник ТГТУ. 2013. № 3. С. 614—618.
2. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. С. 232.
3. Шиповская А. Б. Автореф. дис... д-ра наук. // Саратов, 2009. 41 с.
4. Алешина Л. А. и др. // Химия растительного сырья. 2001. № 1. С. 5—36.
5. Иоелович М. Я., Веверис Г. П. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 75—80.
6. Ковалев Г. В., Бугаенко Л. Т. // Вестник Московского университета. 2002. Т. 43. № 1. С. 67—70.
7. Поликарпов В. М., Лазарев С. И., Головин Ю. М. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 382—385.

Лазарев Сергеевич Иванович — д. т. н., профессор, кафедра «ПГ и КГ», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Головин Юрий Михайлович — к. т. н., доцент кафедры «Физика», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Лазарев Дмитрий Сергеевич — студент, Тамбовский государственный технический университет; тел.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Sergey I. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Tambov State Technical University; tel.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Golovin Yur M. — Cand. (Eng.), Associate Professor, Tambov State Technical University; tel.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Dmitriy S. — student, Tambov State Technical University; tel.: (475) 2530370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

ВЛИЯНИЕ ИЗОСТРУКТУРНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ И ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ LaFeAsO

©2014 М. Д. Манякин, О. И. Дубровский

Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: mdm0103@bk.ru

Поступила в редакцию 18.06.2014 г.

Аннотация. В рамках метода линейаризованных присоединенных плоских волн с использованием программного пакета WIEN2k проведен расчет электронной энергетической структуры $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.125$) и $\text{LaFeAsO}_{0.875}$. Допирование атомами фтора и введение вакансий моделировалось с использованием $2 \times 2 \times 1$ суперъячеек. Получены полные и локальные парциальные плотности электронных состояний. Для LaFeAsO вычислен рентгеновский эмиссионный Fe $L_{2,3}$ -спектр. Проведен анализ влияния примеси фтора и кислородных вакансий на электронное строение LaFeAsO . Показано, что оба фактора приводят к увеличению плотности состояний на уровне Ферми.

Ключевые слова: LaFeAsO , сверхпроводимость, метод ЛППВ, программный пакет WIEN2k, суперъячейка, зонная структура, плотность электронных состояний.

ВВЕДЕНИЕ

С момента обнаружения в 2008 г. сверхпроводимости в оксиарсениде железа и лантана LaFeAsO [1] известен новый класс высокотемпературных сверхпроводников — слоистые соединения на основе железа. Вслед за LaFeAsO в течение нескольких лет было синтезировано множество родственных сверхпроводящих материалов, в которых достигнута критическая температура (T_c) в 55 К [2]. При этом оказалось, что величина T_c в этих сверхпроводниках может быть повышена путем определенных изменений в их химическом составе. Так, к существенному увеличению T_c в LaFeAsO приводит удаление части атомов кислорода [3], или их замещение на атомы фтора [1].

Целью данной работы являлось исследование тех изменений в электронном строении LaFeAsO , которые происходят при введении в кристаллическую структуру атомов фтора, а также образовании вакансий по кислороду. Для этого нами был проведен расчет зонной структуры и плотностей электронных состояний (ПЭС) монокристаллических LaFeAsO , $\text{LaFeAsO}_{0.875}\text{F}_{0.125}$ и $\text{LaFeAsO}_{0.875}$.

МЕТОД И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

LaFeAsO имеет тетрагональную структуру с пространственной группой симметрии $R4/nmm$. Кристаллическая структура (рис. 1) этого матери-

ала формируется чередующимися FeAs-слоями, разделенными слоями LaO.

Электронная структура исследуемых в работе соединений рассчитывалась с помощью программного пакета WIEN2k [4], в основе которого лежит полнопотенциальный метод ЛППВ. В качестве входных данных использовались значения параметров решетки (табл. 1), полученные в эксперименте [5] по дифракции нейтронов. Влияние допирования и введения вакансий на электронную структуру LaFeAsO моделировалось с использованием $2 \times 2 \times 1$ суперъячеек [6]. При этом параметры решетки выбирались такими же, как и для кристалла стехиометрического состава.

Таблица 1. Координаты неэквивалентных атомов LaFeAsO в единицах параметров тетрагональной решетки $a=b=4.03007\text{Å}$; $c=8.7368\text{Å}$ [5]

Атом	x/a	y/b	z/c
La	0.25	0.25	0.1418
Fe	0.75	0.25	0.5
As	0.25	0.25	0.6507
O	0.75	0.25	0

При расчете электронной структуры параметр $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ определяющий число базисных функций,

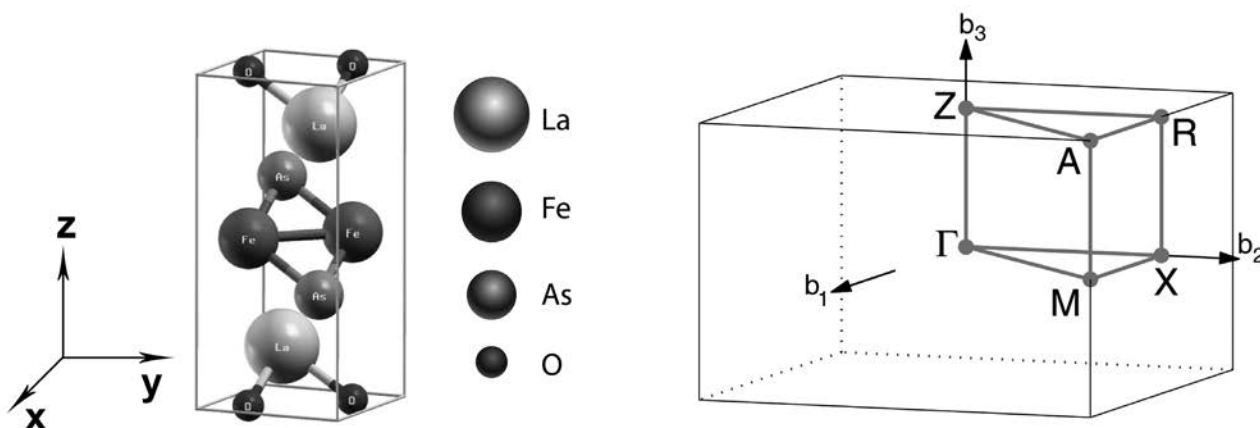


Рис. 1. Элементарная ячейка и первая зона Бриллюэна для LaFeAsO

был равен 7, а сам зонный расчёт проводился на сетке из 1000 точек k для элементарной ячейки и 200 точек для суперъячейки. Возможность такого уменьшения числа точек без потери точности объясняется тем, что при использовании суперъячейки зона Бриллюэна оказывается значительно меньше по размерам, чем в случае элементарной ячейки. По результатам расчетов зонной структуры были вычислены полные, а также локальные парциальные плотности электронных состояний для всех атомов в элементарной ячейке. Для LaFeAsO был также рассчитан рентгеновский эмиссионный Fe $L_{2,3}$ -спектр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зонная структура LaFeAsO приведена на рис. 2. Видно, что валентная зона состоит из двух областей, разделенных узкой непрямой щелью (~ 0.1 эВ) при -2 эВ. Дно валентной полосы наблюдается в точке Z зоны Бриллюэна (рис. 1) при энергии -5.4 эВ. Отметим, что энергетические зоны вблизи уровня Ферми (E_F) почти не имеют дисперсии в направлениях ΓZ и AM , из чего можно сделать вывод о довольно слабом взаимодействии между атомными слоями в кристаллической структуре.

Расчитанные ПЭС монокристаллического LaFeAsO приведены на рис. 3. Анализ распределения парциальных вкладов отдельных атомов показывает, что нижняя часть валентной зоны (в интервале от -5.5 до -2.0 эВ) образована главным образом, сначала $2p$ -состояниями кислорода, а затем, по мере увеличения энергии, сравнимый с ними вклад начинают давать гибридные Fe $3d$ - и As $4p$ -состояния. Верхняя часть валентной зоны (от -1.9 эВ до E_F) и дно зоны проводимости практически полностью определяются $3d$ -состо-

яниями атомов железа. Состояния лантана не вносят сколько-нибудь значительного вклада в рассматриваемой энергетической области.

С целью оценки достоверности результатов проводимого в работе моделирования, для стехиометрического LaFeAsO (для которого в литературе имеются соответствующие экспериментальные результаты) нами был вычислен рентгеновский эмиссионный Fe $L_{2,3}$ -спектр. Рассчитанный спектр, а также спектр, полученный экспериментально в [7], совмещенные по уровню Ферми, приведены

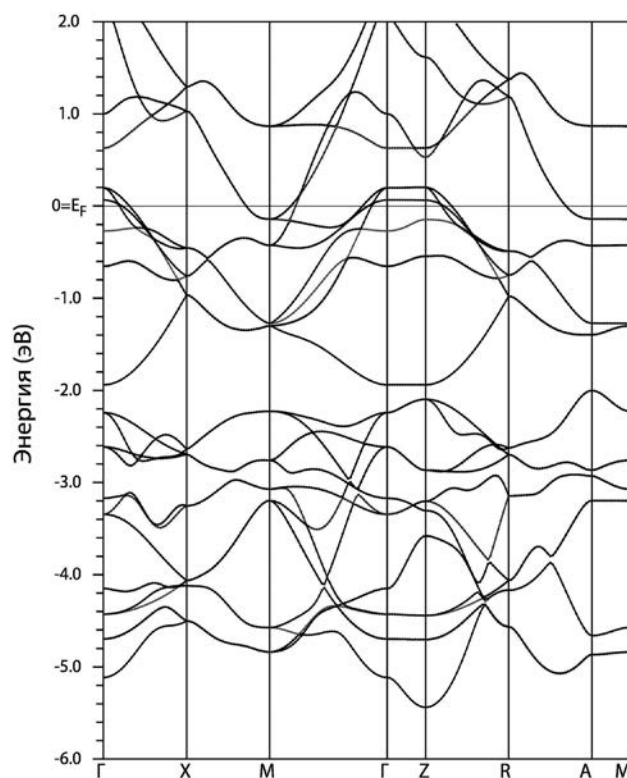


Рис. 2. Зонная структура LaFeAsO

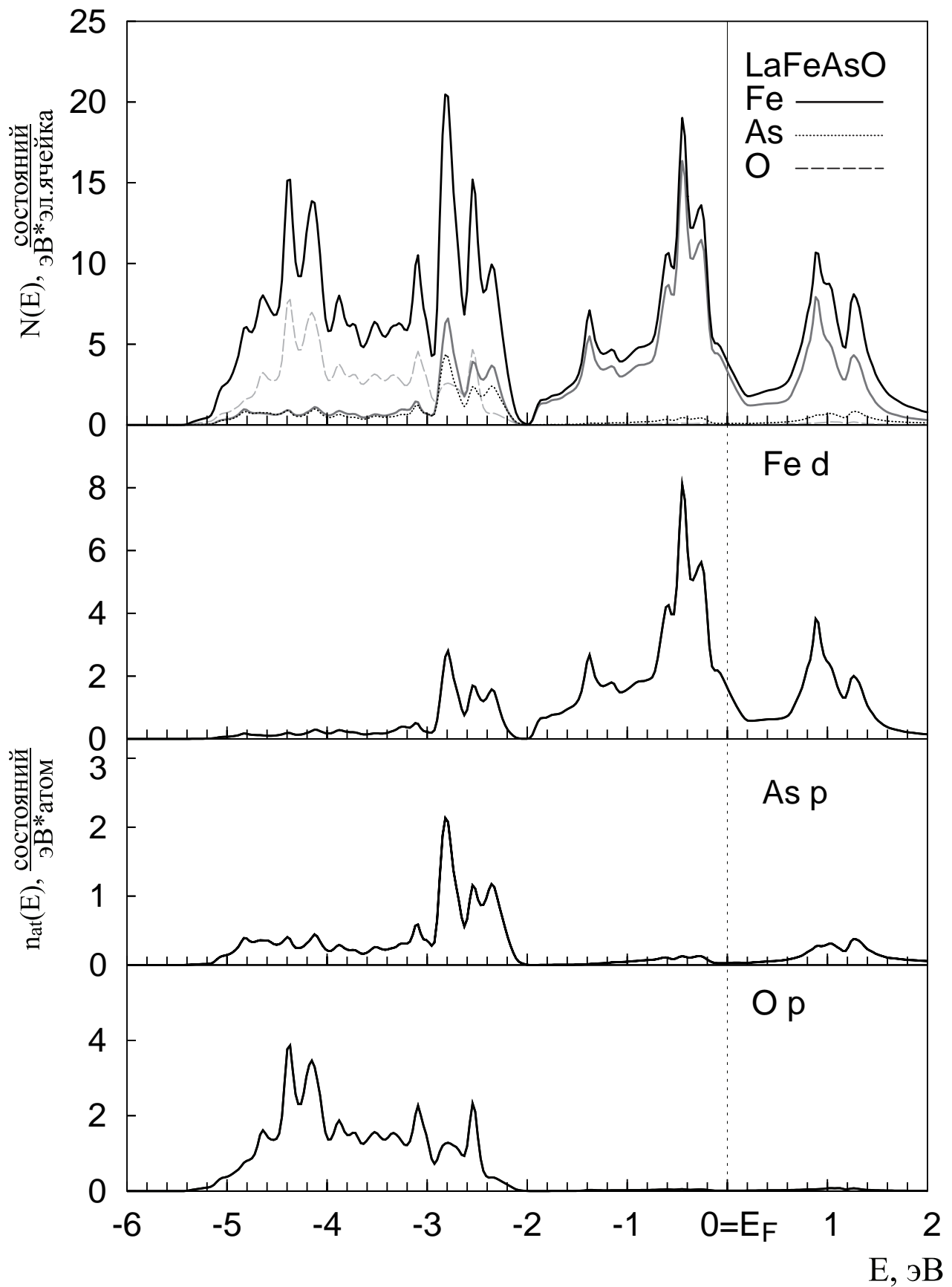


Рис. 3. Полная и локальные парциальные плотности электронных состояний LaFeAsO

на рис. 4. Видно, что наблюдается практически полное совпадение результатов эксперимента и расчета, как по форме, так и по положению основных особенностей спектра, что свидетельствует об адекватности используемой в работе методики при исследовании электронной структуры соединений системы La-Fe-As-O.

На рис. 5а показаны рассчитанные нами ПЭС соединения $\text{LaFeAsO}_{0.875}\text{F}_{0.125}$. Видно, что допирование фтором приводит к некоторым изменениям в электронной структуре. Так, ширина валентной зоны увеличивается до 5.8 эВ. Кроме этого, незначительно уширяется энергетическая щель при -2 эВ и появляется локальный минимум ПЭС при энергии -3.2 эВ. Очевидно, введение фтора в подрешетку кислорода оказывает влияние на ПЭС последнего, и на рис. 5а мы приводим результаты для двух неэквивалентных атомов кислорода O1 и O2 (атомы O1 расположены к атомам фтора ближе, чем атомы O2). Однако наиболее важным из всех изменений, на наш взгляд, является появление пика ПЭС на уровне Ферми.

Кроме того, в работе было проведено моделирование образования вакансий в 1/8 части позиций атомов кислорода в LaFeAsO , т. е. был проведен расчет для соединения состава $\text{LaFeAsO}_{0.875}$. Графики вычисленных ПЭС приведены на рис. 5б. Как видно, образование в LaFeAsO кислородных вакансий приводит к изменениям в ПЭС, практически идентичным тем, которые возникают при фторировании.

Поскольку значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние в значительной степени определяется величиной плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, для описанных выше случаев мы приводим соответствующие результаты в табл. 2. При этом, учитывая тот факт, что полная ПЭС вблизи уровня Ферми во всех исследуемых соединениях практически полностью совпадает с локальной парциальной Fe 3d-ПЭС,

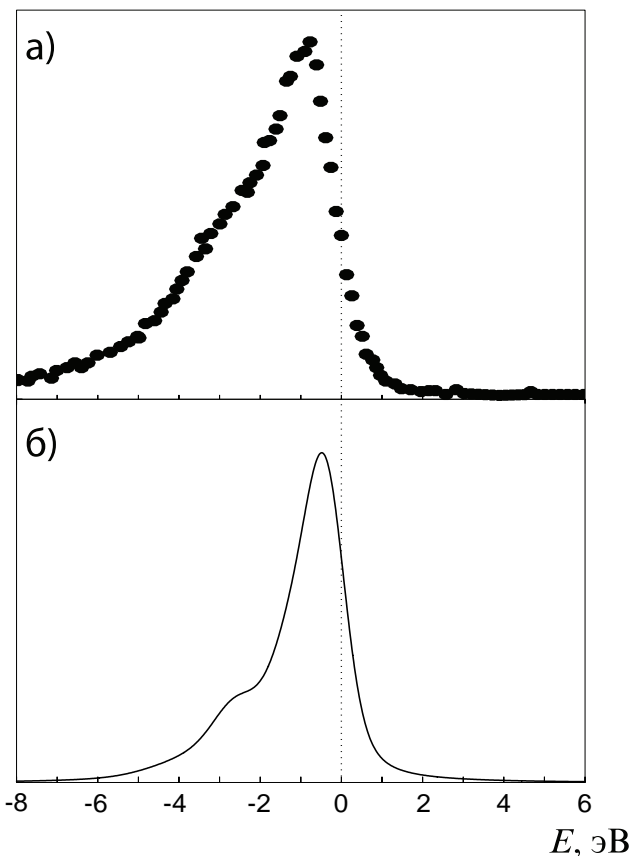


Рис. 4. Рентгеновский эмиссионный Fe $L_{2,3}$ -спектр: а) эксперимент [7]; б) наш расчет

в таблице мы приводим только значения последней. Отметим, что для $\text{LaFeAsO}_{0.875}\text{F}_{0.125}$ и $\text{LaFeAsO}_{0.875}$ в суперъячейках имеются по 4 неэквивалентные атомные позиции для атомов железа. Однако, как при допировании фтором, так и при образовании вакансий в подрешетке кислорода, для всех этих позиций наблюдается повышение значения $n_{Fe}(E_F)$ по сравнению с исходным материалом. Такое поведение однозначно коррелирует с наблюдаемым экспериментально существенным повышением критической температуры при отмеченных изменениях в структуре LaFeAsO .

Таблица 2. Значения ПЭС Fe 3d-состояний на уровне Ферми $n_{Fe}(E_F)$, сост./ (эВ*атом)

№ атомной позиции	LaFeAsO	LaFeAsO _{0.875} F _{0.125}	LaFeAsO _{0.875}
1	1.61324	2.75074	1.94191
2	–	2.69853	1.73162
3	–	2.86618	2.02574
4	–	2.78603	1.85956

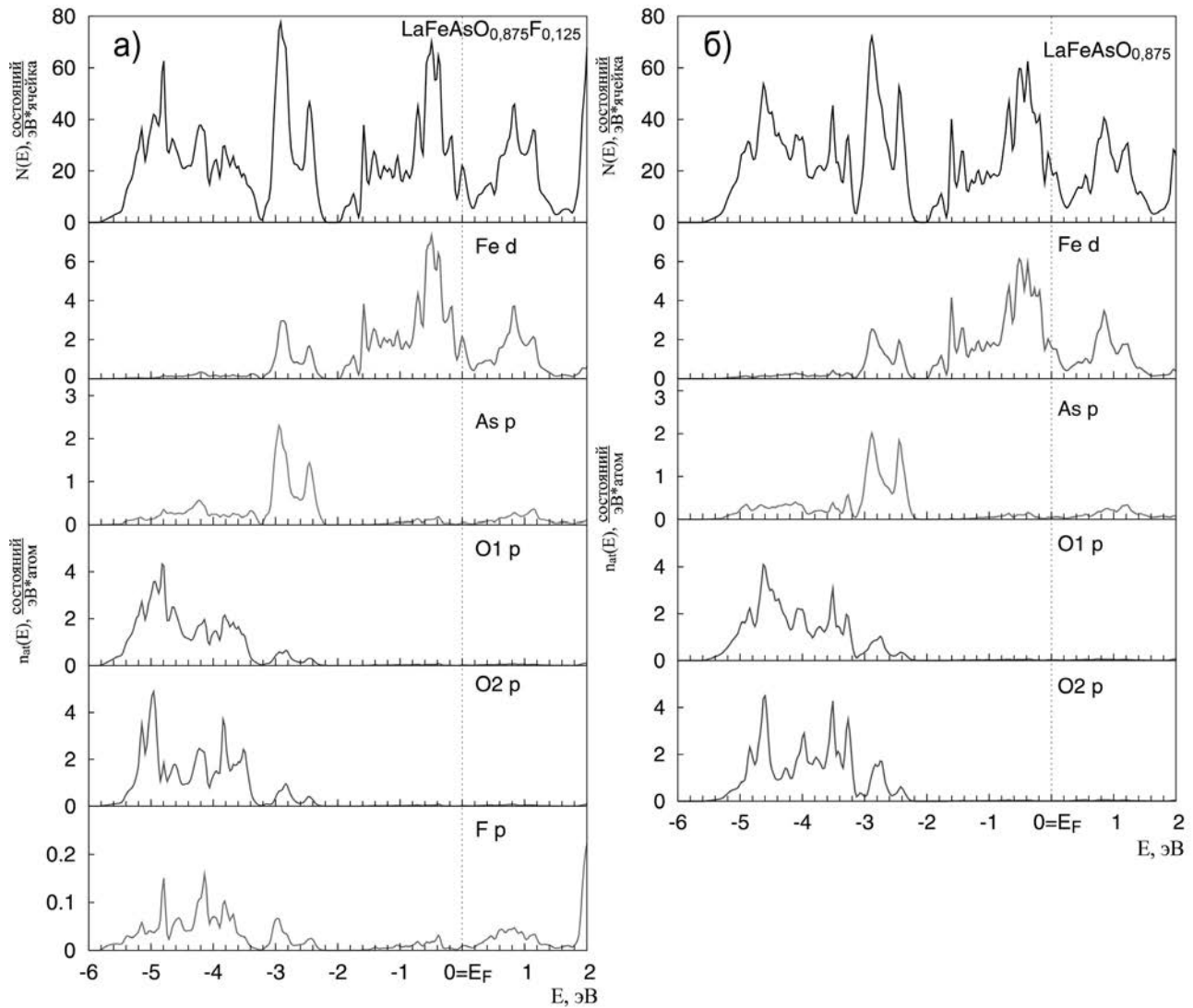


Рис. 5. а) Полная и локальные парциальные плотности электронных состояний $\text{LaFeAsO}_{0.875}\text{F}_{0.125}$; б) Полная и локальные парциальные плотности электронных состояний $\text{LaFeAsO}_{0.875}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование электронной структуры оксиарсенида железа и лантана и влияния, которое оказывает на неё допирование атомами фтора, а также образование кислородных вакансий. Наиболее существенным оказывается наблюдаемое при этом увеличение значений плотности состояний на уровне Ферми, что может служить причиной экспериментально наблюдаемого повышения критической температуры при таких модификациях исходного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., and Hosono H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 130. P. 3296.
2. Ren Z. — A., Lu W., Yang J., et al. // *C. Phys. Lett.* 2008. V. 25. P. 2215.
3. Mukuda H., Terasaki N., Kinouchi H., et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008. V. 77. P. 093704.
4. Schwarz K., Blaha P. // *Computational Materials Science.* 2003. V. 28. P. 259.
5. Cruz C. R., Huang Q., Lynn J. W., et al. // *Nature.* 2008. V. 453. P. 899.
6. Rahman A., Skold K., Pclizzari C., et al. // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 14. P. 3630.
7. Anisimov V. I., Kurmaev E. Z., Moewes A., et al. // *Physica C.* 2009. V. 469 P. 442.

Манякин Максим Дмитриевич — аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (951) 5668771, e-mail: mdm0103@bk.ru

Дубровский Олег Игоревич — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 4064191, e-mail: OID_06@inbox.ru

Manyakin Maksim D. — postgraduate student, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (951) 5668771, e-mail: mdm0103@bk.ru

Dubrovskii Oleg I. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (920) 4064191, e-mail: OID_06@inbox.ru

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ, КАДМИЯ И ЦИНКА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНОЙ ИЗ РАСТВОРОВ ПРИ ИНДИВИДУАЛЬНОМ И СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

© 2014 Л. В. Мосталыгина, А. В. Костин, О. И. Бухтояров, А. Г. Мосталыгин

*Курганский государственный университет, ул. Гоголя, 25, 640669 Курган, Россия
e-mail: analyt@kgsu.ru*

Поступила в редакцию 25.04.2014 г.

АННОТАЦИЯ. Получены изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в интервале исходных концентраций от 0.004 ммоль/л до 0.1 ммоль/л. Установлена разница в сорбционном поведении глины в системах, содержащих один, два и три металла одновременно. В системе глина — индивидуальный раствор соли металла наблюдается увеличение сорбции в ряду $\text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. Для бинарных эквимольных растворов и растворов, содержащих одновременно три иона, происходит увеличение сорбции каждого из ионов, в большей степени для солей цинка и меди. Порядок в ряду сорбции остается таким же, как для индивидуальных растворов

Ключевые слова: изотерма сорбции, ионы меди, кадмия и цинка, бентонитовая глина.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы являются отходами промышленных процессов. Среди приоритетных загрязнителей выделяют кадмий, медь, свинец, цинк, причем в природных объектах и промышленных водах они часто встречаются вместе в разных сочетаниях. Поведение металлов в таких системах при их совместном присутствии отличается от их поведения в индивидуальном растворе. Попадая в организм человека, тяжелые металлы вызывают острые или хронические отравления. Известно, что тяжелые металлы выводятся из организма с большим трудом. До настоящего времени актуальной остается проблема поиска эффективных природных сорбентов, способных мягко влиять на концентрации таких металлов, как в природных объектах, так и в живом организме. К числу таких сорбентов, несомненно, относятся бентонитовые глины. В последние годы многие исследования посвящены изучению бентонитовых глин разных месторождений (месторождения Белгородской области, Мухорталинское месторождение, Камалинское месторождение, глины Туниса, Южной Африки и др.) [1—14]. Нами на протяжении десяти лет исследуются бентонитовые глины Зырянского месторождения Курганской области, которые имеют особенности в сравнении с глинами других месторождений [15—20]. В литературе имеются отдельные

работы по изучению поведения ионов металлов на некоторых сорбентах при совместной сорбции из растворов [21—23].

Целью данной работы являлось изучение сорбции ионов трех тяжелых — меди, кадмия и цинка из растворов их солей при индивидуальном и совместном присутствии, выявление влияния ионов металлов при совместном их присутствии в растворе на сорбционное поведение глины. Для установления характера взаимодействия тяжелых металлов с сорбентом, в том числе при совместной сорбции, определялись термодинамические параметры сорбции и зависимость величины сорбции от pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве природного сорбента нами использовалась бентонитовая глина Зырянского месторождения Курганской области. Нативную глину комковую получали на предприятии ОАО «Бентонит» (г. Курган). Глину измельчали в лабораторных условиях и высушивали при температуре 105 ± 5 °С в сушильном шкафу в течение 3 часов. Глину растирали в фарфоровой ступке до мелкодисперсного состояния и использовали для дальнейших исследований. Характеристики бентонитовой глины Зырянского месторождения изучены нами ранее [16]. Показано, что порообразующим минералом

бентонитовой глины Зырянского месторождения является монтмориллонит, соответствующий формуле $\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, и обладает высокой удельной поверхностью и емкостью катионного обмена, поэтому сорбция на таком природном материале должна быть эффективна.

Для исследования брали навеску глины массой 1.0000 г (аналитические весы — GR-200 фирмы A&D (Япония) в расчете на 50.00 мл модельного раствора. Модельные растворы нитратов меди (II), кадмия (II) и цинка (II) имели концентрации от 0.004 ммоль/л до 0.1 ммоль/л. Исходные растворы солей тяжелых металлов готовили из ГСО. Растворы с меньшими концентрациями готовили методом последовательного разбавления. Концентрацию ионов металлов в растворе определяли методом инверсионной вольтамперометрии («Комплекс вольтамперометрический СТА» ООО «ЮХМ», Россия, интервал определяемых концентраций 0.0005—0.1 мг/л, случайная погрешность не более 5%). Раствор соли соответствующего металла или раствор смеси солей в эквимольных количествах оставляли в контакте с глиной в течение 24 часов. После этого глину отделяли центрифугированием и определяли содержание металла в растворе после сорбции.

Адсорбцию рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m_2}$$

где a — адсорбция (ммоль/г); C_0 — исходная концентрация иона металла (ммоль/л); C_p — равновесная концентрация иона металла (ммоль/л); V — объем раствора соли металла (л); m_2 — масса глины (г).

Для определения сорбционной способности глины при различных pH модельного раствора устанавливали соответствующее значение pH с помощью 0.1M раствора HNO_3 и 0.1M раствора NaOH . Значение pH контролировали с помощью pH-метра-иономера «Эксперт-001» (ООО «Эко-никс-Эксперт», Россия).

Определялись термодинамические и кинетические параметры сорбции в интервале температур от 293 К до 333 К. Постоянная температура поддерживалась с помощью термостатирования в ультратермостате УТ-15У42.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергия Гиббса является критерием направления процесса и равновесия в системе при изобарно-изотермических условиях, которая связана известным соотношением с двумя другими важными термодинамическими функциями: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Для установления характера взаимодействия тяжелых металлов с сорбентом определены термодинамические параметры сорбции, которые рассчитаны из изотерм сорбции ионов меди, кадмия и цинка полученных при трех температурах 293, 303, 313 К.

Из уравнения Вант-Гоффа определены величины ΔS^0 и ΔH^0 , а затем ΔG^0 . Уравнение Вант-Гоффа для сорбционных процессов:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \text{ где}$$

ΔS^0 — стандартная энтропия сорбционного процесса (Дж/моль·К);

ΔH^0 — стандартная энтальпия сорбционного процесса (Дж/моль);

R — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К);

T — абсолютная температура (К);

K_D — константа распределения ионов металла между сорбентом и раствором. Константу распределения рассчитывают по формуле:

$$K_D = \frac{C_0 - C_p}{C_p}, \text{ где}$$

C_0 — исходная концентрация иона металла (моль/л);

C_p — равновесная концентрация иона металла (моль/л);

Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Термодинамические параметры сорбции ионов меди, кадмия и цинка

Ион металла	T , К	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль
1	2	3	4
Cu^{2+}	293	-7.51	4.26
	313	-8.31	4.26

Окончание табл. 1

1	2	3	4
	333	-9.12	4.26
Cd ²⁺	²⁹ 3	-3.65	5.95
	313	-4.31	5.95
	333	-4.96	5.95
Zn ²⁺	293	-2.63	7.89
	313	-3.35	7.89
	333	-4.07	7.89

Отрицательные значения ΔG^0 указывают на самопроизвольное протекание процесса сорбции ионов данных металлов бентонитовой глиной. Величины ΔH^0 свидетельствуют, что процесс сорбции всех металлов эндотермический. Процесс диффузии ионов к поверхности твердого вещества является эндотермическим, так как образование аква- и гидроксокомплексов ионов металлов в растворе также идет с поглощением тепла. Реакции ионного обмена с катионами обменного комплекса глины протекают с поглощением тепла, так как на разрыв связи О-Н / О-Na (K, Mg, Ca) необходима энергия. Очевидно, именно три этих процесса влияют в большей степени на величину ΔH^0 .

Значения ΔS^0 положительны для всех изученных систем, что может свидетельствовать о структурных изменениях сорбата и сорбента в процессе сорбции и приводит к увеличению неупорядочен-

ности частиц сорбента в растворе при поглощении ионов металлов.

Исследована сорбция ионов цинка, кадмия и меди при индивидуальном и совместном присутствии в растворе. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в интервале исходных концентраций от 0.004 ммоль/л до 0.1 ммоль/л представлены на рис. 1—3. Установлена разница в сорбционном поведении глины в системах, содержащих один, два и три металла одновременно. Максимальная сорбция иона металла наблюдалась из индивидуального раствора соли меди, минимальная — из раствора соли кадмия (табл. 2). Однако присутствие в растворе ионов двух металлов одновременно приводило к возрастанию величины сорбции для каждого из них (рис. 1—3, табл. 2).

Из табл. 2 следует, что сорбция хорошо описывается как тем, так и другим уравнением.

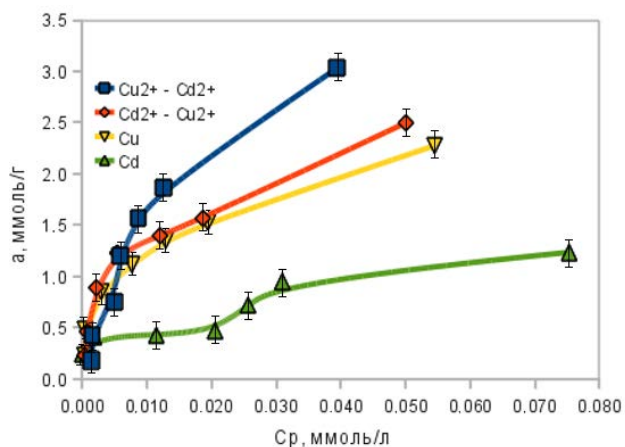


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов меди (Cu^{2+}), кадмия (Cd^{2+}), меди в присутствии кадмия (Cu^{2+} — Cd^{2+}) и кадмия в присутствии меди (Cd^{2+} — Cu^{2+})

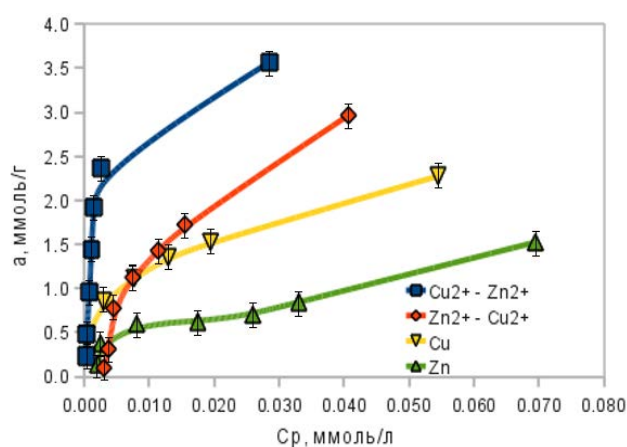


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов меди (Cu^{2+}), цинка (Zn^{2+}), меди в присутствии цинка (Cu^{2+} — Zn^{2+}) и цинка в присутствии меди (Zn^{2+} — Cu^{2+})

Таблица 2. Расчет параметров сорбции и коэффициентов корреляции (r) по уравнению Ленгмюра (a_{∞} , K) и Фрейндлиха (n , K) ионов меди, цинка и кадмия из индивидуальных растворов и при совместном присутствии

Система	Расчет по уравнению Ленгмюра			Расчет по уравнению Фрейндлиха		
	a_{∞}	K	r	n	K	r
Cu	2.420	0.0064	0.9633	0.3958	7.527	0.9933
Cu-Cd	4.986	0.0235	0.9884	0.7783	50.701	0.9553
Cu-Zn	3.919	0,0027	0.9707	0.5429	38.851	0.8647
Cu-Cd-Zn	5.131	0.0033	0.9721	0.4723	12.674	0.7784
Cd	1.356	0.0159	0.8574	0.1691	1.308	0.9060
Cd-Cu	2.658	0.0066	0.9692	0.4479	10.486	0.9827
Cd-Zn	1.450	0.0045	0.9667	0.3210	9.676	0.9395
Cd-Cu-Zn	1.915	0.01502	0.9771	0.9732	188.278	0.9573
Zn	1.790	0.0243	0.9139	0.5081	5.2733	0.9597
Zn-Cu	4.697	0.0246	0.9873	1.1060	158.758	0.9366
Zn-Cd	2.515	0.0046	0.9777	0.5316	17.437	0.8435
Zn-Cd-Cu	4.339	0.0037	0.9879	0.5551	39.182	0.9502

Сорбция ионов меди и кадмия при совместном присутствии в растворе (эквимольные количества) увеличивалась в 2 раза. Сорбция ионов меди в присутствии цинка возросла в 1.6 раз, а ионов цинка в присутствии ионов меди — в 2.6 раз. Сорбция ионов цинка и кадмия при совместном присутствии увеличивалась на 30% и 10% соответственно, по

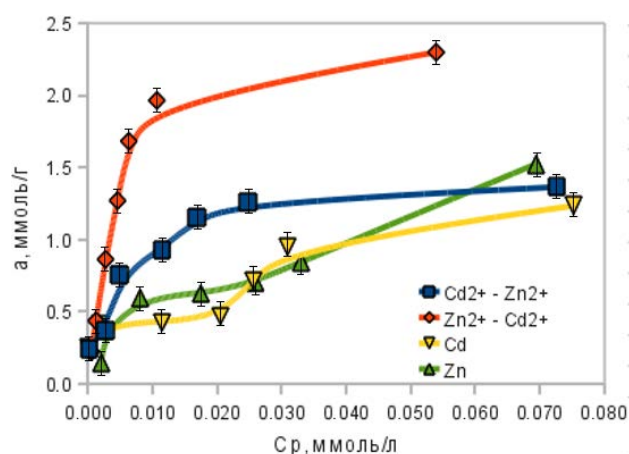


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов кадмия (Cd^{2+}), цинка (Zn^{2+}), кадмия в присутствии цинка ($Cd^{2+} - Zn^{2+}$) и цинка в присутствии кадмия ($Zn^{2+} - Cd^{2+}$)

сравнению с сорбцией этих ионов из индивидуальных растворов.

Для выяснения причин увеличения сорбции при совместном присутствии ионов металлов в растворе изучали зависимости сорбции ионов металлов из индивидуальных растворов их солей от pH. Предварительные исследования показали, что системы раствор соли металла — глина имеют pH 8.2—9.8. По логарифмической зависимости сорбции от pH определили pH полусорбции ($pH_{50\%}$) для

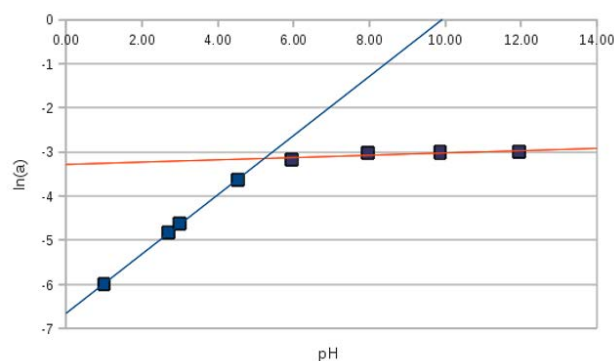


Рис. 4. Логарифмическая зависимость сорбции от pH в растворе соли кадмия

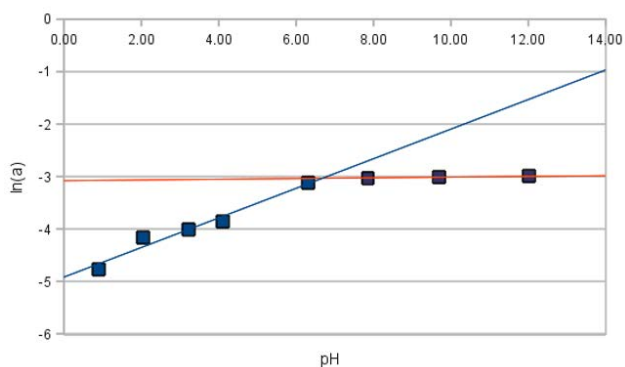


Рис. 5. Логарифмическая зависимость сорбции от pH в растворе соли меди

ионов меди, кадмия и цинка, которые совпадают с началом образования комплексов $\text{Me}(\text{OH})^+$ (рис. 4—6). Для ионов кадмия $\text{pH}_{50\%}$ равно — 4.9; меди — 6.7; цинка — 5.3.

Таким образом, в условиях получения изотерм сорбции основным лимитирующим процессом является образование гидроксокомплексов ионов металлов $\text{Me}(\text{OH})^+$ на поверхности бентонитовой глины, наряду с этим, как показывают распределительные диаграммы, при pH больше 9 начинается образование малорастворимых комплексов $\text{Me}(\text{OH})_2$, что подтверждается имеющимися литературными данными [24]. Рядом исследователей установлено, что поглощательная способность монтмориллонита по отношению к положительно заряженным гидроксокомплексам тяжелых металлов $\text{Me}(\text{OH})_x^{n-x}$ выше, чем к ионам Me^{n+} [11, 13]. Наряду с этим на поверхности глины могут образовываться внешнесферные комплексы, в том числе полядерные [25, 26], при этом происходит образование связи между лигандами поверхности и координационной водой металла. При увеличе-

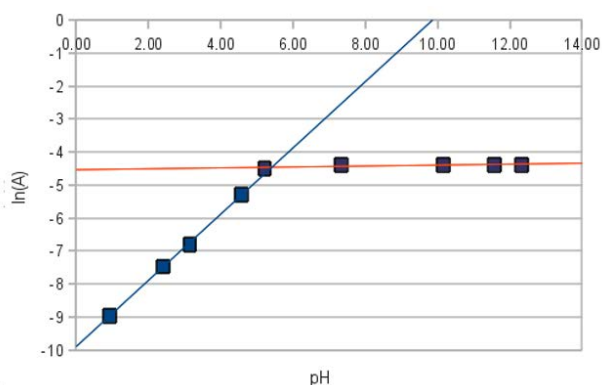


Рис. 6. Логарифмическая зависимость сорбции от pH в растворе соли цинка

нии концентрации ионов металла возможно образование более устойчивых внутрисферных комплексов с высвобождением молекул воды [26]. Таким образом, увеличение сорбции при совместном присутствии ионов металлов в растворе можно связать с образованием смешанных гидроксокомплексов металлов.

Исследование растворов включающих ионы трех металлов показало, что сорбция иона металла из индивидуального раствора ниже, чем из раствора, содержащего все три катиона в эквимольных количествах (табл. 2). Сорбция ионов цинка в присутствии ионов кадмия и меди увеличилась в 2.4 раза, сорбция меди в присутствии кадмия и цинка — в 2.1 раз, а сорбция кадмия (в присутствии меди и цинка) увеличилась на 30%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение процессы сорбции ионов меди, кадмия и цинка при индивидуальном и совместном присутствии и выявлены следующие закономерности:

1) сорбция ионов тяжелых металлов бентонитовой глиной представляет собой самопроизвольный эндотермический процесс специфической обратимой адсорбции;

2) в процессе адсорбции происходит увеличение энтропии для всех изученных систем, что может свидетельствовать о структурных изменениях сорбата и сорбента в процессе сорбции;

3) в системе глина — индивидуальный раствор соли металла наблюдается увеличение сорбции в ряду $\text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$

4) для бинарных эквимольных растворов и растворов, содержащих одновременно три иона, происходит увеличение сорбции каждого из ионов, в большей степени для солей цинка и меди. Порядок в ряду сорбции остается таким же, как для индивидуальных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Везенцев А. И., Трубицин М. А., Романцак А. А. // Горный журнал. 2004. № 1. С. 51—52.
2. Везенцев А. И., Голдовская Л. Ф., Кормош (Баранникова) Е. В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 3. С. 410—413.
3. Везенцев А. И., Голдовская Л. Ф., Воловичева Н. А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 5. С. 807—811.
4. Везенцев А. И., Королькова С. В., Воловичева Н. А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 1. С. 115—120.
5. Бадмаева С. В., Ханхасаева С. Ц. // Вода: Химия и экология. 2014. № 5 (71). С. 110—115.

6. Гаськова О. Л., Кабанник В. Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. № 4. С. 359—369.
7. Кондратьев Е. В., Комарова Л. Ф. // Экология и промышленность России. 2010. № 3. С. 54—57.
8. Рамазанов А. Ш., Есмаил Г. К. // Вестник Дагестанского государственного университета. 2014. № 1. С. 179—183.
9. Юнусов М. Ю., Кариев А. Р., Пиров Т. Т. и др. // Доклады Академии наук республики Таджикистан. 2011. Т. 54. № 2. С. 145—148.
10. Naseem, R., Tahir S. S. // Wat. Res. 2001. V. 35. № 16. P. 3982—3986.
11. Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. // Advances in Colloid and Interface Science. 2008. P. 114—131.
12. Ghorbel-Abid, Jrad A., Nahdi K., et al. // Desalination. 2009. V. 246. № 1—3. P. 595—604.
13. J. Zhu, et al. // Chemosphere. 2011. P. 484—489.
14. Wu X. L., Zhao Donglin, Yang S. T. // Desalination. 2011. V. 269. P. 84—91.
15. Костин А. В., Мосталыгина Л. В., Филистеев О. В. и др. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2009. № 12 (145). С. 37—41.
16. Бухтояров О. И., Мосталыгина Л. В., Камарев Д. Н. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 4. С. 518—524.
17. Мосталыгина Л., Елизарова С., Костин А. Бен-тонитовые глины: сорбционные процессы в природо-охраных технологиях. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, 2011. 176 с.
18. Щурова М. А., Мосталыгина Л. В., Елизарова С. Н. и др. // Инновации в науке. 2012. № 2. С. 19—24.
19. Костин А. В., Мосталыгина Л. В., Бухтояров О. И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 1. № 6. С. 949—957.
20. Костин А. В., Мосталыгина Л. В., Бирюкова Н. В. и др. // Материалы IV Международной конференции. Белгород, 2012. С. 221—226.
21. Степанова Е. А. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Н. Новгород., 2006. 135 с.
22. Маркова М. Е., Урьяш В. Ф., Степанова Е. А. и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2008. Т. 36. С. 118—124.
23. Неудачина Л. К., Петрова Ю. С., Засухин А. С. и др. // Аналитика и контроль. 2001. Т. 15. № 1. С. 87—95.
24. Charles F., et al. New York: Wiley, 1976. 489 p.
25. Jolivet J. P. Metal Oxide Chemistry and Synthesis — From Solution to Solid State / John Wiley & Sons, Ltd. 2000. 321 p.
26. Kopylovich M. N., et al. // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. P. 163—178.

Мосталыгина Лидия Витальевна — к. х. н., доцент, начальник научно-исследовательского отдела, заведующий кафедрой физической и прикладной химии, Курганский государственный университет; тел.: (912) 8320517, e-mail: mlida59@rambler.ru.

Костин Александр Вадимович — старший преподаватель кафедры физической и прикладной химии, Курганский государственный университет; тел.: (3522) 467273, e-mail: analyt@kgsu.ru

Бухтояров Олег Иванович — д. х. н., профессор, советник ректората, Курганский государственный университет; тел.: (3522) 467273, e-mail: analyt@kgsu.ru

Мосталыгин Александр Григорьевич — к. т. н., доцент, кафедра инноватики и менеджмента качества, Курганский государственный университет; тел.: (3522) 467273; e-mail: analyt@kgsu.ru

Mostalynina Lydia V. — Cand. Ssci. (Chem.), Associate Professor, Head of Research Department, Head of Physical and Applied Chemistry Subdepartment, Physical and Applied Chemistry Subdepartment, Kurgan State University; tel.: (912) 8320517, e-mail: mlida59@rambler.ru.

Kostin Alexandr V. — Senior Lecturer, Physical and Applied Chemistry Subdepartment, Kurgan State University; tel.: (3522) 467273, e-mail: analyt@kgsu.ru

Bukhtoyarov Oleg Ivanovich — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Adviser of Administration, Kurgan State University; tel.: (3522) 467273, e-mail: analyt@kgsu.ru

Mostalynin Alexandr Grigorjevis — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Innovation and Quality Management Subdepartment, Kurgan State University; (3522) 467273; e-mail: analyt@kgsu.ru

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРЫ ФИБРОКАУТОНА НА ЕГО ПРОЧНОСТЬ

©2014 Д. В. Панфилов, Ю. Б. Потапов, С. В. Каштанов, И. А. Константинов

Воронежский Государственный Архитектурно-Строительный Университет, ул. 20-летия Октября, 84,
394006 Воронеж, Россия
e-mail: kashtanov@vgasu.vrn.ru

Поступила в редакцию 05.06.2014 г.

Аннотация. В данной статье рассмотрены вопросы, связанные с определением оптимального процента армирования. Приведено описание технологии изготовления каутона, армированного различными видами фибр (стальная рубленая $L=40$ мм, $d=0.8$ мм, стальная латунированная $L=15$ мм, $d=0.3$ мм, полипропиленовая $L=12$ мм $d=12$ мкм). Представлены графики зависимости прочности материала от процента армирования, диаграммы зависимости между напряжениями и деформациями в фиброкаутоне при сжатии, а также зависимости ударной стойкости плиты от её толщины. Приведены результаты по определению процентного содержания фибрового волокна в каутоне и графики зависимости прочности каутона на сжатие от процента армирования, диаграммы зависимости между напряжениями и деформациями в фиброкаутоне при сжатии, а также зависимости ударной стойкости плиты от её толщины.

Ключевые слова: каучуковый бетон (каутон), дисперсное армирование, металлическая фибра.

ВВЕДЕНИЕ

Современная строительная индустрия и отрасли промышленности испытывают острый дефицит в современных химически стойких материалах и конструкциях. Технический прогресс строительства существенным образом зависит от уровня развития предприятий промышленности строительных материалов, от их оснащённости современной технологией, позволяющей чутко реагировать на возрастающие требования строительного производства, среди которых долговечность сооружений, изделий и материалов занимает ведущее место.

Одним из недостатков традиционных бетонов является их недостаточно высокая прочность при воздействии растягивающих, срезающих, истирающих и динамических нагрузок, а так же хрупкость разрушения. Введение в состав бетонов дисперсной арматуры значительно улучшает их деформационно-прочностные свойства, показатели долговечности и технико-экономические характеристики. Использование волокон для дисперсного армирования позволяет в ряде случаев избежать использования продольной и поперечной арматуры, а также увеличить прочность материала, повысить его предельную растяжимость и ремонтнопригодность.

В Воронежском государственном архитектурно-строительном университете разработаны бетоны, вяжущую основу которых составляют жидкие каучуки. Эти бетоны нами названы каучуковыми бетонами или сокращенно каутонами. В этих композитах в качестве связующего используют олигодиены. Как показывают исследования, границы введения жидкого каучука в композицию находятся в пределах 6...14% по массе. Следует отметить, что жидкие каучуки выпускаются ведущими отечественными и зарубежными фирмами в постоянно увеличивающихся объемах. Это делает полимеры данного вида перспективным и бездефицитным в сравнении с полимербетонами, изготовленными с применением традиционных смол.

Каутонам свойственны благоприятные деформационно-прочностные характеристики, высочайшая стойкость к агрессивным средам, хорошие электроизоляционные и демпфирующие свойства, высокая адгезия к различным видам поверхностей и т. д.

Следует выделить также повышенную трещиностойкость каутона, которая достигается дисперсным армированием. Армирование фиброволокном повышает не только порог трещиностойкости, но

и увеличивает сопротивление материала к ударным воздействиям, а это важно для предприятий с наличием постоянно действующих динамических нагрузок (фундамент под прессовое оборудование и т. д.).

В качестве армирующей добавки в каутон использовали три вида фибр: стальную рубленую (40/0.8) $l=40$ мм, $d=0.8$ мм, стальную латунированную (15/0.3) $l=15$ мм, $d=0.3$ мм и полипропиленовую (ППФ) $l=12$ мм, $d=12$ мкм, табл. 1.

Таблица 1. Виды фибрового волокна и их характеристики

Виды фибр Характеристики фибр	Стальная рубленая фибра $l=40$ мм, $d=0.8$ мм (ТУ 1231—001— 97507711—2006)	Стальная латунированная фибра $l=15$ мм, $d=0.3$ мм (ТУ 1221—001— 71968828—2005)	Полипропиленовая фибра $l=12$ мм, $d=12$ мкм (ТУ 5743—001— 33181465—2006)
Прочность на растяжение	510—850 МПа	до 2900 МПа	170—260 МПа
Удлинение до разрыва	15—25 %	3—5 %	150—250 %

Целью проделанной работы являлось создание эффективных при эксплуатации в агрессивных средах дисперсно армированных строительных композиционных материалов с использованием местных ресурсов и крупнотоннажных технологических отходов, а также изучение их физико-механических, химических и технологических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Армирующие волокна и процент их добавления в материал. В соответствии с поставленной целью решали следующие задачи:

- изучение влияние вида и количества волокон на деформационно-прочностные свойства композита, установление базового вида волокна для дисперсного армирования каутона;
- исследование влияние процента армирования на несущую способность образцов каутона;
- разработка эффективных составов дисперсно-армированного каутона;
- исследование напряженно-деформированного состояния дисперсно-армированного каутона при длительном действии нагрузки.

Выбор видов фибр производили, исходя из доступности и широты применения ее в качестве армирующей добавки в бетоны [1], рис. 1.

Для определения оптимального процента армирования были изготовлены и испытаны серии образцов с различным содержанием фибровых волокон 1, 2, 3 об. %. Компонентный состав каутона представлен в табл. 2.

Таблица 2. Компонентный состав каутона

Наименование компонентов	Содержание компонентов, мас. %
Каучук марки СКДН-Н	9
Сера техническая	4.5
Тиурам-Д	0.45
Оксид цинка	1.62
Оксид кальция	0.45
Зола-унос ТЭЦ	8
Кварцевый песок	24
Гранитный щебень	Остальное (51.98)



Рис. 1. Фибра, используемая для армирования каутона: а — стальная рубленая $l = 40$ мм, $d = 0.8$ мм; б — стальная латунированная $l = 15$ мм, $d = 0,3$ мм; в — полипропиленовая фибра $l = 12$ мм, $d = 12$ мкм.

В указанный состав добавляли фибру путем замены соответствующего объема песка.

Приготовление фиброкаутоновой смеси включало в себя: промывку и сушку заполнителя и наполнителя, подготовку компонентов отверждающей группы, дозирование составляющих. Дозирование песка и щебня производили с точностью до 5 г, а каучука — с точностью до 0.5 г.

Перемешивание составляющих осуществляли в скоростном смесителе пропеллерного типа. Полимерное связующее приготавливали путем совмещения жидкого каучука марки СКДН-Н с серой, тиурамом-Д и дисперсным минеральным наполнителем золой-унос ТЭЦ. Затем в приготовленное связующее вводили мелкий и крупный заполнитель. После этого при непрерывном перемешивании композиции добавляли в требуемом количестве армирующие волокна. Здесь следует отметить, что полипропиленовую фибру необходимо добавлять в последнюю очередь, иначе происходит комкование смеси, тогда как последовательность введения металлической фибры в смесь почти никак не влияет на конечную композицию.

Технология изготовления образцов и результаты испытаний на действие кратковременного нагружения. Технологический процесс изготовления образцов из фиброкаутоновой композиции включал: подготовку форм — образцы изготавливали в стальных формах (4 × 4 × 16 см), рабочую поверхность которых очищали от остатков материала и клеивали лавсановой пленкой, затем производили укладку фиброкаутоновой смеси и формование изделий. Отформованные образцы уплотняли на стандартной лабораторной виброплощадке в течение 100 ± 30 с. Признаком достаточного уплотнения каутоновой смеси служило выделение связующего и прекращение интенсивного образования пузырьков воздуха. После выполнения всех этих операций форму со смесью помещали в камеру сухого прогрева, где и происходило отверждение каутона при температуре 120 ± 5 °С в течение 8 ч. Разопалубливание производили после полной вулканизации и охлаждения образцов.

Вышеописанная технология полностью подходит для каутона, армированного стальными волокнами. Композиция с полипропиленовым волокном получается пластичная, но она менее удобоукладываемая. Укладку и уплотнение смеси необходимо производить вручную, чтобы избежать пористости материала, поскольку вибрирование не обеспечивает однородности композиции.

Следует отметить разность плотностей каутона, фиброкаутона, армированного стальными волокнами и полипропиленовыми, она составляет: для каутона и фиброкаутона, армированного стальными волокнами, 2000 кг/м³—2200 кг/м³, а для каутона, армированного полипропиленовыми волокнами, около 1900 кг/м³—2000 кг/м³ (при 2%-ом содержании волокна). При увеличении процента армирования полипропиленовым волокном плотность материала уменьшается.

Испытание образцов фиброкаутона в условиях кратковременного центрального нагружения проводили на гидравлическом прессе. Средняя скорость нагружения образцов составляла 60 МПа/мин. Фотографии разрушенных образцов представлены на рис. 2.



Рис. 2. Фотографии разрушенных образцов

Для определения продольных и поперечных деформаций и коэффициента Пуассона фиброкаутона при сжатии были использованы образцы размером 40 × 40 × 160 мм.

Испытания и обработку результатов проводили согласно ГОСТ 24452—80 [1]. В результате испытания были получены графики зависимости между напряжениями и деформациями фиброкаутона, а также график зависимости напряжений от процента армирования с уравнениями, адекватно описывающими результаты проведенных опытов, табл. 3.

Во время испытания образцов наблюдали за процессом их разрушения, которое происходило по зернам заполнителя и дефектам структуры каучукового связующего. Поверхность разрушения имела четко выраженную конусообразную форму,

Таблица 3. Результаты испытаний на сжатие образцов каутона и фиброкаутона

Вид волокна	Содержание волокна, μ , %	Отношение l/d	Прочность, σ , МПа	
			по факту	по регрессии
Стальная рубленая	0	40/0.8	80.31	
	1		88.26	88.96
	2		101.46	101.88
	3		96.56	95.52
Стальная латунированная	0	15/0.3	80.31	
	1		87.08	89.12
	2		94.38	92.18
	3		87.81	90.81
Полипропиленовая	0	12/0.12	80.31	
	1		76.15	77.45
	2		81.56	83.52
	3		78.69	75.21

что является характерным для бетонов и полимербетонов. Разрушения на границе полимерное связующее — заполнитель не наблюдалось, что говорит о хорошей адгезионной связи с заполнителем. Что касается фиброкаутона, то в целом процесс его разрушения такой же как и у каутона без фиброармирования, но разрушение происходит только после разрыва волокон, а это значит, что введение фибры благоприятно сказывается на деформационно-прочностных характеристиках материала. Изменение прочности испытанных образцов в зависимости от вида и количества фибры графически представлено на рис. 3.

По результатам проведенного эксперимента получены уравнения, адекватно описывающие его результаты:

1. Металлическая рубленая 40/0.8:

$$\sigma_{сж} = -8.7 \times \mu^2 + 38.6 \times \mu + 59.06;$$

2. Металлическая латунированная 15/0.3:

$$\sigma_{сж} = -9.935 \times \mu^2 + 40.105 \times \mu + 56.91;$$

3. Полипропиленовая:

$$\sigma_{сж} = -4.14 \times \mu^2 + 17.83 \times \mu + 62.46,$$

где $\sigma_{сж}$ — прочность при сжатии, МПа, μ — процент армирования, %.

Во время проведения эксперимента фиксировали изменение продольных и поперечных деформаций в образцах при разных уровнях загрузки.

С учетом ранее проведенных исследований фиброкаутона [2] и представленными выше данными испытания проводили на образцах с двухпроцентным армированием.

По результатам исследований деформационно-прочностных характеристик фиброкаутона при сжатии построен график зависимости продольных и поперечных деформаций от уровня напряжений (рис. 4, рис. 5, рис. 6).

Из анализа приведенных графических зависимостей можно сделать заключение о том, что изменения продольных и поперечных деформаций однотипны. До уровня напряжений, находящихся в пределах $(0.7 \dots 0.8) \sigma_{пр}$, эти изменения происходят практически по линейному закону, после чего линейная форма начинает искажаться, приобретая криволинейный характер.

Полученные данные позволяют проследить изменение коэффициента Пуассона в зависимости от напряжения, рис. 7.

Из анализа приведенных графических зависимостей следует, что изменения коэффициента Пуассона носят криволинейный характер с максимумом в области наибольших напряжений и минимумом в области наименьших напряжений. В связи с этим можно выделить два характерных участка на приведенных кривых:

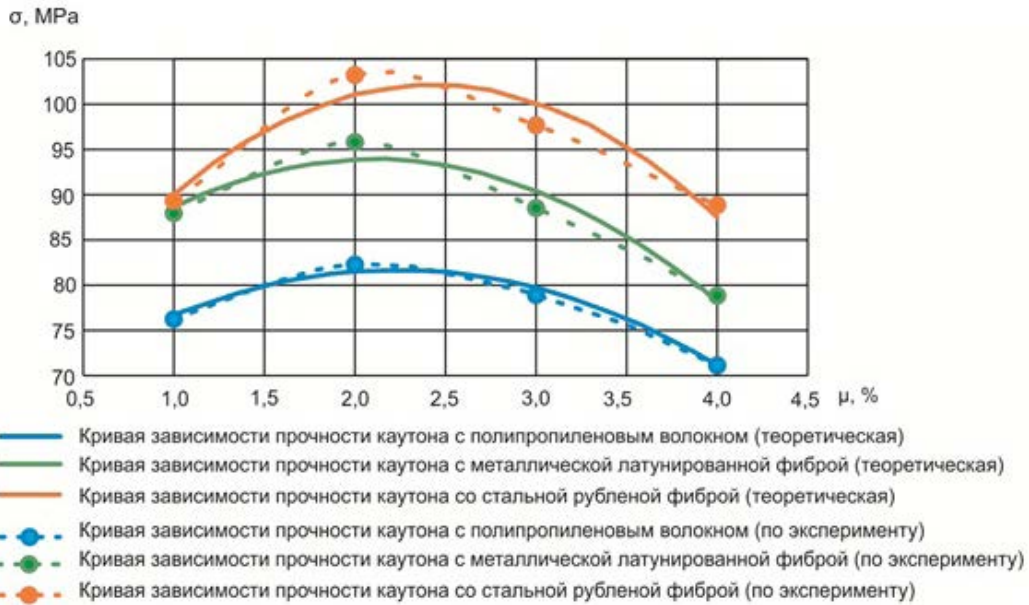


Рис. 3. Прочность фиброкаутона на сжатие в зависимости от процента дисперсного армирования

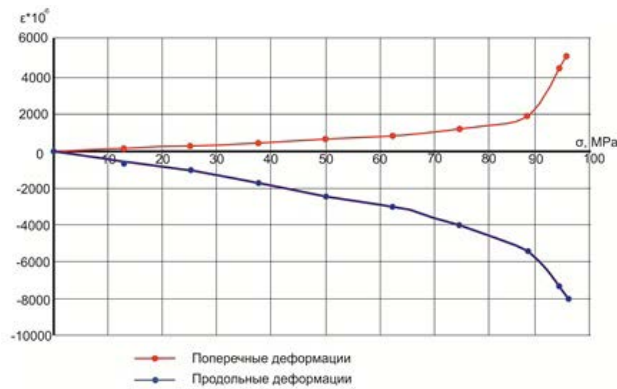


Рис. 4. Диаграммы зависимости между напряжениями и деформациями в фиброкаутоне при сжатии ($l/d=40/0.8$)

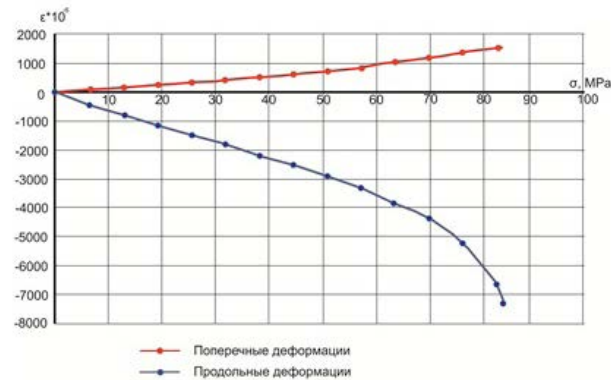


Рис. 5. Диаграммы зависимости между напряжениями и деформациями в фиброкаутоне при сжатии ($l/d=15/0.3$)

— первый участок лежит в интервале $0.75 \sigma_{np}$, на котором наблюдается незначительное увеличение коэффициента Пуассона;

— второй участок лежит в интервале больше $0.75 \sigma_{np}$, на котором наблюдается резкое увеличение коэффициента Пуассона.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что фиброкаутон по своим деформационно-прочностным показателям и трещиностойкости, определенными при действии кратковременных сжимающих нагрузок, соответствует техническим требованиям, предъявляемым к материалам, работающим в агрессивных средах. Кроме того, следует отметить, что фиброкаутон сохраняет свои конструкционные свойства вплоть до напряжений $0.85 \sigma_{np}$.

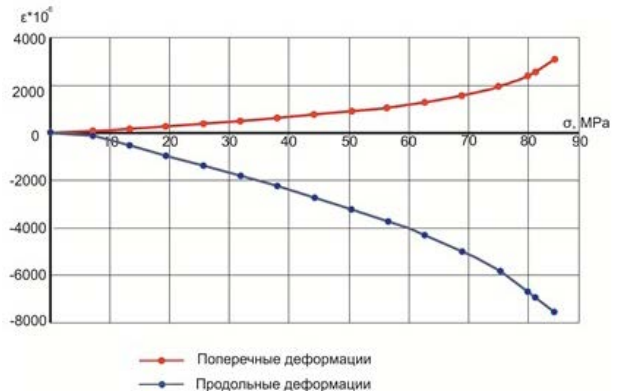


Рис. 6. Диаграммы зависимости между напряжениями и деформациями в фиброкаутоне при сжатии (полипропиленовое волокно)

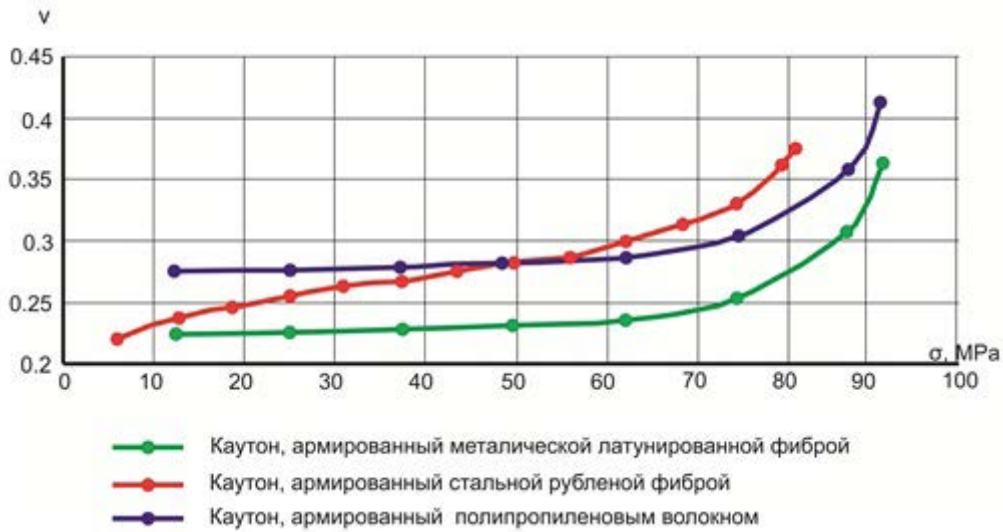


Рис. 7. Зависимости коэффициента Пуассона от напряжения

Для изучения особенностей ударной стойкости каутона дисперсно-армированного различными армирующими волокнами, было изготовлено пять серий образцов.

Серия образцов состояла из плит размером 750×500 мм ($t = 10, 15, 20, 25, 30$ мм), которые испытывали на ударную стойкость согласно ГОСТ 30353—95, рис. 8, рис. 9.

Перед испытанием поверхность опытного участка условно разделили на 6 равных частей (зон), в которых проводили испытания. В каждой зоне намечали 7—9 точек приложения ударов. Точки приложения ударов располагали на расстоянии 60—80 мм между ними и не менее 40 мм от краев участка.

По проведенным результатам были получены графики зависимости ударной стойкости от толщины плит и от используемого материала представленные на рис. 10, рис. 11.

Анализом полученных зависимостей установлено, что ударная стойкость практически не зависит от толщины плит, а зависит от вида применяемого материала. Дисперсное армирование каутона повышает порог его ударной стойкости в 1.5...5 раз, в зависимости от применяемых материалов.

Анализом полученных зависимостей установлено, что ударная стойкость практически не зависит от толщины плит, а зависит от вида применяемого материала. Дисперсное армирование каутона повышает порог его ударной стойкости в 1.5...5 раз, в зависимости от применяемых материалов.

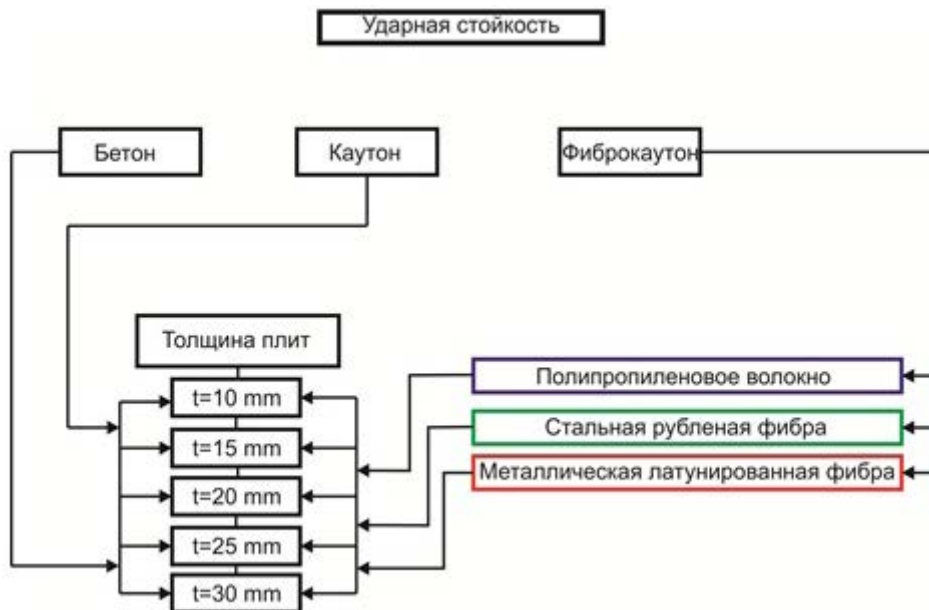


Рис. 8. План эксперимента: 1 — опытный участок; 2 — обрамляющий бортик; 3 — точки приложения ударов

ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Испытаниями установлено, что увеличение процента армирования повышает прочность каутона на сжатие. Максимальная прочность достигается только при 2%-ом армировании образца. Дальнейшее увеличение процента армирования ведет к снижению этого показателя, что объясняется комкованием смеси при $\mu > 2\%$ и снижением удобоукладываемости, обуславливающим образование дефектных областей в материале.

В ходе испытаний установлен характер разрушения образцов в зависимости от вида применяемой фибры и её процентного содержания. Армирование каутона стальными фибрами определяло хрупкое разрушение, ввиду незначительного удлинения фибры в момент разрушения образца, тогда как для

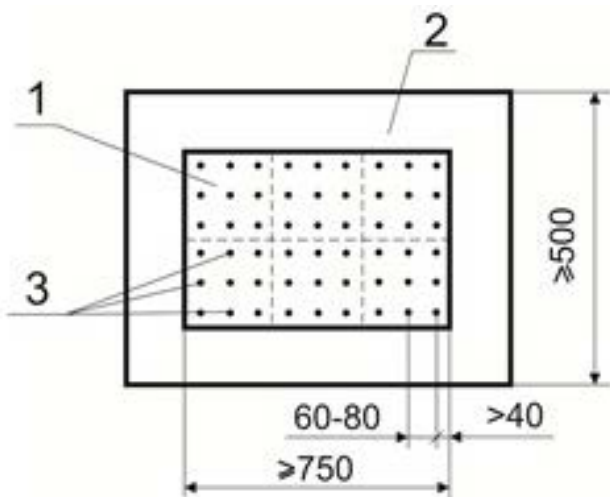


Рис. 9. Схема расположения точек ударов

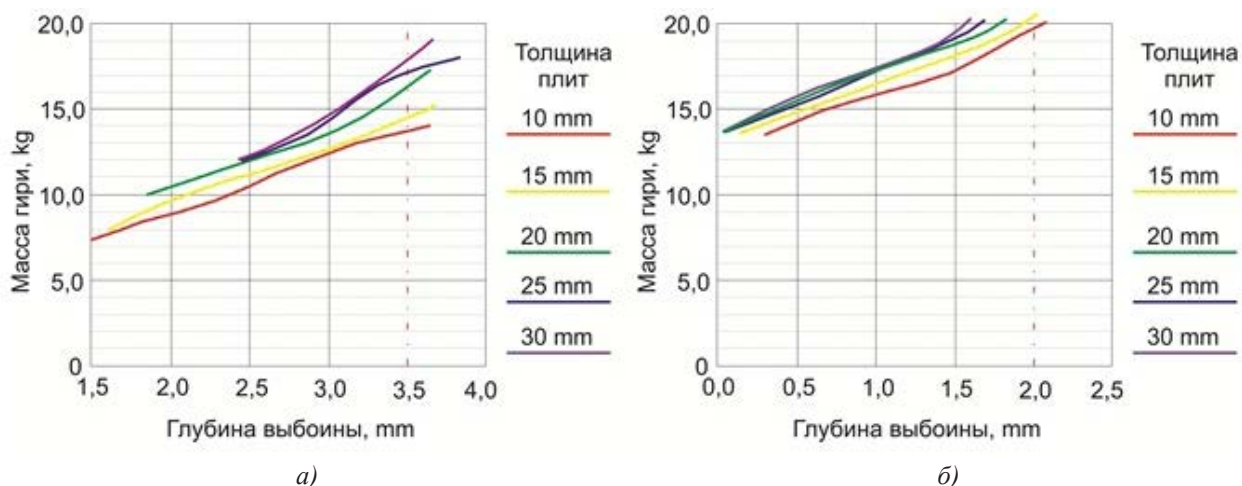


Рис. 10. Зависимость ударной стойкости плиты из каутона (а) и фиброкаутона (б) от её толщины

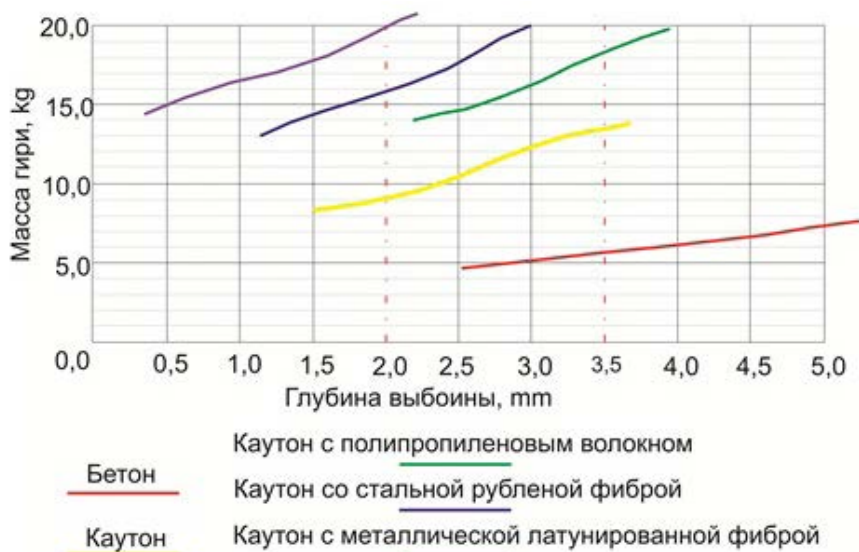


Рис. 11. Зависимость ударной стойкости плиты толщиной 10 мм от материала

каутон армированного полипропиленовым волокном было характерно пластическое разрушение.

Определена технология изготовления образцов в зависимости от вида фибры. Установлено, что очередность введения стальной фибры в смесь не влияет на конечную прочность образцов и не вызывает комкования смеси. Напротив, очередность введения полипропиленовой фибры строго определена и описана выше.

Определен оптимальный процент армирования для каждого вида фибры.

Показано, что ударная стойкость каутоновых плит практически не зависит от их толщины, а определяется видом вводимой фибры. Установлено, что введение в каутонодисперсного армирования повышает порог его ударной стойкости в 1.5...5 раз.

Доказано, что фиброкаутон по своим деформационно-прочностным показателям и трещиностойкости, определенным при действии кратковременных сжимающих нагрузок, соответствует техниче-

ским требованиям, предъявляемым к материалам, работающим в агрессивных средах. Полученные результаты получили продолжение в других работах [6, 7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 24452—80. Бетоны. Методы определения призмной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона.
2. *Панфилов Д. В.* Дисс. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2004. 206 с.
3. *Борисов Ю. М.* Дисс. ... канд. техн. наук. Воронеж, 1998. 230с.
4. *Рабинович Ф. Н.* Композиты на основе дисперсно армированных бетонов. Вопросы теории и проектирования, технология, конструкции. М.: Издательство АСВ, 2004. С. 560.
5. *Рабинович Ф. Н.* Дисперсно армированные бетоны. М.: Стройиздат, 1989. С. 176.
6. *Борисов Ю. М., Поликутин А. Э., Фан Зуй Нгуен* // Научный вестник ВГАСУ. 2010. № 2. С. 6—13.
7. *Борисов Ю. М., Поликутин А. Э., Фан Зуй Нгуен и др.* // Научный вестник ВГАСУ. 2010. № 2. С. 77—85.

Панфилов Д. В. — к. т. н., доцент, заведующий кафедрой строительных конструкций оснований и фундаментов имени профессора Ю. М. Борисова, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Потанов Ю. Б. — д. т. н., профессор кафедры строительных конструкций оснований и фундаментов имени профессора Ю. М. Борисова, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Каштанов С. В. — ассистент кафедры строительных конструкций оснований и фундаментов имени профессора Ю. М. Борисова, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: +7 (473) 2715384, e-mail: kashtanov@vgasu.vrn.ru

Константинов И. А. — инженер кафедры строительных конструкций оснований и фундаментов имени профессора Ю. М. Борисова, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Panfilov D. V. — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of Building Structures, Bases and Foundations of Professor Yu. M. Borisov, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering

Potapov Yu. B. — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Building Structures, Bases and Foundations of Professor Yu. M. Borisov, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering

Kashtanov S. V. — Assistant of the Department of Building Structures, Bases and Foundations of Professor Yu. M. Borisov, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: +7 (473) 2715384, e-mail: kashtanov@vgasu.vrn.ru

Konstantinov I. A. — Engineer of the Department of Building Structures, Bases and Foundations of Professor Yu. M. Borisov, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТИПА ЗИГЗАГ

©2014 И. В. Сысоев¹, Н. С. Переславцева², О. И. Дубровский¹

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

²Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия
e-mail: oid_06@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.06.2014 г.

Аннотация. Представлены результаты расчета электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок $(n,0)$ на интервале $n = 5—15$, выполненного методом линейаризованных присоединенных цилиндрических волн. Получены зонные структуры и плотности электронных состояний. Особое внимание уделено рассмотрению нанотрубок $(9,0)$, $(12,0)$ и $(15,0)$. Показано, что они являются полупроводниками с очень узкой щелью запрещенных энергий, что не согласуется с результатами, полученными методом сильной связи, но подтверждается экспериментом. Произведено сопоставление рассчитанных плотностей электронных состояний с экспериментальными спектрами.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электронная структура, плотность электронных состояний.

ВВЕДЕНИЕ

После открытия Ииджимой в 1991 году углеродных нанотрубок [1] они привлекли к себе огромный интерес, как исследователей, так и технологов. Это обусловлено наличием у них ряда уникальных физических свойств, потенциально открывающих широкие возможности для их применения в различного рода приборах и устройствах.

Первоначально электронная структура углеродных нанотрубок была исследована методом сильной связи [2]. Было получено, что одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) типа зигзаг $(n,0)$ с индексом хиральности n , кратным 3, обладают металлическими свойствами, а все остальные являются полупроводниками. Однако экспериментальные результаты, полученные в рамках сканирующей туннельной микроскопии [3], показали, что ОУНТ $(9,0)$, $(12,0)$ и $(15,0)$ являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0.080 эВ, 0.042 эВ и 0.029 эВ соответственно. Вскоре в [4] методом псевдопотенциала для ширин запрещенных зон этих трубок были получены следующие значения: 0.093 эВ, 0.078 эВ и 0.028 эВ, а методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [5] значение 0.16 эВ для нанотрубки $(12,0)$. Однако результаты

эксперимента [3] не получили должного внимания: продолжили выходить работы [6—8], по результатам которых эти трубки являются металлами, что противоречит экспериментальному полупроводниковому характеру, также ни в одной из работ не было сравнения теоретического спектра плотности состояний с экспериментальным. Еще одним объектом, для которого имеется несогласование результата метода сильной связи с другими методами, является трубка $(5,0)$. Вместо предсказанного в [2] полупроводникового характера, согласно расчетам [6, 9] она обладает металлическими свойствами. Таким образом, присутствует несогласованность данных о зонной структуре, полученных различными методами, и электронное строение ОУНТ типа зигзаг требует дополнительного исследования, так как знание электронного строения необходимо для рационального использования ОУНТ в микро- и наноэлектронике.

Целью данной работы является исследование электронной структуры ОУНТ типа зигзаг $(n,0)$ на интервале $n = 5—15$ методом линейаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) и сопоставление полученных результатов с экспериментом, что будет являться критерием адекватности выполненных расчетов.

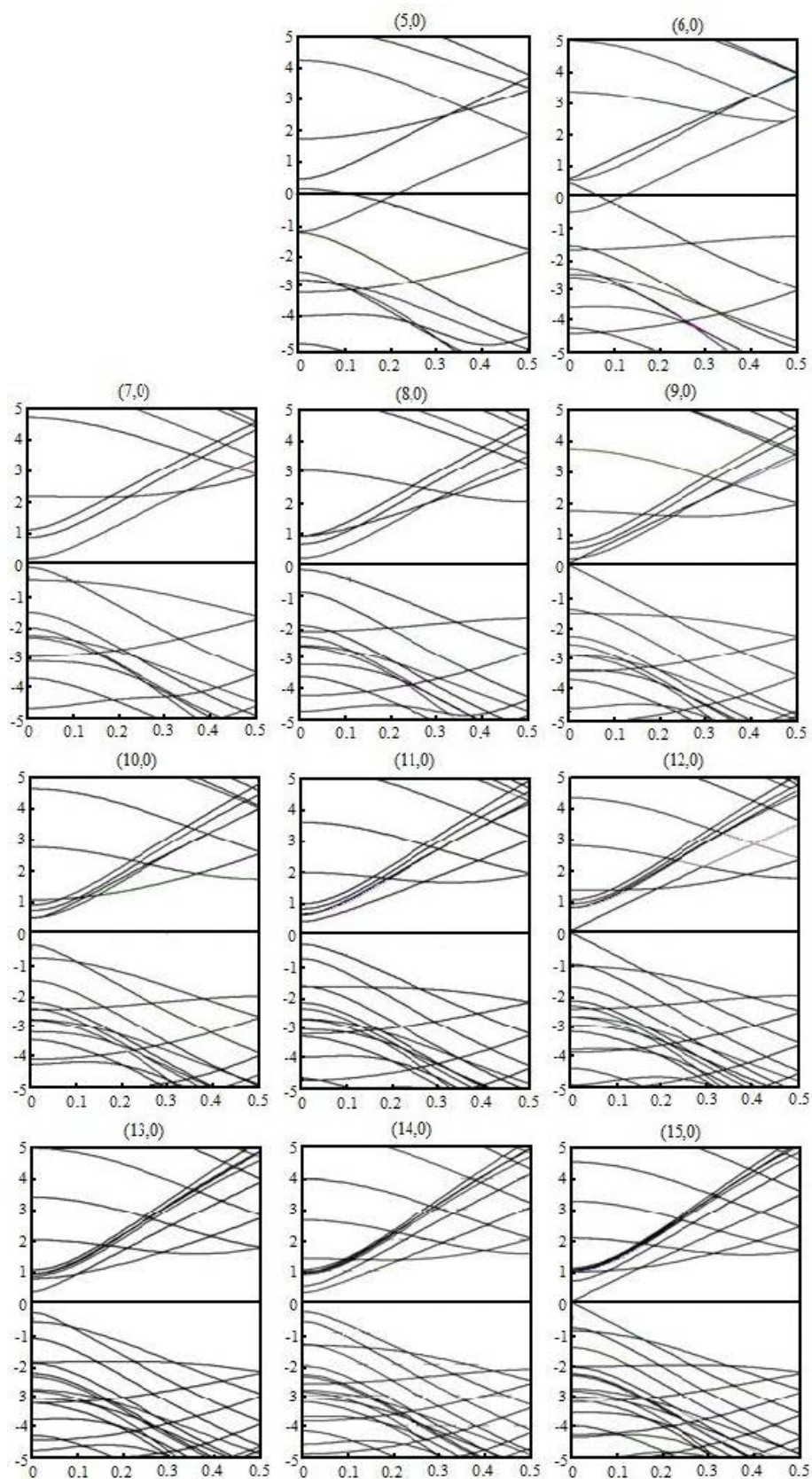


Рис. 1. Рассчитанные зонные структуры ОУНТ типа зигзаг $(n,0)$. По оси абсцисс — волновое число k в единицах $2\pi/c$ (c — период решетки вдоль трансляционного направления), по оси ординат — энергия в эВ

МЕТОД РАСЧЕТА

Все расчеты были выполнены методом ЛПЦВ, который является распространением метода линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [10] на системы, имеющие одну трансляционную ось симметрии. Классический метод ЛППВ [10] первоначально применялся для расчета электронной структуры кристаллов [11, 12]. Затем была разработана модификация этого метода для расчета электронной структуры систем, имеющих двумерную трансляционную симметрию [13], которая успешно применялась для изучения электронного строения нанопленок [14—16]. Используемый в данной работе формализм метода ЛПЦВ, являющийся модификацией метода ЛППВ [10] для систем с одномерной трансляционной симметрией, подробно описан в работе [17].

При расчете зонной структуры ОУНТ длина связи бралась, как и в графене, равной 1.42 \AA , а радиус *muffin-tin* сфер — 0.71 \AA , что соответствует сфере максимально возможного радиуса. Энергия ЛПЦВ, как и в расчете [6], ограничивалась значением $15 R_y$, что давало базис из 880 функций для трубки наименьшего диаметра (5,0) и из 2640 базисных функций — для трубки наибольшего диаметра (15,0), или в среднем 44 базисных функций на один атом элементарной ячейки для каждой нанотрубки из рассматриваемого интервала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчитанные зонные структуры всех нанотрубок показаны на рис. 1. В металлических трубках за начало отсчета энергии выбран уровень Ферми, а в полупроводниковых — середина запрещенной зоны. Только нанотрубки (5,0) и (6,0), имеющие самые маленькие диаметры, являются металлами. В них уровень Ферми пересекают две энергетические зоны. Этот результат хорошо согласуется с другими *ab initio* расчетами методом ЛППВ [6], методом присоединенных плоских волн (ППВ) [18] методом псевдопотенциала [9], методом *zone-folding method* (ZFM) [19] и противоречит расчетам, выполненным методом сильной связи [2, 7] для трубки (5,0) и [20] для трубки (6,0), согласно которым они являются полупроводниками.

Что касается оставшихся нанотрубок с индексом хиральности n , не кратным 3, — (7,0), (8,0), (10,0), (11,0), (13,0), (14,0), все они, согласно нашему расчету, являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны, меньшей 1 эВ. Точные значения ширины запрещенной зоны

приведены в табл. 1. Все эти трубки имеют в целом схожую зонную структуру с параболическими зонами, число которых возрастает с ростом индекса хиральности n и соответствующим ему увеличением числа атомов в элементарной ячейке. Для этих трубок наблюдается согласие наших результатов, как с результатами метода сильной связи [2, 7, 20], так и с расчетами методом псевдопотенциала [21, 22], *ab initio* методом ЛППВ [23] и методом ППВ [18]. Единственный доступный эксперимент — работа [24], где в рамках сканирующей туннельной микроскопии получена полная плотность электронных состояний для трубки (10,0). На рис. 2 представлено сопоставление спектра, рассчитанного в данной работе, с экспериментальным. Сравнение показывает удовлетворительное согласие: теоретический спектр имеет практически все особенности, характерные для экспериментального.

Нанотрубки (9,0), (12,0), (15,0), имеющие индекс хиральности n , кратный 3, являются основным объектом исследования данной работы. Все три трубки, согласно нашему расчету, являются прямозонными полупроводниками с очень узкой щелью запрещенных энергий. Рассчитанные и экспериментальные [3] значения ширины запрещенной зоны приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, ширина запрещенной зоны уменьшается с ростом индекса хиральности n и соответствующим ему

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные [3] значения ширины запрещенной зоны (эВ) ОУНТ типа зигзаг ($n,0$)

n	Расчет	Эксперимент
5	нет	
6	нет	
7	0.271	
8	0.361	
9	0.101	0.080
10	0.843	
11	0.718	
12	0.082	0.042
13	0.660	
14	0.602	
15	0.025	0.029

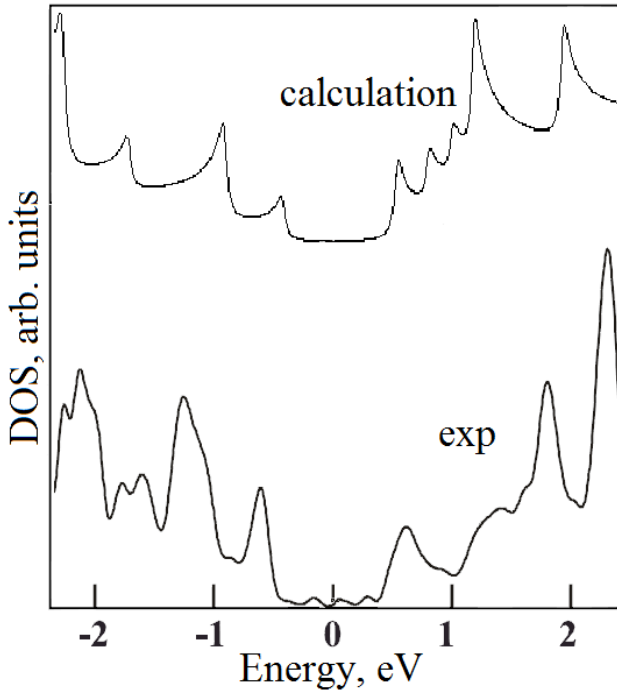


Рис. 2. Рассчитанная плотность электронных состояний нанотрубки (10,0) и экспериментальный спектр [24]

увеличением диаметра трубки. На рис. 3—5 представлено сравнение рассчитанных полных плотностей электронных состояний с экспериментальным спектром [3]. Во всех случаях наблюдается хорошее согласование теории с экспериментом. Все плотности состояний обладают квазисимметрией относительно уровня Ферми. Плотность состояний почти постоянна на отрезках от -1 эВ до 1 эВ для трубок (9,0) и (12,0) и от -0.7 эВ до 0.7 эВ для трубки (15,0), а с дальнейшим ростом модуля энергии наблюдаются пики.

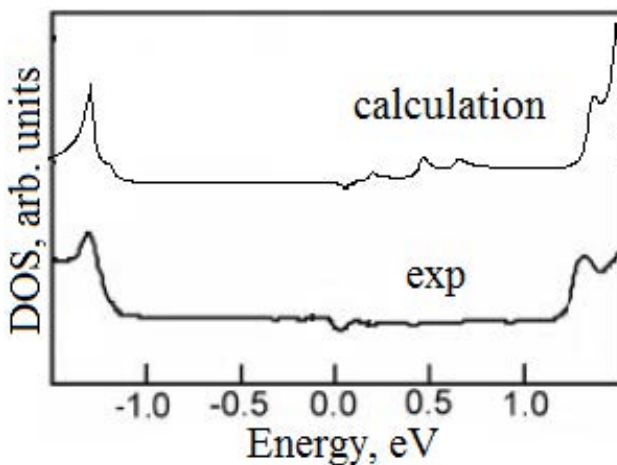


Рис. 3. Рассчитанная плотность электронных состояний нанотрубки (9,0) и экспериментальный спектр [3]

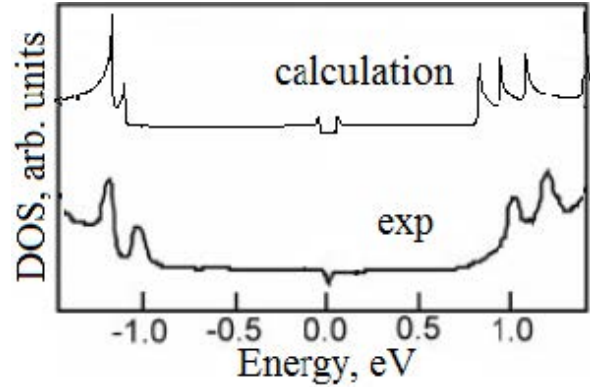


Рис. 4. Рассчитанная плотность электронных состояний нанотрубки (12,0) и экспериментальный спектр [3]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, расчет методом ЛПЦВ показал, что на интервале $n = 5—15$ среди ОУНТ типа зигзаг $(n,0)$ лишь две трубки — (5,0) и (6,0) — обладают металлическими свойствами. Все остальные являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны, меньшей 1 эВ. Среди них выделяются трубки с индексом хиральности n , кратным 3: (9,0), (12,0) и (15,0). Все они, в противоположность существовавшему ранее положению об их металлических свойствах, являются полупроводниками, правда, щель запрещенных энергий очень узка — меньше 0.1 эВ. По этой причине зависимость ширины запрещенной зоны от диаметра нанотрубки в рассмотренном интервале имеет осциллирующий характер, как это ранее отмечалось в [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13–02–97510 р_центр_а).

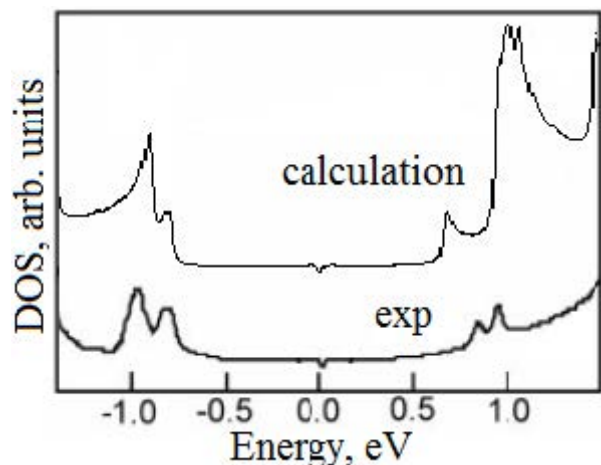


Рис. 5. Рассчитанная плотность электронных состояний нанотрубки (15,0) и экспериментальный спектр [3]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
2. *Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S.* Physical properties of carbon nanotubes. London: Imperial College Press, 1998. P. 259.
3. *Ouyang M., Huang J., Cheung C., et al.* // Science. 2001. V. 292. P. 702.
4. *Gülseren O., Yildirim T., Ciraci S.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 153405.
5. *But'ko V.G., Gusev A. A., Shevtsova T. N., et al.* // Low Temperature Physics. 2009. V. 35. P. 883.
6. *Bertoni G., Calmels L.* // Micron. 2006. V. 37. P. 486.
7. *Nizam R., Mahdi S., Rizvi A., et al.* // IJST Journal. 2011. V. 1 № 1. P. 153.
8. *Бормонтов Е. Н., Ганин А. А., Битюцкая Л. А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 137.
9. *Blase X., Benedict L. X., Shirley E. L., et al.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 1878.
10. *Koelling D. D., Arman G. O.* // J. Phys. F. 1975. V. 5. P. 2041.
11. *Shabanova I. N., Kurganskii S. I., Kukuev V. I., et al.* // J. Electron Spectroscopy and Rel. Phen. 1995. V. 76. P. 715.
12. *Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S., Levitskaya E. V., et al.* // Physica Status Solidi (b). 2002. V. 233. № 2. P. 306.
13. *Krakauer H., Posternak M., Freeman A. J.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 4. P. 1706.
14. *Переславцева Н. С., Курганский С. И.* // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 11. С. 2075.
15. *Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S.* // Physica Status Solidi (b). 2000. V. 218. № 2. P. 431.
16. *Курганский С. И., Переславцева Н. С.* // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 8. С. 1499.
17. *Чертков А. В., Переславцева Н. С., Дубровский О. И. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 3. С. 342.
18. *Zólyomi V., Kürti J.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70 P. 085403.
19. *Iyakutti K., Bodapati A., Peng X., et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 035413.
20. *Cao J., Yan X., Ding J., et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 271.
21. *Reich S., Thomsen C.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 155411.
22. *Sun G., Kurl'ti J., Kertesz M., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107 P. 6924.
23. *Moradian R., Behzad S., Azadi S.* // Physica E. 2008. V. 40. P. 3055.
24. *Odom T. W., Huang J. — L., Kim P., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 2794.

Сысоев Илья Владимирович — студент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета; e-mail: sysafiction@yandex.ru

Переславцева Наталья Сергеевна — к. ф.-м. н., доцент кафедры теоретической и прикладной механики Воронежского государственного технического университета; e-mail: nsper@yandex.ru

Дубровский Олег Игоревич — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208363, e-mail: oid_06@inbox.ru

Sysoev Il'ya V. — student, Solid State and Nanostructures Department, Voronezh State University; e-mail: sysafiction@yandex.ru

Pereslavl'tseva Natalia S. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Voronezh State Technical University; e-mail: nsper@yandex.ru

Dubrovskii Oleg I. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Solid State and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: oid_06@inbox.ru

ПЕРЕСТРОЙКА И АКТИВАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И C_{70} В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2014 А. В. Тучин

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: a.tuchin@bk.ru

Поступила в редакцию 09.07.2014 г.

Аннотация. Представлены результаты расчетов методом теории функционала плотности смещения частот всех 174 и 204 мод фуллера C_{60} и C_{70} в интервале напряженностей электрических полей от 0 до 0.5 В/Å. Установлено полевое красное смещение, расщепление и активация колебательных мод в ИК- и Рамановском спектрах. Обнаружено, что перекрытие и взаимодействие близко расположенных мод разной симметрии может приводить к их смещению в коротковолновую область спектра молекул.

Ключевые слова: фуллерен, ИК-спектр, Рамановский спектр, электрическое поле, метод теории функционала плотности, активация колебательной моды.

ВВЕДЕНИЕ

Активные исследования систем полимер/фуллерен определяются достигнутыми успехами в органической электронике [1—5]. Сильные акцепторные свойства фуллера C_{60} и почти сферическая структура позволяют формировать объемный гетеропереход в полимерах, что используется для создания солнечных преобразователей [4, 5]. При этом происходят структурные изменения и перераспределение электронной плотности между донором и акцептором. Изменение локального электрического окружения находит отражение в интенсивности и положении колебательных мод ИК-спектра молекул и наночастиц [6—8]. Gearba *et al.* в работе [5] на основе вибрационного эффекта Штарка экспериментально определил, что локальные электрические поля в смеси поли-3-гесилтиофен (РЗНТ): метиловый эфир фенил- C_{61} -масляной кислоты (РСВМ) достигают напряженности $E \sim 0.2$ В/нм. Локальные электрические поля играют важную роль при агрегации и самоорганизации наночастиц и углеродных наноматериалов в частности [9—11]. Lin *et al.* показал повышение эффективности преобразования солнечного элемента на основе РЗНТ: РСВМ за счет самоорганизации и фазового разделения под действием приложенного постоянного электрического поля [12]. Liu *et al.* предложил использовать полевое управление ориентацией фуллера C_{60} для создания ячеек памяти [13]. Напряженность поля, при

которой экспериментально зафиксирован управляемый поворот молекулы, составила 1.25—2.00 В/Å. Сильные электрические поля приводят к качественным изменениям электронной структуры и перестройке колебательного спектра фуллера. К сожалению, в литературе приводятся данные о смещении частот ИК-спектра функциональных групп и небольших молекул (ацетон, монооксид углерода, глицин и т. д.) [7—8]. Вибрационный эффект Штарка в фуллерах изучен недостаточно.

Известно, что в изолированном фуллере C_{60} все 60 атомов углерода эквиваленты [14, 15]. Высокая симметрия усеченного икосаэдра I_h накладывает жесткие ограничения на форму колебаний молекулы [15—18]. Неприводимым представлениям $2 (A_g)$, $1 (A_u)$, $4 (T_{1g})$, $5 (T_{1u})$, $4 (T_{2g})$, $5 (T_{2u})$, $6 (G_g)$, $6 (G_u)$, $8 (H_g)$ и $7 (H_u)$ соответствуют 174 колебательные моды [15, 19]. Размерности неприводимых представлений А, Т, G и H равны 1, 3, 4 и 5 соответственно. Индексами g и u обозначаются четные и нечетные моды. Высокая симметрия накладывает ограничения на число активных мод в ИК-спектре. В изолированной молекуле активными являются четыре T_{1u} моды [17]. Внешнее электрическое поле понижает симметрию фуллера C_{60} и может приводить к активации «замороженных» мод [19, 20]. Известен эффект смешивания близко расположенных мод при небольшом внешнем возмущении, поэтому анализ колебательного спектра

фуллерена C_{60} в электрическом поле необходимо проводить с учетом всех 174 мод [15].

Целью работы является теоретическое исследование методом теории функционала плотности перестройки колебательного спектра и активации мод изолированного фуллерена C_{60} и его ближайшего гомолога C_{70} в интервале электрических полей от 0 до 0.5 В/Å.

МЕТОД РАСЧЕТА

Моделирование электронной структуры и ИК-спектров фуллерена C_{60} и C_{70} (рис. 1) проводилось методом теории функционала плотности (*density functional theory* — DFT) [21, 22] в программном комплексе Gaussian09 [23] в Супервычислительном центре Воронежского государственного университета. В работе используется обменно-корреляционный функционал B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr) [24] и валентно-расщепленный базис 6—31G. На

первом этапе оптимизировалась геометрия молекул, затем рассчитывался колебательный спектр. Частоты корректировались масштабирующим множителем 0.9613 на основе рекомендаций разработчиков программного пакета [25]. Соотнесение мод фуллерена C_{60} по симметрии проводилось в соответствии с работой [15], где проведен наиболее полный анализ колебательного спектра на основе результатов ИК-спектроскопии, неупругого рассеяния нейтронов, флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов высокого разрешения.

В электрическом поле под действием поперечных сил углеродный скелет фуллеренов деформируется [20, 26—28]. Поэтому оптимизация геометрии молекулы в электрическом поле проводилась без сохранения симметрии. Исследуемый интервал напряженностей поля, направленного параллельно оси пятого порядка, составляет $E=0—0.5$ В/Å. Для характеристики колебательного спектра возбужденного фуллерена C_{60} и C_{70} введем следующие обозначения: $\bar{\nu}$ — среднее арифметическое частот колебаний одинаковой симметрии, $\Delta=\bar{\nu}-\nu$ — полевое смещение частоты относительно невозбужденного состояния молекулы, σ — ширина полосы колебаний одинаковой симметрии.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

В табл. 1 представлен колебательный спектр невозбужденного фуллерена C_{60} в сравнении с экспериментальными данными [15] и теоретическими расчетами методами DFT [16, 18] и Хартри-Фока [17]. Относительная погрешность рассчитанных частот относительно работы [15] не превышает 4% за исключением T_{3u} (2) и T_{3g} (3), превосходя по точности расчеты [16], [17], за исключением A_g (1), T_{1u} (1), G_u (3), T_{3g} (3), G_g (5) и T_{3g} (4) мод. Наиболее близкими к экспериментальным значениям являются частоты определенные в [18], что обусловлено выбором более широкого базиса 6—311*G в сравнении с использованным в настоящей работе.

В частотном диапазоне 200—400 cm^{-1} расположено три моды: активная в Рамановском спектре H_g (1) и две «замороженные» T_{3u} (1) и G_u (1). Две активные в ИК-спектре моды T_{1u} (1), T_{1u} (2), две активные в Рамановском спектре H_g (2), A_g (1) и семь неактивных мод заполняют интервал частот 400—700 cm^{-1} . Девять мод занимают частотный диапазон 700—800 cm^{-1} . Две из них H_g (3) и H_g (4) активны в Рамановском спектре. Моды T_{1g} (2), T_{3u} (3), G_u (4) и A_u неактивны и расположены в интер-

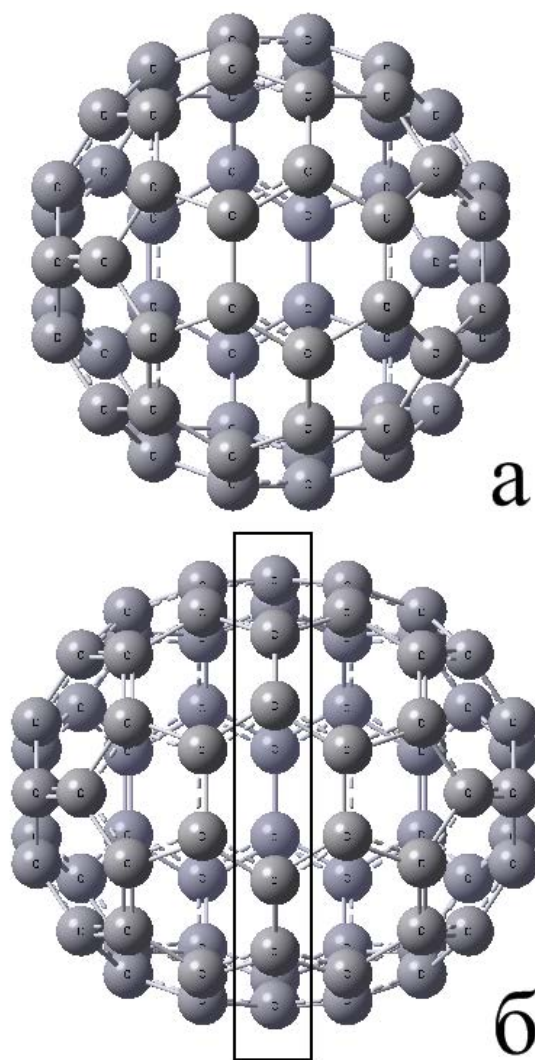


Рис. 1. Структура фуллерена C_{60} (а) и C_{70} (б)

вале 800—1000 см⁻¹. С 1000 по 1300 см⁻¹ присутствует 7 мод. Среди них активная в ИК-спектре T_{1u}(4) (3), активные в Рамановском H_g(5) и H_g(6). Послед-

няя активная в ИК-спектре T_{1u}(4) мода и три в Рамановском спектре H_g(7), A_g(2) и H_g(8) занимают частотный диапазон 1300—1600 см⁻¹.

Таблица 1. Колебательный спектр основного состояния фуллера C₆₀. В скобках приведена относительная погрешность относительно частот, представленных в работе [15]. Активные в Рамановском и ИК-спектрах моды помечены метками Рам и ИК

Тип симметрии	Активность	ν , см ⁻¹ (эксп. [15])	ν , см ⁻¹ (метод DFT [16])	ν , см ⁻¹ (метод Хартри-Фокка [17])	ν , см ⁻¹ (метод DFT [18])	ν , см ⁻¹ (настоящая работа)
1	2	3	4	5	6	7
H _g (1)	Рам	272	259 (-4.8%)	268 (-1.5%)	264 (-2.9%)	261 (-4.0%)
T _{3u} (1)	-	342	337 (-1.5%)	342 (0.0%)	341 (-0.3%)	339 (-0.9%)
G _u (1)	-	353	349 (-1.1%)	355 (0.6%)	354 (0.3%)	351 (-0.6%)
H _u (1)	-	403	399 (-1.0%)	413 (2.5%)	403 (0.0%)	401 (-0.5%)
H _g (2)	Рам	433	425 (-1.8%)	432 (-0.2%)	430 (-0.7%)	431 (-0.5%)
G _g (1)	-	485	480 (-1.0%)	481 (-0.8%)	485 (0.0%)	480 (-1.0%)
A _g (1)	Рам	496	495 (-0.2%)	470 (0.8%)	496 (0.0%)	477 (-3.8%)
T _{1u} (1)	ИК	526	527 (0.2%)	522 (-0.8%)	525 (-0.2%)	532 (1.1%)
H _u (2)	-	534	530 (-0.7%)	533 (-0.1%)	533 (-0.2%)	533 (-0.2%)
T _{3g} (1)	-	553	548 (-0.9%)	578 (4.5%)	552 (-0.2%)	559 (1.1%)
G _g (2)	-	567	566 (-0.2%)	587 (3.5%)	567 (0.0%)	570 (0.5%)
T _{1g} (1)	-	568	564 (-0.7%)	562 (-1.1%)	560 (-1.4%)	571 (0.5%)
T _{1u} (2)	ИК	575	586 (1.9%)	557 (-3.1%)	578 (0.5%)	564 (-1.9%)
H _u (3)	-	668	662 (-0.9%)	684 (2.4%)	665 (-0.4%)	669 (0.1%)
H _g (3)	Рам	709	711 (0.3%)	692 (-2.4%)	709 (0.0%)	708 (-0.1%)
G _g (3)	-	736	762 (3.5%)	715 (-2.9%)	751 (2.0%)	745 (1.2%)
H _u (4)	-	743	741 (-0.3%)	721 (-3.0%)	738 (-0.4%)	733 (-1.3%)
T _{3u} (2)	-	753	716 (-4.9%)	695 (-7.7%)	706 (-6.2%)	712 (-5.4%)
T _{3g} (2)	-	756	767 (1.5%)	637 (-15.7%)	713 (-5.7%)	736 (-2.6%)
G _u (2)	-	764	748 (-2.1%)	670 (-12.3%)	741 (-3.0%)	746 (-2.3%)
H _g (4)	Рам	772	783 (1.4%)	752 (-2.6%)	773 (0.1%)	756 (-2.1%)
G _u (3)	-	776	782 (0.8%)	780 (0.5%)	756 (-1.3%)	757 (-2.4%)
T _{3g} (3)	-	796	794 (-0.3%)	823 (3.4%)	796 (0.0%)	736 (-7.5%)
T _{1g} (2)	-	831	823 (-1.0%)	853 (2.6%)	825 (-0.7%)	825 (-0.7%)

1	2	3	4	5	6	7
$G_u(4)$	-	961	975 (1.5%)	936 (-2.6%)	972 (1.1%)	947 (-1.4%)
$T_{3u}(3)$	-	973	993 (2.1%)	903 (-7.2%)	963 (-1.0%)	945 (-2.9%)
A_u	-	984	943 (-4.2%)	1010 (2.6%)	956 (-2.8%)	953 (-3.2%)
$G_g(4)$	-	1079	1118 (3.6%)	994 (-7.9%)	1078 (-0.1%)	1056 (-2.1%)
$H_g(5)$	Рам	1099	1120 (1.9%)	1075 (-2.2%)	1101 (0.2%)	1085 (-1.3%)
$T_{1u}(3)$	ИК	1182	1218 (3.0%)	1130 (-4.4%)	1182 (0.0%)	1161 (-1.8%)
$T_{3u}(4)$	-	1205	1228 (1.9%)	1102 (-8.5%)	1166 (-3.2%)	1154 (-4.2%)
$H_u(5)$	-	1223	1231 (0.7%)	1199 (-2.0%)	1251 (2.3%)	1198 (-2.0%)
$H_g(6)$	Рам	1252	1281 (2.3%)	1204 (-3.8%)	1251 (-0.1%)	1224 (-2.2%)
$T_{1g}(3)$	-	1289	1296 (0.5%)	1244 (-3.5%)	1260 (-2.2%)	1252 (-2.9%)
$G_u(5)$	-	1309	1334 (1.9%)	1276 (-2.5%)	1307 (-0.2%)	1286 (-1.8%)
$G_g(5)$	-	1310	1322 (0.9%)	1294 (-1.2%)	1315 (0.4%)	1290 (-1.5%)
$H_u(6)$	-	1344	1363 (1.4%)	1313 (-2.3%)	1341 (-0.2%)	1318 (-1.9%)
$T_{3g}(4)$	-	1345	1363 (1.3%)	1319 (-1.9%)	1345 (0.0%)	1317 (-2.1%)
$G_u(6)$	-	1422	1452 (2.1%)	1419 (-0.2%)	1428 (0.4%)	1414 (-0.6%)
$H_g(7)$	Рам	1425	1450 (1.8%)	1405 (-1.4%)	1426 (0.1%)	1411 (-1.0%)
$T_{1u}(4)$	ИК	1429	1462 (2.3%)	1410 (-1.3%)	1433 (0.3%)	1423 (-0.4%)
$A_g(2)$	Рам	1470	1504 (2.3%)	1457 (-0.9%)	1468 (-0.1%)	1466 (-0.3%)
$G_g(6)$	-	1482	1512 (2.0%)	1514 (2.2%)	1497 (-1.0%)	1487 (0.3%)
$T_{3u}(5)$	-	1525	1535 (0.7%)	1553 (1.8%)	1540 (1.0%)	1520 (-0.3%)
$H_u(7)$	-	1567	1569 (0.1%)	1600 (2.1%)	1566 (-0.1%)	1555 (-0.7%)
$H_g(8)$	Рам	1575	1578 (0.2%)	1610 (2.2%)	1576 (0.1%)	1565 (-0.6%)

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Понижение симметрии и возбуждение электрическим полем электронной системы фуллерена C_{60} приводят к расщеплению мод и сдвигу частот колебаний [19]. В табл. 2 представлены результаты расчета смещений частот и ширин полос колебательных мод фуллерена C_{60} в интервале электрических полей $E=0-0.5$ В/Å.

При напряженности поля $E=0.1$ В/Å усредненный по всем модам сдвиг частот составляет

$\bar{\Delta} = -0.2_{-0.8}^{+0.8}$ см⁻¹. Ширины полос колебаний находятся в интервале $\sigma=0-3.8$ см⁻¹. Происходит заметное смещение $G_g(4)$, $T_{3u}(4)$, $H_g(6)$, $G_u(5)$, $T_{3g}(4)$, $H_g(7)$ и $H_u(7)$ мод в длинноволновую область $\Delta \leq -0.5$ см⁻¹ и $G_u(2)$ моды в коротковолновую $\Delta = 0.6$ см⁻¹. Поле напряженностью $E=0.2$ В/Å приводит к сдвигу $\bar{\Delta} = -0.4_{-1.3}^{+1.9}$ см⁻¹, интервал ширин полос $\sigma=0-3.8$ см⁻¹ сохраняется. Моды $H_u(4)$, $T_{3g}(4)$, $H_g(7)$, $H_u(7)$ смещены в длинноволновую область более чем на 1 см⁻¹. Активные в Рамановском спектре $A_g(1)$, $A_g(2)$ и три из пяти H_g

(8) колебаний активируются в ИК-спектре. Пересечение и взаимодействие двух мод u-симметрии, а именно, активной T_{1u} (1) и «замороженной» H_u (2) активирует последнюю в ИК-спектре (рис. 2). G_u (3), T_{1u} (4) и H_u (7) моды активны в Рамановском спектре.

Таблица 2. ИК-спектр фуллерена C₆₀ в электрическом поле напряженностью E = 0—0.5 В/Å. σ — ширина полосы, Δ — смещение средней арифметической частоты относительно невозбужденного состояния молекулы

Тип симметрии	ν , см ⁻¹ (E=0)	Δ , см ⁻¹ (E = 0.1 В/Å)	σ , см ⁻¹ (E = 0.1 В/Å)	Δ , см ⁻¹ (E = 0.2 В/Å)	σ , см ⁻¹ (E = 0.2 В/Å)	Δ , см ⁻¹ (E = 0.3 В/Å)	σ , см ⁻¹ (E = 0.3 В/Å)	Δ , см ⁻¹ (E = 0.4 В/Å)	σ , см ⁻¹ (E = 0.4 В/Å)	Δ , см ⁻¹ (E = 0.5 В/Å)	σ , см ⁻¹ (E = 0.5 В/Å)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H _g (1)	260.9	-0.1	0.7	-0.1	0.7	-0.1	0.7	-0.2	0.8	-0.3	0.9
T _{3u} (1)	339.1	0	1.3	0	1.3	0	1.4	0	1.5	-0.1	1.5
G _u (1)	350.8	0	1.9	-0.1	1.9	-0.2	1.9	-0.3	1.9	-0.4	1.9
H _u (1)	401.4	0	0.3	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.4	-0.4	0.5
H _g (2)	430.8	0	1.8	-0.1	1.8	-0.2	1.8	-0.4	2.1	-0.6	1.9
A _g (1)	476.9	-0.1	0	-0.2	0	-0.3	0	-0.4	0	-0.6	0
G _g (1)	479.7	0	1.2	-0.1	1.2	-0.2	1.3	-0.4	1.4	-0.7	1.6
T _{1u} (1)	532.1	0	3.8	-0.1	3.8	-0.3	3.8	-0.6	3.8	-1.0	4.0
H _u (2)	532.7	0	2.0	-0.2	2.0	-0.4	2.0	-0.7	2.0	-1.0	2.3
T _{3g} (1)	559.2	0	0.3	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.4	0.3
T _{1u} (2)	563.8	-0.2	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.5	-0.5	0.5	-0.7	0.6
G _g (2)	569.9	0	1.6	0	1.6	-0.1	1.7	-0.3	1.9	-0.5	2.1
T _{1g} (1)	571.2	-0.1	0.7	-0.1	0.7	-0.2	0.7	-0.3	0.6	-0.5	0.5
H _u (3)	669.3	-0.1	0.6	-0.1	0.6	-0.2	0.6	-0.4	0.6	-0.6	0.6
H _g (3)	708.2	-0.1	2.3	-0.5	2.5	-1.0	2.9	-1.8	3.4	-2.8	4.1
T _{3u} (2)	712.4	0	1.6	-0.1	1.5	-0.1	1.4	-0.3	1.4	-0.5	1.6
H _u (4)	733.1	-0.4	1.8	-1.4	1.5	-3.0	3.4	-5.1	5.7	-7.6	8.3
T _{3g} (2)	735.9	-0.1	2.1	-0.3	3.2	-0.4	4.6	-0.4	5.9	-0.5	7.1
G _g (3)	745.0	-0.4	1.4	-0.9	1.8	-1.5	2.6	-2.1	3.1	-2.7	3.6
G _u (2)	746.3	0.6	1.0	1.5	1.4	2.4	1.9	3.2	2.2	3.8	2.3
G _u (3)	757.0	-0.1	0.9	-0.3	1.3	-0.5	2.2	-0.7	3.2	-0.9	4.2
H _g (4)	757.5	-0.2	0.9	-0.1	1.8	0.1	2.4	0.3	2.8	0.4	3.3
T _{3g} (3)	796.1	-0.1	0.3	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.4	-0.4	0.4
T _{1g} (2)	824.8	-0.1	0.4	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.4	0.4	-0.6	0.4
T _{3u} (3)	945.4	-0.4	0.4	-0.3	0.4	-0.4	0.4	-0.4	0.3	-0.7	0.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
G _u (4)	946.8	-0.3	0.6	-0.4	0.6	-0.6	0.6	-0.8	0.6	-1.0	0.7
A _u	952.9	0	0	-0.1	0	-0.2	0	-0.4	0	-0.6	0
G _g (4)	1056.0	-0.5	0.5	-0.4	0.6	-0.5	1.0	-0.5	1.5	-0.6	1.7
H _g (5)	1085.2	-0.3	0.9	-0.4	1.0	-0.6	1.1	-0.8	1.2	-1.2	1.1
T _{3u} (4)	1154.4	-0.5	0.8	-0.4	0.7	-0.4	0.6	-0.4	0.8	-0.5	1.3
T _{1u} (3)	1161.2	-0.4	0.8	-0.5	0.8	-0.7	0.8	-0.9	0.8	-1.3	1.2
H _u (5)	1197.5	-0.4	1.4	-0.6	1.3	-0.8	1.4	-1.2	1.5	-1.8	2.0
H _g (6)	1224.1	-0.6	1.2	-0.7	1.3	-0.9	1.7	-1.3	2.2	-1.8	2.7
T _{1g} (3)	1252.0	-0.4	0.4	-0.5	0.6	-0.7	0.6	-0.9	0.7	-1.4	0.3
G _u (5)	1286.0	-0.5	0.8	-0.6	1.0	-0.9	1.2	-1.2	1.5	-1.7	1.7
G _g (5)	1290.3	-0.3	0.9	-0.4	0.9	-0.5	0.9	-0.7	0.8	-1.0	0.8
T _{3g} (4)	1317.1	-1.0	0.3	-1.7	0.6	-2.7	1.0	-3.8	1.6	-5.3	2.4
H _u (6)	1317.8	-0.3	1.9	0.1	2.9	0.2	4.0	0.4	5.3	0.5	6.8
H _g (7)	1410.6	-0.6	1.3	-1.3	1.6	-2.3	1.9	-3.5	2.4	-4.9	2.5
G _u (6)	1414.1	-0.4	0.8	-0.3	0.6	-0.5	0.9	-0.8	1.4	-1.3	2.2
T _{1u} (4)	1423.3	-0.4	0.6	-0.4	0.9	-0.6	1.3	-0.7	1.9	-0.9	2.2
A _g (2)	1466.0	-0.3	0	-0.2	0	-0.1	0	0.1	0	0.4	0
G _g (6)	1487.3	-0.3	0.5	-0.6	0.5	-1.1	0.5	-1.6	0.5	-2.3	0.5
T _{3u} (5)	1519.7	-0.3	0.6	-0.5	0.6	-0.9	0.6	-1.3	0.6	-1.7	0.6
H _u (7)	1555.1	-0.5	1.1	-1.0	1.3	-1.8	1.8	-2.8	2.6	-3.9	3.4
H _g (8)	1564.9	-0.2	1.0	-0.2	1.0	-0.4	1.3	-0.6	1.7	-0.7	2.4

Полевое расщепление вырожденных в основном состоянии фуллерена C₆₀ колебательных мод существенно при напряженности E > 0.2 В/Å. Усредненный сдвиг частоты и ширины полос $\bar{\Delta} = -0.6_{-2.4}^{+3.0}$ см⁻¹, $\sigma = 0-4.6$ см⁻¹ в поле напряженностью E = 0.3 В/Å. Активируются в ИК-спектре H_g(1), H_g(5), H_g(6) и H_g(7) моды (рис. 2). Величина красного смещения H_u(4), T_{3g}(4), H_g(7) и H_u(7) превышает 1.5 см⁻¹. Дополнительной активации мод в Рамановском спектре не происходит. При напряженности поля E = 0.4 В/Å усредненный сдвиг частот $\bar{\Delta} = -0.9_{-4.2}^{+4.1}$ см⁻¹ ширины полос находятся в интервале $\sigma = 0-5.9$ см⁻¹. Моды G_u(2), H_g(4) и A_g(2) смещены в коротковолновую область на 3.2, 0.3 и 0.1 см⁻¹ соответственно. Схема сдвига частот

колебаний в интервале 735—797 см⁻¹ можно наглядно представить в следующем виде:

$$T_{3g}(2) \leftarrow G_g(3); G_u(2) \rightarrow \leftarrow G_u(3); H_g(4) \rightarrow T_{3g}(3).$$

T. о. синее смещение является результатом взаимодействия близко расположенных мод разной четности. G_u(6) мода активируется в Рамановском спектре. H_g(1), A_g(1), H_u(2), T_{1u}(1), T_{1u}(2), H_g(5), T_{1u}(3), H_g(6), H_g(7), T_{1u}(4), A_g(2) и H_g(8) активны в ИК-спектре (рис. 2). При напряженности поля E = 0.5 В/Å усредненный сдвиг частоты и ширины полос $\bar{\Delta} = -1.3_{-6.3}^{+5.1}$ см⁻¹, $\sigma = 0-8.3$ см⁻¹. H_g(4) мода активна в ИК-спектре (рис. 2). H_g(1), H_g(5), H_g(6), H_g(7) и H_g(8) моды расщепляются на активные в ИК-спектре T_g и неактивные E_g.

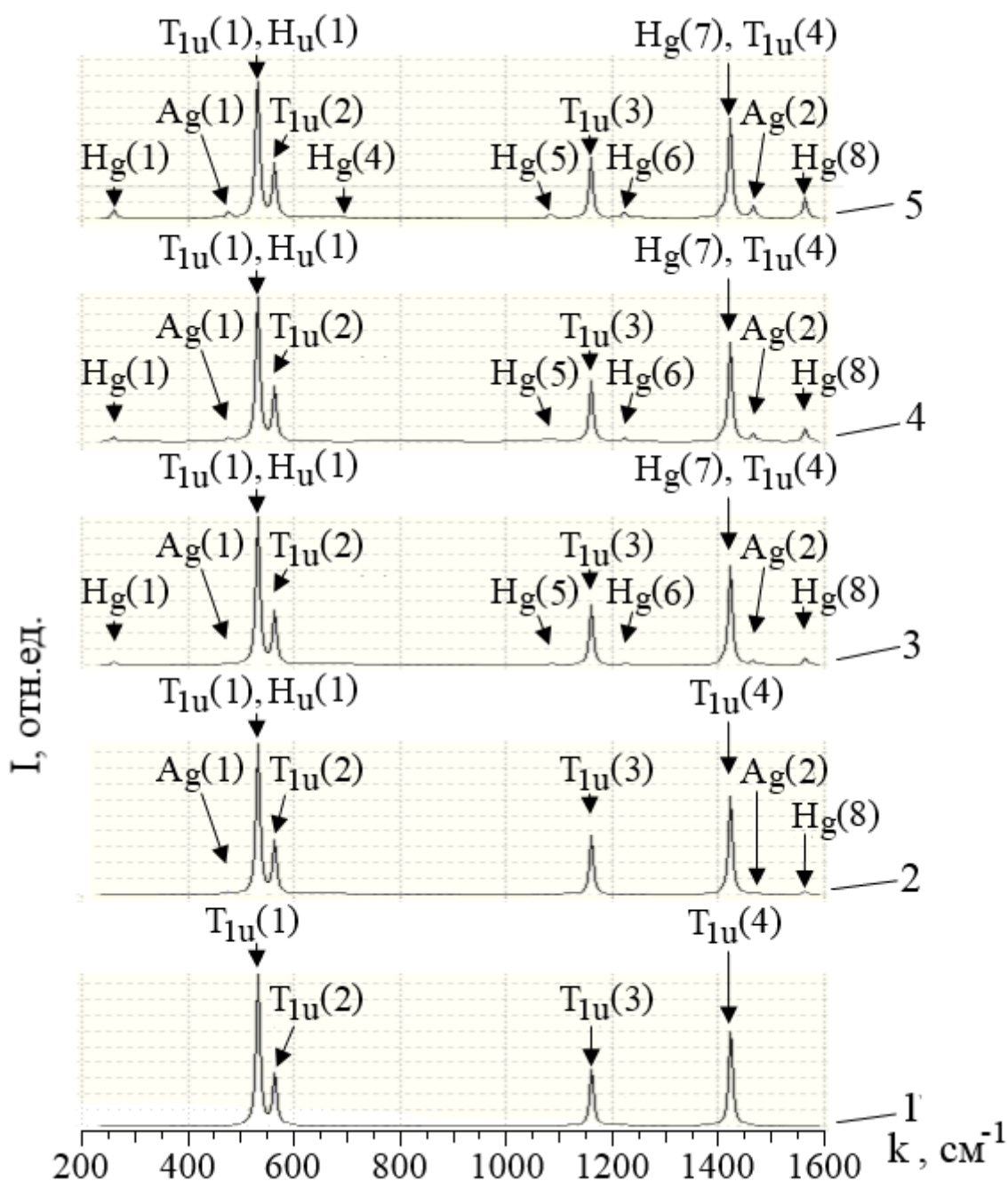


Рис. 2. ИК-спектр фуллерена C_{60} в основном состоянии (1) и возбужденном электрическим полем напряженностью 0.2 В/Å (2), 0.3 В/Å (3), 0.4 В/Å (4), 0.5 В/Å (5)

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ФУЛЛЕРЕНА C_{70} В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Фуллерен C_{70} имеет D_{5h} симметрию [14, 29, 30]. Отличие от структуры C_{60} заключается в наличии в экваториальной области кольца из десяти атомов углерода (рис.1б) [31, 32]. Неприводимым представлениям 12(A_1'), 9(A_2''), 21(E_1'), 22(E_2'), 9(A_1''), 10(A_2''), 19(E_1''), 20(E_2'') соответствует 204 коле-

бательные моды [30, 33]. В табл. 3 и на рис. 3 представлены результаты расчета колебательного спектра фуллерена C_{70} в основном и возбужденном электрическими полями состояниях.

В частотном диапазоне 200—400 cm^{-1} расположено 11 колебательных мод. В основном состоянии $E_2'(1)$, $E_1''(1)$, $A_1'(1)$, $E_2'(2)$ и $A_1'(2)$ активны в Рамановском спектре, $A_2''(1)$, $E_1'(1)$

и $E1'(2)$ в ИК-спектре. «Замороженными» являются $E2''(1)$, $A1''(1)$ и $E2''(2)$. В поле напряженностью $E=0.2$ В/Å $E1''(1)$ и $A1'(1)$ моды активируются в ИК-спектре. При напряженности поля $E=0.5$ В/Å максимальную интенсивность имеют активированные колебания. В интервале $400—500$ см^{-1}

моды $E1''(2)$, $E2'(3)$, $A1'(3)$ и $E1''(3)$ активны в Рамановском спектре, $E1'(3)$ и $A2''(2)$ ИК-активны. При $E=0.2$ В/Å заметный вклад в ИК-спектр вносит $A1'(3)$ мода. В поле $E=0.4$ В/Å активируются в Рамановском спектре $A2''(2)$ и «замороженная» $E2''(3)$ моды.

Таблица 3. ИК-спектр фуллерена C_{70} в электрическом поле напряженностью $E = 0—0.5$ В/Å. σ — ширина полосы, Δ — смещение средней арифметической частоты относительно невозбужденного состояния молекулы

Тип симметрии	$\nu, \text{см}^{-1}$ ($E=0$)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ($E=0.1$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ($E=0.1$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ($E=0.2$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ($E=0.2$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ($E=0.3$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ($E=0.3$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ($E=0.4$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ($E=0.4$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ($E=0.5$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ($E=0.5$ В/Å)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$E2'(1)$	219.5	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.3	0.2	-0.4	0.2
$E1''(1)$	245.6	0	0.1	0	0.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.1
$A1'(1)$	253.6	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—
$E2'(2)$	300.0	-0.1	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.5	0.3	-0.6	0.1
$E2''(1)$	305.7	0	0.4	0	0.4	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.4
$A2''(1)$	320.8	0	—	0	—	0.1	—	0.1	—	0.2	—
$E1'(1)$	325.2	0	0.3	0	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.4	-0.3	0.3
$A1''(1)$	336.4	-0.1	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.5	—	-0.8	—
$E1'(2)$	359.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.6	0.1
$E2''(2)$	383.0	0	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.4	0.2	-0.7	0.3
$A1'(2)$	395.8	-0.1	—	-0.2	—	-0.2	—	-0.4	—	-0.5	—
$E2''(3)$	407.9	0	0.8	0	0.8	-0.1	0.8	-0.3	0.8	-0.5	0.8
$E1''(2)$	408.1	0	0	-0.1	0	-0.2	0	-0.3	0.1	-0.5	0.1
$E1'(3)$	416.1	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.4	0.3	-0.6	0.3
$E2'(3)$	426.6	0	0.5	0	0.5	-0.2	0.5	-0.3	0.5	-0.5	0.5
$A1'(3)$	439.6	0	—	-0.1	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.4	—
$A2''(2)$	462.3	0	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.7	—	-0.6	—
$E1''(3)$	481.0	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.7	0.2	-1.1	0.2
$A2'(1)$	488.2	-0.1	—	-0.1	—	-0.3	—	-0.5	—	-0.8	—
$E1'(4)$	504.8	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.2	-0.7	0.7	-1.0	0.4
$E2'(4)$	505.4	-0.1	0	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.6	0.1	-1.0	0.2
$E2''(4)$	514.9	0	0.8	-0.1	0.8	-0.2	0.8	-0.5	0.9	-0.7	0.9
$E1''(4)$	519.5	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.3	0.3	-0.5	0.2	-0.7	0.3

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
E1'(5)	524.8	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.7	0.1	-0.9	0.1
A1''(2)	534.0	-0.1	—	-0.2	—	-0.4	—	-0.8	—	-1.2	—
E2'(5)	535.6	0	0.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1
A2'(2)	547.6	-0.1	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.4	—	-0.6	—
E1''(5)	549.6	-0.1	0.5	-0.2	0.5	-0.4	0.5	-0.6	0.5	-0.9	0.5
A2''(3)	551.7	0	—	-0.1	—	-0.2	—	-1.3	—	-0.6	—
E2''(7)	560.8	0	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1
A1'(4)	571.1	0	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.5	—	-0.8	—
E1'(6)	578.8	-0.1	0.7	-0.3	0.7	-0.5	0.7	-0.8	0.7	-1.2	0.7
A1''(3)	618.0	0	—	0	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.5	—
A2'(3)	638.1	-0.1		-0.3		-0.7		-1.1		-1.8	
E2''(8)	638.4	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2
E1'(7)	645.2	-0.1	0.4	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.5	-0.6	0.4
E2'(6)	668.4	0	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.7	0.2
E1'(8)	672.1	-0.1	0.8	-0.2	0.7	-0.3	0.7	-0.6	0.8	-10.5	-18.5
E1''(6)	678.4	0	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.8	0.2
A1'(5)	687.9	0	—	-0.2	—	-0.4	—	-0.6	—	-1.0	—
E2'(7)	693.5	-0.1	0.1	-0.3	0.1	-0.6	0.1	-1.1	0.1	-1.7	0.1
E2''(9)	702.2	-0.1	0.4	-0.3	0.3	-0.7	0.3	-1.3	0.3	-2.1	0.1
A2''(4)	706.4	-0.4	—	-1.2	—	-2.4	—	-3.9	—	-5.7	—
A1'(6)	710.7	0.2	—	0.5	—	0.5	—	-0.3	—	-1.6	—
E1''(7)	712.3	-0.1	0.3	-0.4	0.3	-0.7	0.3	-0.9	1.7	-2.5	0.7
E2''(10)	721.4	-0.4	0.3	-1.6	0.4	-3.9	0.4	-7.3	0.2	-10	2.3
E2'(8)	724.3	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.9	0.7	-2.2	0.7
E1''(8)	726.3	-0.1	0.1	-0.5	0.1	-1.5	0.9	-2.1	0.7	-2.4	0.2
E2'(9)	728.5	-0.5	0	-1.8	0.3	-2.8	0.1	-3.5	0.2	-4.3	0
E2''(11)	733.2	-0.3	0.2	-1.2	0.1	-2.5	0.3	-4.0	0.5	-5.6	0.8
E1'(9)	734.3	-0.2	0.4	-0.7	1.3	-1.4	2.5	-2.3	4.0	-3.4	5.6
A2'(4)	735.7	-0.2	—	-0.6	—	-1.0	—	-1.2	—	-1.7	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A1''(4)	736.9	0.2	—	0.7	—	1.3	—	1.8	—	2.3	—
E1''(9)	742.6	0.2	0.8	0.4	1.0	0.6	1.0	0.7	0.8	0.6	0.7
E2'(10)	744.0	0.3	1.1	1.2	1.2	2.3	1.0	3.1	0.7	3.1	0.4
A2'(5)	747.8	-0.1	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.1	—
E1'(10)	749.5	0.1	0.2	0.2	0.2	0.6	0	1.0	0.2	1.2	0
E2'(11)	751.3	0	0.9	0.1	0.9	0.2	0.8	0.8	0.2	1.4	0.9
E2'(12)	772.5	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.5	0.1	-0.6	0.1
A1''(5)	782.6	0	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.4	—	-0.7	—
E2''(12)	787.7	0	0.3	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.2	-0.4	0.3
E1''(10)	798.0	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1
E1'(11)	829.1	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.3	0.3	-0.2	0.9	-0.8	0.3
A2''(5)	882.0	0	—	0	—	0.1	—	-0.2	—	0.3	—
E1'(12)	891.1	0	0.2	-0.1	0.2	-0.3	0.2	-0.6	0.4	-1.0	0.2
A1''(6)	896.1	-0.1	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.4	—
E2''(13)	905.5	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.5	0.1	-0.7	0.1
E2'(13)	933.5	0	0.2	-0.2	0.1	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.5	0.2
A2'(6)	942.1	-0.1	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.6	—	-0.9	—
E1''(11)	1036.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.3	0.1	-0.6	0.2
E2'(14)	1042.6	0	0.3	-0.3	0.3	-0.5	0.3	-0.9	0.4	-1.2	0.3
A1'(7)	1047.5	0	—	-0.2	—	-0.5	—	-0.4	—	-1.2	—
E2''(14)	1057.2	0	0	-0.1	0	-0.2	0	-0.4	0.1	-0.5	0
E1'(13)	1069.9	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.3	0.1	-0.2	0.2
A2''(6)	1120.7	0	—	-0.4	—	-0.7	—	-0.9	—	-1.4	—
E2''(15)	1133.9	0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.6	0.1	-0.7	0.3
E1''(12)	1145.1	0	0.5	-0.2	0.5	-0.2	0.5	-0.4	0.3	-0.5	0.5
E1'(14)	1159.6	-0.1	0.2	-0.4	0.2	-0.7	0.2	-1.2	0.2	-1.9	0.2
A1'(8)	1160.9	0	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.3	—	-0.5	—
E2'(15)	1167.7	0	0.2	-0.3	0.2	-0.6	0.2	-1.0	0.2	-1.6	0.2
A2''(7)	1183.5	0.1	—	-0.3	—	-0.2	—	-0.2	—	0	—

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A2'(7)	1195.9	-0.1	—	-0.3	—	-0.6	—	-1.1	—	-1.8	—
E1''(13)	1200.9	0	0.3	-0.5	0.3	-0.7	0.3	-1.0	0.2	-1.3	0.3
A1'(9)	1205.2	0	—	0.1	—	0.2	—	0.6	—	0.8	—
A1''(7)	1217.5	0	—	-0.1	—	-0.1	—	-0.3	—	-0.5	—
E1'(15)	1227.1	0	0.4	-0.4	0.4	-0.8	0.4	-1.4	0.4	-2.1	0.4
E2''(16)	1232.2	-0.1	0.1	-0.3	0.1	-0.6	0.1	-1.0	0	-1.5	0.1
E2'(16)	1234.3	0	0.5	-0.2	0.5	-0.5	0.5	-0.9	0.5	-1.3	0.4
E1'(16)	1267.3	0	0	-0.1	0.1	-0.3	0	-0.5	0.2	-0.7	0
E1''(14)	1273.2	0	0.6	-0.2	0.6	-0.5	0.6	-0.9	0.5	-1.4	0.6
E1''(15)	1293.2	0	0	-0.3	0.2	-0.5	0.3	-0.9	0.7	-1.3	0.5
E2''(17)	1294.0	0	0.4	-0.5	0.2	-0.7	0.1	-1.1	0	-1.3	0.1
E1'(17)	1300.0	0	0.3	0	0.3	-0.1	0.3	-0.3	0.3	-0.5	0.2
E2''(18)	1304.5	-0.1	0.2	-0.5	0.2	-1.0	0.2	-1.8	0.2	-2.6	0.3
A2''(8)	1305.1	0.1	—	0.5	—	0.9	—	1.3	—	2.0	—
E2'(17)	1308.8	0	0.4	0	0.4	-0.1	0.4	-0.3	0.4	-0.6	0.4
A2'(8)	1314.2	-0.1	—	-1.3	—	-2.4	—	-3.8	—	-5.2	—
A1''(8)	1320.4	0.1	—	0.5	—	1.0	—	1.6	—	2.2	—
E2'(18)	1324.9	0	0.4	-0.2	0.3	-0.4	0.4	-0.7	0.3	-0.9	0.4
E1''(16)	1347.4	0	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0	0.1
E2'(19)	1350.1	0	0.2	-0.2	0.2	-0.5	0.2	-0.7	0.5	-1.4	0.2
E2''(19)	1382.9	0	0.2	0	0.2	-0.4	0.2	-0.9	0.2	-1.7	0.2
E1'(18)	1392.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.6	0.2	-1.2	0.1	-1.8	0.2
E1'(19)	1417.4	-0.2	0.1	-3.1	0.1	-5.0	0.1	-7.3	0.2	-9.7	0.1
E1''(17)	1418.5	0.1	0.1	2.5	0.1	3.4	0.1	4.2	0.2	4.6	0.1
A2'(9)	1427.4	0	—	0	—	-0.3	—	-0.6	—	-1.1	—
A1'(10)	1430.2	0	—	-0.6	—	-1.4	—	-2.6	—	-3.9	—
E2''(20)	1434.2	-0.1	0.3	-0.3	0.3	-0.9	0.3	-1.8	0.2	-2.8	0.3
A2''(9)	1453.2	-0.1	—	-1.8	—	-3.5	—	-5.7	—	-7.7	—
A1'(11)	1460.1	0.1	—	1.5	—	2.5	—	3.5	—	4.4	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
E1'(20)	1466.7	0	0	-0.3	0	-0.6	0	-1.2	0.4	-1.6	0
E2'(20)	1483.2	0	0.5	-0.4	0.5	-0.9	0.5	-1.6	0.5	-2.5	0.5
E1''(18)	1495.5	0	0.1	-0.1	0.1	-0.6	0.1	-1.2	0.2	-2.3	0.1
E2''(21)	1499.9	0	0.1	-1.3	0.1	-2.2	0	-3.2	0.1	-4.4	0
E2'(21)	1500.3	0	0.1	1.0	0.1	1.2	0.1	1.3	0.2	1.3	0.1
A1''(9)	1536.0	-0.2	—	-0.5	—	-1.5	—	-3.0	—	-4.9	—
E1'(21)	1551.3	-0.1	0.5	-1.3	0.4	-2.9	0	-5.0	0.4	-7.4	0.5
A2''(10)	1553.5	0	—	-2.4	—	-4.0	—	-5.8	—	-7.7	—
E2''(22)	1553.8	-0.1	1.3	-0.4	5.7	-0.9	7.2	-1.6	9.4	-2.6	11.3
E2'(22)	1553.8	0	0.2	0.5	3.2	0.3	4.8	-0.3	6.2	-1.1	7.7
E1''(19)	1556.4	0	0.2	0.7	0	1.0	0.3	1.2	0.5	1.2	0.6
A1'(12)	1558.1	0	—	0.6	—	0.9	—	1.1	—	1.3	—

Четыре ИК- и пять Раман-активных мод E1'(4) — E1'(6), A2''(3) и E2'(4), E1''(4), E2'(5), E1''(5), A1'(4) заполняют интервал 500—600 см⁻¹. Активируются E1'(6) в Рамановском спектре и E1''(5) в ИК-спектре в поле напряженностью 0.3 и 0.4 В/Å.

Частотный диапазон 600—700 см⁻¹ представлен ИК-активными E1'(7), E1'(8), Раман-активными E2'(6), E1''(6), A1'(5), E2'(7) и «замороженными» A1''(3), A2'(3), E2''(8) модами. Колебание A1'(5) симметрии активируется в ИК-спектре при E=0.2 В/Å.

Богатый спектр в интервале 700—800 см⁻¹ представлен 10 Раман-активными (A1'(6), E1''(7) — E1''(10), E2'(8) — E2'(12)), 3 ИК-активными (A2''(4), E1'(9), E1'(10)), остальные 8 мод неактивны. В электрическом поле большинство Раман-активных мод активируются в ИК спектре, за исключением E2'(10) и E2'(12), что определяется близким расположением большого числа мод. Помимо этого, происходит не наблюдавшееся ранее синее смещение A1''(4), E1''(9), E2'(10), E1'(10) и E2'(11) мод в интервале 739—753 см⁻¹. В Рамановском спектре активируются E2''(9), A2''(4), E2''(10) и E1'(10).

В интервале 800—1100 см⁻¹ расположено 12 мод. Среди них ИК-активные E1'(11)-E1'(13), A2''(5) и Раман-активные E2'(13), E1''(11), E2'(14),

A1'(7). Последняя активируется в ИК-спектре при напряженности E=0.2 В/Å. В поле E=0.5 В/Å активна мода E1''(10). Рамановский спектр не изменяется.

Шестью ИК-активными (A2''(6), A2''(7), E1'(14)-E1'(17)), восьмью Раман-активными (E1''(12)-E1''(15), A1'(8), E2'(15), сильная A1'(9) и E2'(16)) и пятью неактивными модами представлен диапазон 1100—1300 см⁻¹. В поле E=0.1 В/Å активируется в ИК-спектре A1'(9) мода. Двукратное увеличение поля активирует E1''(13) и E1''(14) моды. При напряженности E=0.5 В/Å ИК-активными также являются E1''(12) и A1'(8). Раман-активны A2''(6), E1'(14) — E1'(17).

В интервале 1300—1500 см⁻¹ 21 колебательная мода. ИК-активные A2''(8), E1'(18) — E1'(20), A2''(8), Раман-активные E2'(17) — E2'(20), E1''(16) -E1''(18), A1'(10), сильная A1'(11), семь мод неактивны. При минимальной напряженности поля E=0.1 В/Å заметную интенсивность имеет активированная в ИК-спектре E1''(17) мода. При двукратном увеличении напряженности интенсивность колебания возрастает в 4 раза, происходит смещение в коротковолновую область. Интенсивность близко расположенной моды E1'(19) с максимальной интенсивностью в ИК-спектре основного состояния фуллерена C₇₀ уменьшается. Наблюдается активация в ИК-спектре E1''(18) и A1'(10) мод.

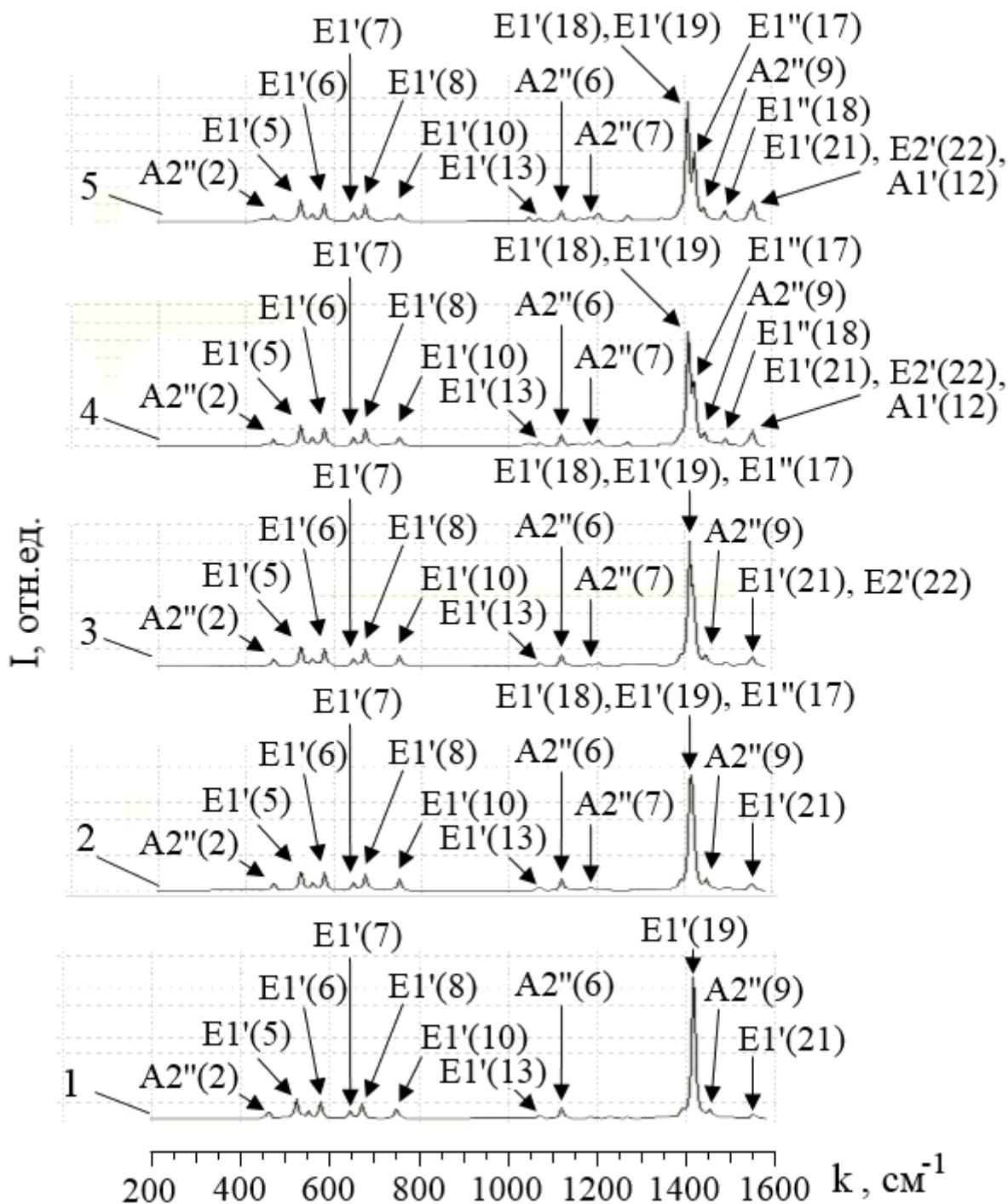


Рис. 3. Наиболее интенсивные моды ИК-спектра фуллерена C₇₀ в основном состоянии (1) и возбужденном электрическим полем напряженностью 0.2 В/Å (2), 0.3 В/Å (3), 0.4 В/Å (4), 0.5 В/Å (5)

При напряженности $E=0.4$ В/Å активной становится $E1''(16)$. В поле $E=0.5$ В/Å почти все моды активны в Рамановском спектре, за исключением «замороженных» $A2''(8)$, $A1''(8)$ и $E2''(20)$.

В диапазоне $1500\text{—}1600$ см⁻¹ расположено две ИК-активные $E1'(21)$ и $A2''(10)$, четыре Раман-активные $E2'(21)$, $E2'(22)$, сильная $E1''(19)$ и $A1'(12)$

(с наибольшей интенсивностью в основном и возбужденном состояниях фуллерена C₇₀), две неактивные $A1''(9)$ и $E2''(22)$ моды. При напряженности $E=0.1$ В/Å ИК-активна $A1'(12)$ мода, при четырехкратном увеличении поля активируются $E2'(22)$, $E1''(19)$ и $E2''(22)$. При этом за исключением $A1''(9)$ все моды активны в Рамановском спектре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании методом теории функционала плотности колебательного спектра фуллерена C_{60} и C_{70} в электрическом поле напряженностью от 0 до 0.5 В/Å установлено, что понижение симметрии и возбуждение электронной системы молекул приводят к перестройке и активации колебательных мод в ИК- и Рамановском спектре. Обнаружено, что в отличие от преимущественного полевого красного смещения G_u (2), H_g (4), H_u (6) и A_g (2) колебательных мод фуллерена C_{60} и $A_2''(1)$, $A_1''(4)$, $E_1''(9)$, $E_2''(10)$, $E_1'(10)$, $E_2'(11)$, $A_2''(5)$, $A_1'(9)$, $A_2''(8)$, $A_1''(8)$, $E_1''(17)$, $A_1'(11)$, $E_2'(21)$, $E_1''(19)$, $A_1'(12)$ фуллерена C_{70} смещаются в коротковолновую область, что определяется перекрытием и взаимодействием близкорасположенных мод разной симметрии. Полевое смещение, уширение и активация колебательных мод могут применяться как в задачах определения локального электрического окружения молекулы (органическая и автоэмиссионная электроника, функциональные и гибридные материалы), так и для управления электрическим полем ее ИК-спектром (фотоника, квантово-каскадные лазеры).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14–02–31315 мол_а). Автор выражает благодарность Битюцкой Л. А. и Боковой А. М. за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suty S., Williams G., Aziz H. // Organic Electr. 2013. V. 14. P. 2392.
2. Maeyoshi Y., Saeki A., Suwa S., et al. // Sc. Rep. 2012. V. 2. P. 600.
3. Xiaoyu L., Xiaoman C., Boqun D., et al. // J. of Semic. 2013. V. 34. P. 084002.
4. Vanya S., Matsumoto T., Oku T. and Akiyama T. // J. of Phys.: Conf. Series. 2013. V. 433. P. 012007.
5. Gearba R. I., Mills T., Morris J., et al. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. P. 2666.
6. Ringer A. L. and MacKerell Jr. A. D. // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. P. 553.
7. Silverman L. N., Pitzer M. E., Ankomah P. O., et al. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 11. P. 11611.
8. Suydam I. T. and Boxer S. G. // Biochemistry. 2003. V. 42. P. 12050.
9. Walker D. A., Kowalczyk B., Cruz M. O., et al. // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 1316.
10. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Avilov S. V., et al. // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc. 2014. V. 1. P. 79.
11. Жукалин Д. А., Тучин А. В., Куликов Д. Г. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 1. С. 23.
12. Lin C. — C., Lin Y. Y., Li S. — S., et al. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 2134.
13. Liu L., Liu S., Chen X., et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 3062.
14. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S.C., et al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
15. Light Scattering in Solids VIII: Fullerenes, Semiconductor Surfaces, Coherent Phonons / ed. by Cardona M. and Güntherodt G. Berlin: Springer, 2000. 221p.
16. Giannozzi P. and Baroni S. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 8537.
17. Бутырская Е. В., Запрягаев С. А. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 3. С. 613.
18. Schettino V., Pagliai M., Ciabini L., and Cardini G. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 11192.
19. Tuchin A. V., Bitytskaya L. A. and Bormontov E. N. // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc. 2014. V. 1. P. 121.
20. Тучин А. В., Битюцкая Л. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 2. С. 168.
21. Hohenberg P. and Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
22. Kohn W. and Sham L. J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. 1133.
23. <http://www.gaussian.com>
24. Becke A. D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
25. Frisch A. Gaussian 09W Reference. Wallingford: Gaussian inc., 2009. 25p.
26. Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 8. С. 1632.
27. Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. // НМСТ. 2013. № 4. С. 19.
28. Глухова О. Е. // НМСТ. 2008. № 7. С. 8.
29. Lee S. M., Nichols R. J., Nguen-Manh D., et al. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 404. P. 206.
30. Jing D., Pan Z. // Europ. J. of Mech. A/Solids. 2009. V. 28. P. 948.
31. Bethune D. S., Meijer G., Tang W. C., et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 179. № 1,2. P. 181.
32. Cioslowski J., Rao N., and Moncrieff D. // J. of the Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 8485.
33. Sun G., Sun G., Kertesz M. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 6381.

Тучин Андрей — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; e-mail: a.tuchin@bk.ru

Tuchin Andrey V. — post graduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics of the Voronezh State University; e-mail: a.tuchin@bk.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРЕКЦИИ pH РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КАРБОКСИЛИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2014 В. И. Заболоцкий, С. В. Утин, С. С. Мельников, А. В. Беспалов, А. А. Пташник, Д. А. Бондарев

*Кубанский государственный университет, Краснодар
e-mail: utinstanislav@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.07.2014 г.

Аннотация. В работе предложена модификация асимметричных биполярных мембран карбоксилированными производными сверхразветвленных полимеров с шестью и шестнадцатью терминальными гидроксильными группами. Структура полученных полимеров исследована методами ИК-спектроскопии и ЯМР-анализа. Установлено, что модификация асимметричной биполярной мембраны карбоксилированным полимером с шестнадцатью гидроксильными группами приводит к снижению напряжения на мембране и повышению эффективности процесса электродиализной коррекции pH разбавленного раствора хлорида натрия.

Ключевые слова: электродиализ, асимметричная биполярная мембрана, сверхразветвленные полимеры, реакция ацилирования, вольтамперная характеристика, коррекция pH разбавленного раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Первое применение биполярных мембран для получения кислотных и щелочных растворов из соответствующих солей в многокамерном электродиализаторе было предложено в патенте [1]. В настоящее время технология электродиализа с биполярными мембранами востребована не только для препаративного синтеза сильных кислот и оснований [2—9], но и для безреагентного регулирования pH разбавленных растворов [10—14]. При проведении процесса электродиализной коррекции pH разбавленных растворов его эффективность определяется двумя ключевыми факторами: напряжением на биполярной мембране и связанной с ним скоростью генерации H^+ и OH^- ионов, второй фактор обусловлен влиянием диссоциации молекул воды на монополярных мембранах, образующих вместе с биполярными пакет электродиализных аппаратов [13]. Общеизвестно, что эффективность электродиализного процесса коррекции pH определяется, прежде всего, напряжением и числами переноса H^+ и OH^- ионов на биполярной мембране, следовательно основным резервом для повышения

эффективности электродиализа является улучшение электрохимических характеристик биполярных мембран. Наиболее простым и эффективным способом улучшения электрохимических свойств биполярных мембран является их модифицирование. Одними из наиболее перспективных модификаторов могут быть функциональные производные сверхразветвленных полимеров, содержащие в своей структуре ионогенные функциональные группы. Пристальное внимание исследователей к возможности использования сверхразветвленных полимеров в качестве прекурсоров для получения химических компонентов с заданными свойствами обусловлено их высокой функциональностью за счет наличия гораздо большего числа реакционноспособных терминальных групп по сравнению с линейными полимерами. Такая особенность сверхразветвленных полимеров, а также компактная форма и небольшие размеры молекулы (несколько нанометров) позволяют химически модифицировать их, придавая ионообменные свойства, и впоследствии применять в качестве модификаторов ионообменных мембран.

Целью данной работы являлось получение производных сверхразветвленных полимеров, карбоксилированных при помощи ангидрида фталевой кислоты, а также модифицирование полученными функционализированными полимерами биполярных мембран и их исследование в процессе коррекции pH разбавленного раствора хлорида натрия.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структура исходных сверхразветвленных полимеров¹ представлена на рис. 1. Молекула Boltorn H20 содержит 16 гидроксильных групп и имеет нестереорегулярную структуру [15]. Boltorn H2004 имеет схожее строение и отличается тем, что 10 из 16 гидроксильных групп в его молекуле ацилированы остатками каприловой кислоты. Таким образом, молекула Boltorn H2004 содержит лишь 6 терминальных гидроксильных групп. В работе [16] при помощи спектроскопии ЯМР было установлено, что карбоксилирование полимера Boltorn H20 янтарным ангидридом протекает на 50% и приводит к терминальной функционализации соединения восемью карбоксильными группами из шестнадцати возможных.

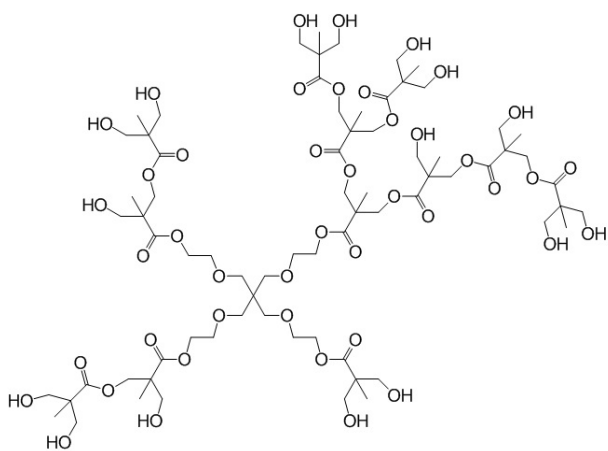
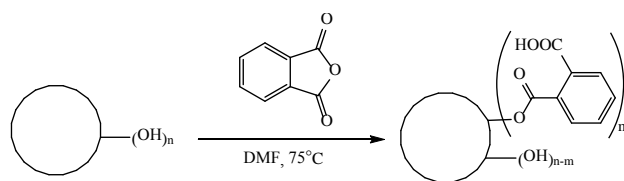


Рис. 1. Структура сверхразветвленного полимера с шестнадцатью терминальными гидроксильными группами (Boltorn H20)

Для получения карбоксилированных производных полимеров была проведена реакция ацилирования исследуемых сверхразветвленных полимеров (Boltorn H20 и Boltorn H2004) ангидридом

¹ Образцы исходных сверхразветвленных полимеров предоставлены компанией Perstorp Russia, шесть терминальных гидроксильных групп (марка полимера Boltorn H2004) и шестнадцать терминальных гидроксильных групп (марка полимера Boltorn H20).

фталевой кислоты, которую осуществляли в среде ДМФА при температуре 75 °С в течение 6 ч согласно следующей схеме реакции:



Полученные полимеры с образованными в результате модификации карбоксильными ионообменными группами были исследованы при помощи ИК, ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C-спектроскопии. В ИК-спектре образца Boltorn H20, ацилированного фталевым ангидридом, наблюдается широкая полоса колебаний связи C=O в области 1740—1640 см⁻¹. Значительная ширина данной полосы позволяет утверждать, что в структуре полученного полимера присутствуют различные функциональные группы, содержащие связь данного типа (сложноэфирные группы в исходной структуре полимера, сложноэфирные группы, образующиеся в результате реакции с фталевым ангидридом, а также карбоксильные группы, введенные в молекулу полимера в результате данной реакции). ИК-спектры исходного сверхразветвленного полимера Boltorn H2004, а также его карбоксилированного производного, представлены на рис. 2. Как можно заметить, ацилирование данного сверхразветвленного полимера фталевым ангидридом приводит к появлению полосы при 1670 см⁻¹, обусловленной колебаниями связи C=O карбоксильной группы.

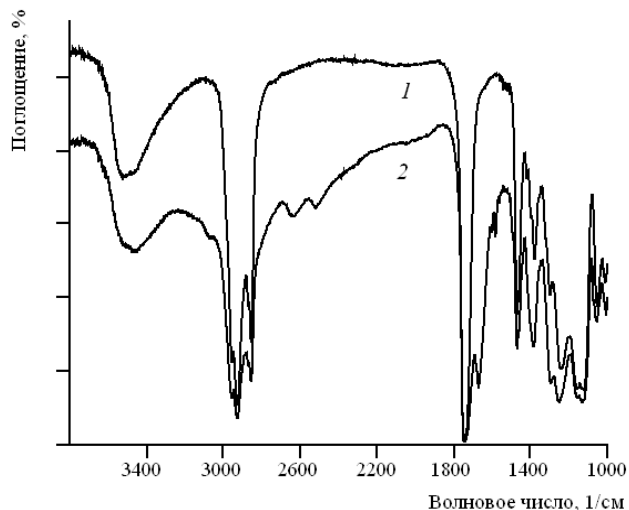


Рис. 2. ИК-спектры исходного сверхразветвленного полимера Boltorn H2004 (1) и его карбоксилированного производного, полученного при действии фталевого ангидрида (2)

Смещение этой полосы в длинноволновую область объясняется как сопряжением карбоксильной группы с бензольным кольцом, так и образованием сильных водородных связей.

Отсутствие полосы поглощения в области $1860\text{--}1840\text{ см}^{-1}$ в спектрах исследуемых образцов свидетельствует о том, что в полученных соединениях не содержится примесь непрореагировавшего ангидрида фталевой кислоты.

В спектре ЯМР ^{13}C образца Boltorn H20, ацилированного фталевым ангидридом, появляется ряд сигналов в области $128\text{--}134$ м. д., свидетельствующий о наличии sp^2 -гибридизованных атомов углерода в ароматической системе фталатных фрагментов. Дополнительным подтверждением наличия данных фрагментов в структуре полимера служит появление в спектре ЯМР ^1H сигналов в области $7.5\text{--}7.7$ м. д., соответствующих водородным атомам, связанным с бензольным кольцом. Аналогичные изменения наблюдаются и в случае карбоксилированного производного Boltorn H2004, однако относительная интенсивность данных сигналов меньше, чем в случае Boltorn H20. Данный эффект свидетельствует о более низкой степени функционализации сверхразветвленного полимера Boltorn H2004 ацилированного фталевым ангидридом, что связано с меньшим количеством свободных гидроксильных групп в его молекуле.

В качестве исходных мембран, в которых вводились полученные модификаторы на основе

сверхразветвленных полимеров, были выбраны асимметричные биполярные мембраны [17,18]. Исследование исходных асимметричных и модифицированных асимметричных биполярных мембран проводилось в двухкамерной электрохимической ячейке [13], образованной исследуемыми биполярными и анионообменной мембранами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение вольтамперных характеристик исходной (АБМ) и модифицированных асимметричных биполярных мембран в процессе электродиализной коррекции pH разбавленного раствора хлорида натрия показывает, что мембрана, модифицированная карбоксилированным полимером H2004 (АБМ—М1), имеет более низкое напряжение, чем исходная асимметричная мембрана лишь в области плотностей тока до 2 мА/см^2 (рис. 3), в то время как при более высоких плотностях тока напряжение на модифицированной мембране превышает соответствующие значения на исходной, что подтверждает предположение о более низкой степени функционализации сверхразветвленного полимера H2004. Асимметричная биполярная мембрана, модифицированная карбоксилированным полимером H20 (АБМ-2), имеет более низкое напряжение при всех исследуемых плотностях тока, чем исходная асимметричная биполярная мембрана (рис. 3).

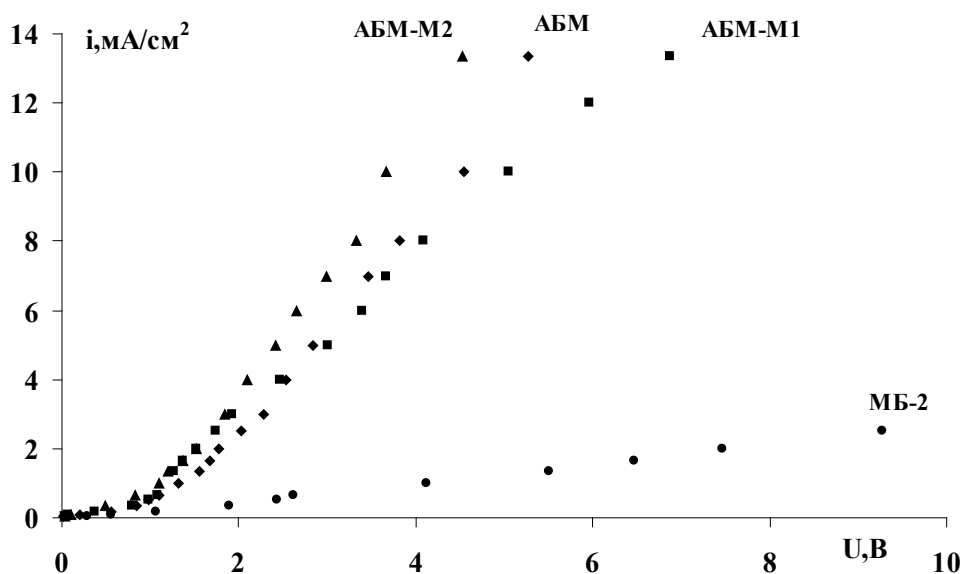


Рис. 3. Вольтамперная характеристика биполярных мембран в процессе коррекции pH 0.01 М раствора хлорида натрия

Таблица 1. Значения рН и выходов по току в камерах электродиализной ячейки, образованных различными мембранными парами

Мембранные пары	рН при $i=5$ мА/см ²		η (H ⁺ /OH ⁻)
	Щелочная камера	Кислотная камера	
МБ-2 и МА-41	10.80	3.21	0.7
АБМ и МА-41	10.94	3.07	0.79
АБМ—М1 и МА-41	10.90	3.09	0.75
АБМ—М2 и МА-41	11.07	2.98	0.89

Аналогичное сравнение выходов по току по ионам водорода и гидроксила (табл. 1) в камерах электродиализной ячейки с исходными асимметричными биполярными мембранами и асимметричными биполярными мембранами, модифицированными функционализированными сверхразветвленными полимерами, в процессе электродиализной корректировки рН 0.01 М раствора хлорида натрия показывает, что за счет подобной модификации биполярных мембран удается добиться повышения эффективности процесса электродиализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14—08—31528 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Process for the production of acidic and alkaline solution from salt solution by multi-compartment electrolysis: пат. USA 2,899,095; МПК (8) B01D 61/44 (2006.01.01), B01D 61/42 (2006.01.01), C02F 1/469 (2006.01.01), D21C 11/12 (2006.01.01) / Kenichi Oda, Masahiko Muracoshi (JP); Патентообладатель: Noguchi Kenkyu (JP). — 605,895; заявл. 03.09.1955; опубл. 23.08.1956, БД USPTO, <http://www.uspto.gov>
2. Гребень В. П., Мельник Н. М., Нечунаев В. П. Неорганические ресурсы моря. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1978. С. 126.
3. Бобринская Г. А., Павлова Т. В., Шаталов А. Я. // Журнал прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 786.
4. Pourcelly G., Gavach C. Electrodialysis water splitting-application of electrodialysis with bipolar membranes, in: A.J.V. Kemperman (Ed.) Handbook on Bipolar Membrane Technology. Twente: University Press., 2000. P. 17—46.
5. Xu T. W. // Desalination. 2001. V. 140. P. 247.
6. Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Лацков В. Л. // Журнал прикл. химии. 1988. Т. 61. С. 990.
7. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Илларионова В. М., и др. Электродиализатор. Ав.св. 2923912/23—26 (СССР). 1981.
8. Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Лацков В. Л., и др. Электродиализатор. Ав.св. 3736129/23—26 (СССР). 1986.
9. Wisniewski J., Wisniewska G., Winnicki T. // Desalination. 2004. V. 169. P. 11.
10. Vera E., Sandeaux J., Persin F., et al. // J. Food Eng. 2007. V. 78. P. 1439.
11. Balster J., Piünt J. I., Stamatialis D. F., et al. // J. Membr. Sci. 2007. V. 303. P. 213.
12. Pourcelly G., Bazinet L. Developments of bipolar membrane technology in food and bio-industry, in: Handbook of Membrane Separation; Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applicat N. — Y.: CRC Press, Taylor & Francis Group. 2009. P. 581—633.
13. Заболоцкий В. И., С. В. Утин, Н. В Шельдешов и др. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 3. С. 343.
14. Заболоцкий В. И., Утин С. В., Лебедев К. А. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 842.
15. Каратаева Ф. Х., Резенова М. В., Юльметов А. Р. и др. // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 12. С. 2017.
16. Каратаева Ф. Х., Резенова М. В., Кутырева М. П. и др. // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 1513.
17. Патент на полезную модель № 120373 РФ «Асимметричная биполярная мембрана» МПК B01D 71/06 Мельников С. С., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. № 2012124136/05 от 08.06.2012. опубл. 20.09.2012 бюл. 26.
18. Мельников С. С., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. С. 143.

Заболоцкий Виктор Иванович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: (988) 245040, e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

Zabolotsky Victor I. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Physical Chemistry Department, Kuban State University; tel.: (988) 245040, e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

Утин Станислав Викторович — м. н. с., Кубанский государственный университет, Краснодар; тел.: (918) 2790558, e-mail: utinstanislav@mail.ru

Utin Stanislav V. — Junior Researcher, Kuban State University; tel.: (918) 2790558, e-mail: utinstanislav@mail.ru

Мельников Станислав Сергеевич — к. х. н., Кубанский государственный университет; тел.: (961) 5929147, e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com

Melnikov Stanislav S. — Cand. Sci. (Chem.), Kuban State University; tel.: (961) 5929147, e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com

Беспалов Александр Валерьевич — к. х. н., Кубанский государственный университет; тел.: (918) 3885203, e-mail: bespalov_alex@rambler.ru

Bespalov Alexander V. — Cand. Sci. (Chem.), Kuban State University; tel.: (918) 3885203, e-mail: bespalov_alex@rambler.ru

Пташник Александр Александрович — студент факультета химии и высоких технологий, Кубанский государственный университет; тел.: (918) 1477875, e-mail: alexptajulia@yandex.ru

Ptashnik Alexander A. — student, Kuban State University; tel.: (918) 1477875, e-mail: alexptajulia@yandex.ru

Бондарев Денис Александрович — студент факультета химии и высоких технологий, Кубанский государственный университет; тел.: (952) 8610866, e-mail: bondarew.denis@gmail.com

Bondarev Denis A. — student, Kuban State University; tel.: (952) 8610866, e-mail: bondarew.denis@gmail.com

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА КАДМИЯ

© 2014 А. В. Шапошник¹, А. А. Звягин¹, И. Н. Назаренко¹, Е. А. Сизаск¹, С. В. Рябцев²

¹Воронежский государственный аграрный университет, ул. Мичурина, 1, 394087 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: ash@agrochem.vsau.ru

Поступила в редакцию 03.07.2014 г.

Аннотация. Исследованы электрофизические характеристики нанодисперсного материала на основе оксида кадмия. Показано, что благодаря основным свойствам оксида кадмия, газовый сенсор на его основе более чувствителен к кислотным анализам, таким, как диоксид азота. Установлено, что при взаимодействии оксида кадмия с сероводородом могут происходить необратимые фазовые превращения.

Ключевые слова: оксид кадмия, нанопорошок, металлоксидный газовый сенсор, аммиак, оксид азота (IV), сероводород, сульфид кадмия.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной проблемой современной аналитической химии является разработка простых компактных устройств, способных в режиме реального времени контролировать содержание в воздухе токсичных веществ. Нами была поставлена задача расширения круга материалов, которые могут быть использованы для изготовления газовых сенсоров. Для определения анализатов с кислотными свойствами рекомендуется использовать основные оксиды [1], однако до настоящего времени сенсорные свойства оксида кадмия не были исследованы. Целью данной работы было определение отклика сенсоров на основе оксида кадмия, по отношению к сероводороду, диоксиду азота и аммиаку.

Оксид кадмия представляет собой широкозонный полупроводник n-типа, относящийся к классу A^2B^6 . Оптическая ширина запрещенной зоны у β -CdO, имеющего красно-коричневый цвет, составляет от 2.3 до 2.7 eV. Кристаллическая решетка гранецентрированная кубическая (сF8).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения газочувствительного материала порошок CdO (202894 ALDRICH, www.sigmaaldrich.com) смешивали с деионизованной водой до образования однородной пасты. Полученную пасту наносили на платиновые электроды, расположенные на диэлектрической подложке, и отжигали в трубчатой печи ПТК-1,2-40. В процессе отжига пасты происходит спекание порошка и образование

сенсорного слоя. После отжига подложка со сформированным на ней газочувствительным слоем устанавливалась в корпус ТО-8 (рис. 1).



Рис. 1. Корпус ТО-8 с закрепленным газочувствительным элементом

Установка для изучения сенсорных характеристик в проточном режиме состояла из газовой камеры (политетрафторэтилен) с сенсором, системы приготовления и подачи газовой смеси «МИКРОГАЗ-Ф-12», а также электронного блока управления, позволяющего поддерживать заданную температуру и вести автоматическую запись значений электропроводности сенсорного слоя с частотой до 16 измерений в секунду. Для управления работой сенсора, обработки и визуализации экспериментальных данных было разработано специальное программное обеспечение.

Сенсорные свойства определяли в стационарных температурных режимах, то есть при постоянной температуре газочувствительного слоя. При этом отклик сенсора G определяли как относительную разность сопротивлений газочувствительного слоя:

$$G = \left| \frac{R_x - R_0}{R_0} \right| \quad (1)$$

где R_x — сопротивление в исследуемой среде, R_0 — сопротивление в эталонной среде (воздух). В качестве эталона, а также для создания газовых смесей, использовали синтетический воздух ГСО—3727—87 (ТУ—6—16—2956—92). Для создания парогазовых смесей использовали стандартные сертифицированные источники микропотоков и поверочные газовые смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены калибровочные кривые нелегированного оксида кадмия, полученные при определении паров сероводорода в воздухе, при различных температурах.

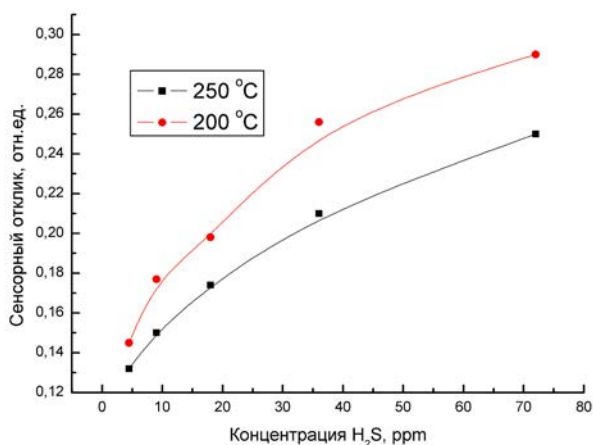


Рис. 2. Сенсорный отклик CdO по отношению к сероводороду

В процессе работы температура газочувствительного слоя не превышала 250 °С, так как использование более высоких температур приводило к снижению стабильности работы сенсора, связанной с дальнейшим отжигом и деградацией поверхности сенсорного слоя. При использовании рабочих температур ниже 200 °С скорость поверхностных процессов заметно снижалась, что проявлялось в замедлении сенсорного отклика.

Калибровочные зависимости оксида кадмия при определении аммиака показаны на рис. 3. Чувствительность сенсора к аммиаку практически в 2 раза ниже, чем к сероводороду (рис. 3).

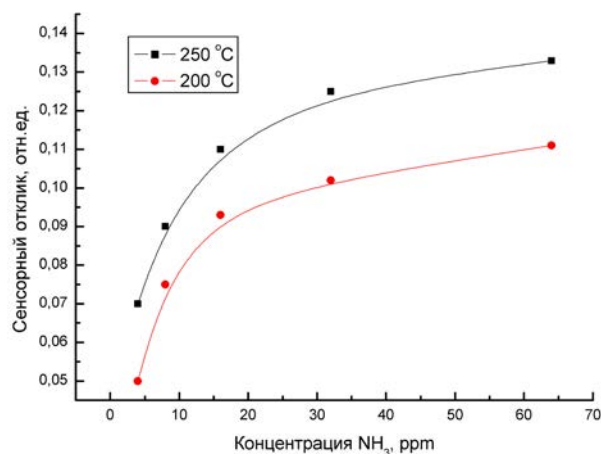


Рис. 3. Сенсорный отклик CdO по отношению к аммиаку

Отклики сенсора, полученные при определении паров сероводорода и аммиака, носили донорный характер, то есть в результате взаимодействия газов аналитов с материалом чувствительного слоя его электрическое сопротивление уменьшалось.

В отличие от аналитов-доноров, которыми являются газы восстановители сероводород и аммиак, при определении паров оксида азота (+4), являющегося сильным окислителем, на сенсоре наблюдался акцепторный отклик. Диоксид азота является аналитом-акцептором и в результате его взаимодействия с сенсорным слоем происходит увеличение электрического сопротивления газочувствительного материала. Калибровочные кривые, полученные при определении паров диоксида азота при различных температурах сенсорного слоя, представлены на рис. 4.

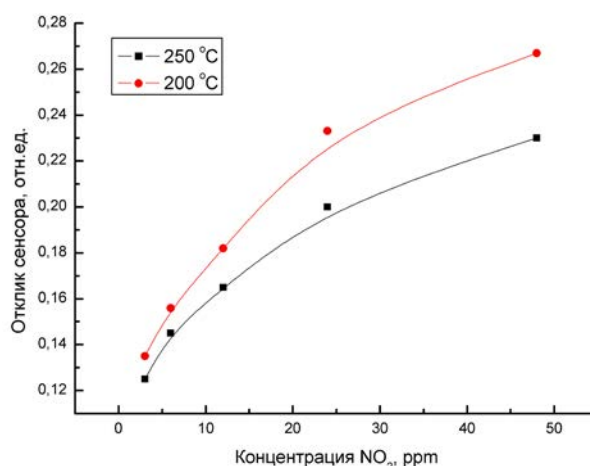


Рис. 4. Сенсорный отклик CdO по отношению к диоксиду азота

На основании полученных данных установлено, что основные свойства CdO способствуют сорбции аналитов, обладающих кислотными свойствами (NO_2 , H_2S), поэтому чувствительность сенсора по отношению к этим газам вдвое превышает отклики сенсора по отношению к NH_3 , являющимся основным аналитом.

Чувствительность металлоксидных сенсоров зависит не только от природы материала газочувствительного слоя и его удельной площади поверхности, но и от рабочей температуры, а также наличия каталитических добавок. Для повышения каталитических свойств материал оксида кадмия легировали добавкой 3% Pd. Добавление катализатора проводили путем пропитывания нанопорошка оксида кадмия раствором нитрата диамминпалладия (+2) с последующей сушкой и обжигом. В результате обжига происходило восстановление металла на поверхности сенсорного слоя.

На рис. 5 показаны калибровочные зависимости сенсора CdO + 3% Pd по отношению к парам аммиака и диоксида азота, а также сероводорода. Из рис. 5 видно, что легирование сенсора палладием повышает его чувствительность по отношению к диоксиду азота и к аммиаку, но при этом снижает чувствительность сенсора к сероводороду.

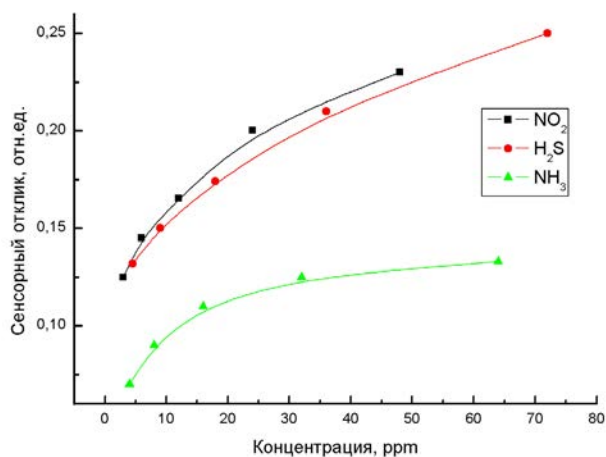


Рис. 5. Градуировочные зависимости сенсора на основе $\text{SnO}_2+3\% \text{Pd}$ при определении диоксида азота, сероводорода и аммиака

Взаимодействие паров сероводорода с материалом сенсорного слоя при рабочей температуре 250°C приводило к фазовым превращениям на поверхности оксида кадмия. Об этом свидетельствует вид зависимости сопротивления сенсора на основе CdO+3% Pd от времени в процессе напуска паров сероводорода (рис. 6).

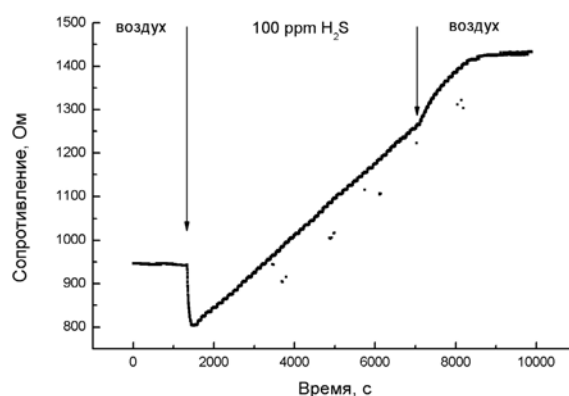


Рис. 6. Зависимость сопротивления сенсора CdO+3% Pd от времени при напуске 72 ppm сероводорода

Из рис. 6 видно, что после напуска паров сероводорода сопротивление сенсорного слоя снижается за счет окисления сероводорода и передачи электронов в полупроводниковый материал. Однако в дальнейшем сопротивление сенсора повышалось, что может свидетельствовать о процессах модификации поверхностного слоя оксида кадмия. Об образовании дополнительной фазы в газочувствительном слое свидетельствуют и данные рентгенофазового анализа (рис. 7).

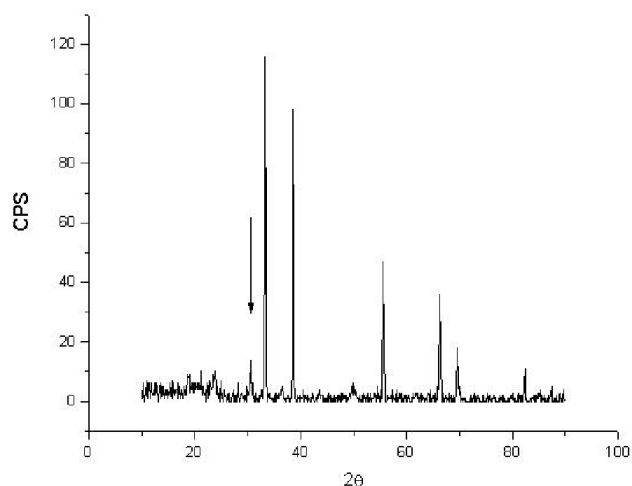


Рис. 7. Рентгенограмма материала оксида кадмия после отжига в атмосфере 30 ppm H_2S

Рентгенограммы образцов CdO, отожженных в аргоне при 500°C как до, так и после обработки сероводородом содержат линии, соответствующие кубической модификации CdO [2]. Но после обработки в H_2S в течение 30—60 мин при 550 — 650°C на рентгенограммах появляются рефлексы (рис. 7), которые не удалось сопоставить объемным фазам CdO, CdS (кубическая), CdS (гексагональ-

ная), а также расчетным политипным (разупорядоченным плотно упакованным) структурам, характерным для тонких пленок и нанопорошков CdS (табл. 1) [3].

Таблица 1. Расшифровка рентгенограммы образца CdO после обработки в H₂S (60 мин, 650 °C). $\lambda = 0.15418$ нм

CdO после обработки в H ₂ S			CdO, Fm3m (JCPDS 05—0640)		
2 θ , град.	d, нм	Относит. интенсивность	2 θ , град.	d, нм	Относит. интенсивность
18.45	0.4809	8	-	-	-
20.90	0.4250	9	-	-	-
23.55	0.3778	9	-	-	-
30.25	0.2954	12	-	-	-
33.00	0.2714	100	33.03	0.2712	100
38.30	0.2350	85	38.32	0.2349	88
55.30	0.1661	41	55.31	0.1661	43
66.00	0.1415	31	65.97	0.1416	28
69.30	0.1356	15	69.35	0.1355	13
82.10	0.1174	9	82.09	0.1174	5

Появление рефлексов на рентгенограмме может быть связано с образованием термически нестабильных фаз сульфита и сульфата кадмия. Таким образом, металлоксидный сенсор на основе оксида кадмия может быть применен в составе стационарных и портативных газоаналитических приборов, используемых для определения паров диоксида азота, сероводорода и аммиака в воздухе. Однако возможности сенсора ограничиваются его температурными режимами работы, а также процессами модификации поверхности газочувствительного слоя.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14—13—01470 и РФФИ 13—04—97542/14 p_центр_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаськов А. М., Румянцева М. Н. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 3. С. 369—378.
2. Cimino A., Mareqio M. // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 17. P. 57.
3. Ворух А. С., Ремпель А. А. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 1. С. 148—153.

Шапошник Алексей Владимирович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I; тел.: (473) 2537678, e-mail: ash@agrochem.vsau.ru

Shaposhnik Alexey V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State Agricultural University; tel.: (473) 2537678, e-mail: ash@agrochem.vsau.ru

Звягин Алексей Алексеевич — к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I; тел.: (473) 2537678, e-mail: aazviagin@rambler.ru

Zviagin Alexey A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry, Voronezh State Agricultural University; tel.: (473) 2537678, e-mail: aazviagin@rambler.ru

Сизаск Елена Александровна — аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I; тел.: (473) 2537678, e-mail: hilda04091996@mail.ru

Sizask Elena A. — post graduate student Voronezh State Agricultural University; tel.: (473) 2537678, e-mail: hilda04091996@mail.ru

Назаренко Игорь Николаевич — к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I; тел.: (473) 2537678, e-mail: specmet@comch.ru

Рябцев Станислав Викторович — д. ф.-м. н., заведующий лабораторией кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2789345, e-mail: phssd28@main.vsu.ru

Igor Nazarenko N. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry, Voronezh State Agricultural University; tel.: (473) 2537678, e-mail: specmet@comch.ru

Ryabcev Stanislav V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2789345, e-mail: phssd28@main.vsu.ru

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИММУНОДЕПРЕССАНТОВ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРОВ

© 2014 Я. И. Коренман¹, О. А. Логинова¹, Н. Я. Мокшина², Г. В. Шаталов³, Д. В. Быковский³

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19,
394036 Воронеж, Россия
e-mail: olkrivosheeva@mail.ru

²Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, ул. Старых большевиков,
54 а, 394064 Воронеж, Россия

³Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1,
394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 03.06.2014 г.

Аннотация. Для извлечения иммунодепрессантов 6-меркаптопурина и азатиоприна из водных растворов применена экстракция в присутствии высаливателя сульфата аммония гидрофильными растворителями — алифатическими спиртами, эфирами уксусной кислоты и растворами полиакриламида, полиакриловой кислоты, поливинилформамида. Изучено влияние сольвотропного реагента дибутилфталата на степень извлечения иммунодепрессантов. Для достижения практически полного извлечения 6-меркаптопурина и азатиоприна из водно-солевых растворов применена повторная экстракция.

Ключевые слова: экстракция, 6-меркаптопурин, азатиоприн, гидрофильные растворители, полиакриламид, полиакриловая кислота, поливинилформамид.

ВВЕДЕНИЕ

6-Меркаптопурин (1,7-дигидро-6Н-пурин-6-тион) и азатиоприн (6-[(1-метил-4-нитро-1Н-имидазол-5-ил)тио]-1Н-пурин) — распространенные иммунодепрессивные вещества, входящие в состав аутоиммунных препаратов. Они нарушают биосинтез нуклеотидов, подавляют рост пролиферирующих тканей и оказывают цитотоксическое влияние, благодаря чему их применяют при лечении острого лейкоза и ретикулезоз. По сравнению с 6-меркаптопурином азатиоприн оказывает более выраженное иммунодепрессивное действие [1].

Для экстракции биологически активных веществ из водных растворов с начала 80-х годов XX века успешно применяются гидрофильные растворители, в частности, алифатические спирты и эфиры, а также гидрофобные, например, хлороформ [2, 3].

В качестве экстрагентов для извлечения иммунодепрессантов в данном исследовании впервые применены спирты C_3 — C_5 нормального строения, алкилацетаты C_2 — C_5 , их смеси с сольвотропным

реагентом (дибутилфталатом), а также водорастворимые полимеры такие как полиакриламид, полиакриловая кислота, поливинилформамид. Сольвотропные реагенты практически нерастворимы в воде, их введение в экстракционную систему значительно повышает степень извлечения органических веществ разных классов [4].

Для образования двухфазных систем в водный раствор до экстракции вводили электролит (неорганическую соль). Экстракция в присутствии высаливателей — распространенный прием повышения количественных характеристик процесса [5]. При уменьшении молекулярной массы гидрофильных экстрагентов их растворимость в воде возрастает, образование двухфазной системы становится практически невозможным. Обязательным условием экстракции такими растворителями является насыщение водного раствора электролитом, понижающим растворимость распределяемого вещества в воде и обеспечивающим расслаивание системы. Ранее нами показано, что оптимальные параметры экстракции (коэффициент распределе-

ния D , степень извлечения R , %) достигаются в системах с сульфатом аммония [6].

Установление подлинности и безопасности аутоиммунных препаратов на основе 6-меркаптопурина и азатиоприна — актуальная задача, решение которой возможно с применением жидкостной экстракции.

Цель исследования состоит в разработке способа извлечения 6-меркаптопурина и азатиоприна из водных растворов, включающего экстракционное концентрирование с последующим спектрофотометрическим анализом органического концентрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Готовили водно-солевые растворы меркаптопурина и азатиоприна с концентрацией 0.05 мг/см^3 . Навеску препарата фармакопейной чистоты (5 мг) помещали в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , растворяли в небольшом объеме воды и при перемешивании доводили до метки насыщенным раствором высаливателя. Меркаптопурин и азатиоприн концентрировали с применением гидрофильного растворителя или растворов полимера различных концентраций. Для этого к 10 см^3 анализируемой водной пробы, содержащей иммунодепрессант, добавляли сульфат аммония, затем 1 см^3 экстрагента. Экстрагировали на вибросмесителе ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4.2 \div 4.5$), в течение 10 мин устанавливается межфазное равновесие, раствор оставляли на 3—5 мин для расслаивания системы.

При экстракции в присутствии сольватропного реагента предварительно готовили серию растворов дибутилфталата в *n*-пропиловом спирте с концентрациями 0.27; 0.34; 0.45; 0.68 и 0.90 моль/дм^3 (максимальная концентрация, на пределе растворимости дибутилфталата в экстрагентах). При этом объемные соотношения растворитель: дибутилфталат составляли 10 : 1; 7 : 1; 5 : 1; 3 : 1 и 2 : 1 соответственно.

В градуированную пробирку вместимостью 25 см^3 помещали 10 см^3 водно-солевого раствора иммунодепрессанта и 1 см^3 смеси растворитель — дибутилфталат (исходное соотношение объемов водно-солевой и органической фаз 10 : 1) и экстрагировали 10 мин. Затем 1 см^3 органического концентрата разбавляли в 25 раз дистиллированной водой, измеряли оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре SHIMADZU UV MINI-1240, длина светопоглощающего слоя 1 см, максимум светопоглощения при 286 нм.

При проведении повторной экстракции 1 см^3 органического концентрата разбавляли в 10 раз

дистиллированной водой и извлекали иммунодепрессанты как описано выше.

Синтез полиакриламида (ПАА), полиакриловой кислоты (ПАК) и поливинилформамида (ПВФ) с молекулярной массой M_n , соответственно, $1.0 \cdot 10^4$; $1.8 \cdot 10^4$ и $6.5 \cdot 10^4$ осуществлен радикальной полимеризацией в изопропиловом спирте с содержанием мономера 10 масс. % и инициатора динитрила азо-бис-изомасляной кислоты 1 масс. % с выходом 65—70% при температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. Молекулярная масса полимеров M_n вычислена на основании данных вискозиметрии по уравнению Марка-Куна-Хаувинка с учетом констант K и α для ПАА [7], ПАК [8] и ПВФ [9].

Коэффициент распределения (D_I) и степень извлечения иммунодепрессантов после первой экстракции (R_p , %), а также степень извлечения после двукратной экстракции ($R_{\text{общ}}$, %) рассчитывали по известным уравнениям [6]:

$$D_I = \frac{c_0}{c_e}, R_I = \frac{D_I}{D_I + f} \cdot 100\%,$$

$$R_{\text{общ}} = \frac{(100 - R_I) \cdot R_{II}}{100} + R_I,$$

где c_0 и c_e — концентрации меркаптопурина (азатиоприна) в органической и водной фазах; f — соотношение объемов равновесных водной и органической фаз, R_{II} — степень извлечения иммунодепрессанта после второй экстракции, %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для экстракции 6-меркаптопурина и азатиоприна применены, прежде всего, вследствие невысокой токсичности, гидрофильные растворители, в частности, алифатические спирты нормального строения C_3 — C_5 и алкилацетаты C_2 — C_5 [10, 11]. Установлены в идентичных условиях коэффициенты распределения D и степень извлечения R иммунодепрессантов в системах спирт (алкилацетат) — высаливатель — вода (табл. 1). Приведенные данные показывают, что максимальная степень извлечения 6-меркаптопурина и азатиоприна достигается при экстракции наиболее гидрофильными растворителями — *n*-пропиловым спиртом (74.0 и 74.8% соответственно) и этилацетатом (85.9 и 86.2%). Как установлено, после повторной экстракции степень извлечения 6-меркаптопурина и азатиоприна повышается, соответственно, до 88.2 и 89.1% в системе с *n*-пропиловым спиртом, и до 94.3 и 95.5% — с этилацетатом.

Полученные результаты свидетельствуют о сравнительно невысокой эффективности экс-

Таблица 1. Коэффициенты распределения и степень извлечения иммунодепрессантов в системах со спиртами и алкилацетатами, высаливатель — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Экстрагент	<i>D</i>	<i>R</i> , %	<i>D</i>	<i>R</i> , %
	6-Меркаптопурин		Азатиоприн	
Н-пропиловый спирт	28.4±2.5	74.0	29.7±2.3	74.8
Н-бутиловый спирт	24.2±1.7	70.7	25.4±1.9	71.8
Н-пентиловый спирт	15.5±1.2	60.5	18.5±1.5	65.9
Этилацетат	59.9±3.3	85.9	62.4±3.8	86.2
Н-бутилацетат	44.8±2,8	81.8	54.3±3.1	84.4
Н-пентилацетат	35.1±2,8	77.8	47.2±2.6	82.5

тракционных систем на основе алифатических спиртов. Известно, что самоассоциация растворителя снижает вероятность образования водородных связей извлекаемого вещества с экстрагентом [12]. Спирты относятся к самоассоциирующим растворителям, однако, в системах спирт — вода происходит ослабление энергии водородных связей между молекулами спирта [13]. Сольватация спиртами, в отличие от эфиров, осуществляется преимущественно за счет свободных электронных пар атомов азота иммунодепрессанта и атома водорода ОН-группы спирта и характеризуется меньшей способностью образовывать гидрато-сольватные комплексы с распределяемым веществом. Высокую экстрагирующую способность этилацетата можно объяснить отсутствием самоассоциации, экранированием атома кислорода, что характерно для эфиров уксусной кислоты [14].

С увеличением длины углеводородного радикала экстрагирующая способность гомологов по отношению к иммунодепрессантам закономерно снижается. Это объясняется ослаблением водородной связи между экстрагентом и распределяемым веществом, уменьшением доли ОН-групп спиртов или атомов кислорода в молекулах алкилацетатов (снижение гидрофильности).

С целью повышения количественных характеристик экстракции иммунодепрессантов применены смеси н-пропилового спирта и этилацетата с дибутилфталатом (ДБФ). Введение сольватропного реагента в экстрагент при извлечении иммунодепрессантов сопровождается существенным повышением коэффициентов распределения и степени извлечения по сравнению с системами индивидуальный растворитель — водно-солевой раствор.

Зависимость коэффициентов распределения и степени извлечения иммунодепрессантов в системах растворитель — дибутилфталат — высаливатель с разной концентрацией ДБФ приведена на рис. Видно, что с повышением концентрации дибутилфталата в экстрагентах закономерно возрастают коэффициенты распределения. Это объясняется образованием легкорастворимых в экстрагентах и практически нерастворимых в воде молекулярных комплексов иммунодепрессантов с диалкилфталатами.

Для извлечения иммунодепрессантов применены такие водорастворимые полимеры, как ПАА, ПАК и ПВФ, характеризующиеся повышенной комплексообразующей способностью по отношению ко многим соединениям [15]. Полимеры успешно применяют для извлечения из водных растворов гидратированных комплексов металлов и других веществ [16]. Двухфазные водные системы на основе полимеров наиболее полно отвечают требованиям, предъявляемым к экстракционным системам.

С целью выбора оптимального содержания полимеров в системе изучена экстракция в широком диапазоне их концентраций 1—10 мас. % (табл. 2). Полученные результаты показывают, что максимальные коэффициенты распределения достигаются при содержании полимеров в растворе с концентрацией ~ 10 мас.%. Найдено, что при возрастании концентрации полимеров степень извлечения иммунодепрессантов практически не изменяется.

Комплексообразование в системах с полимерами обусловлено образованием «сетки» связей в виде цепеподобных «мостиков» — ассоциатов между N-атомами 6-меркаптопурина (азатиоприна) и функциональными группами полимера [15, 17].

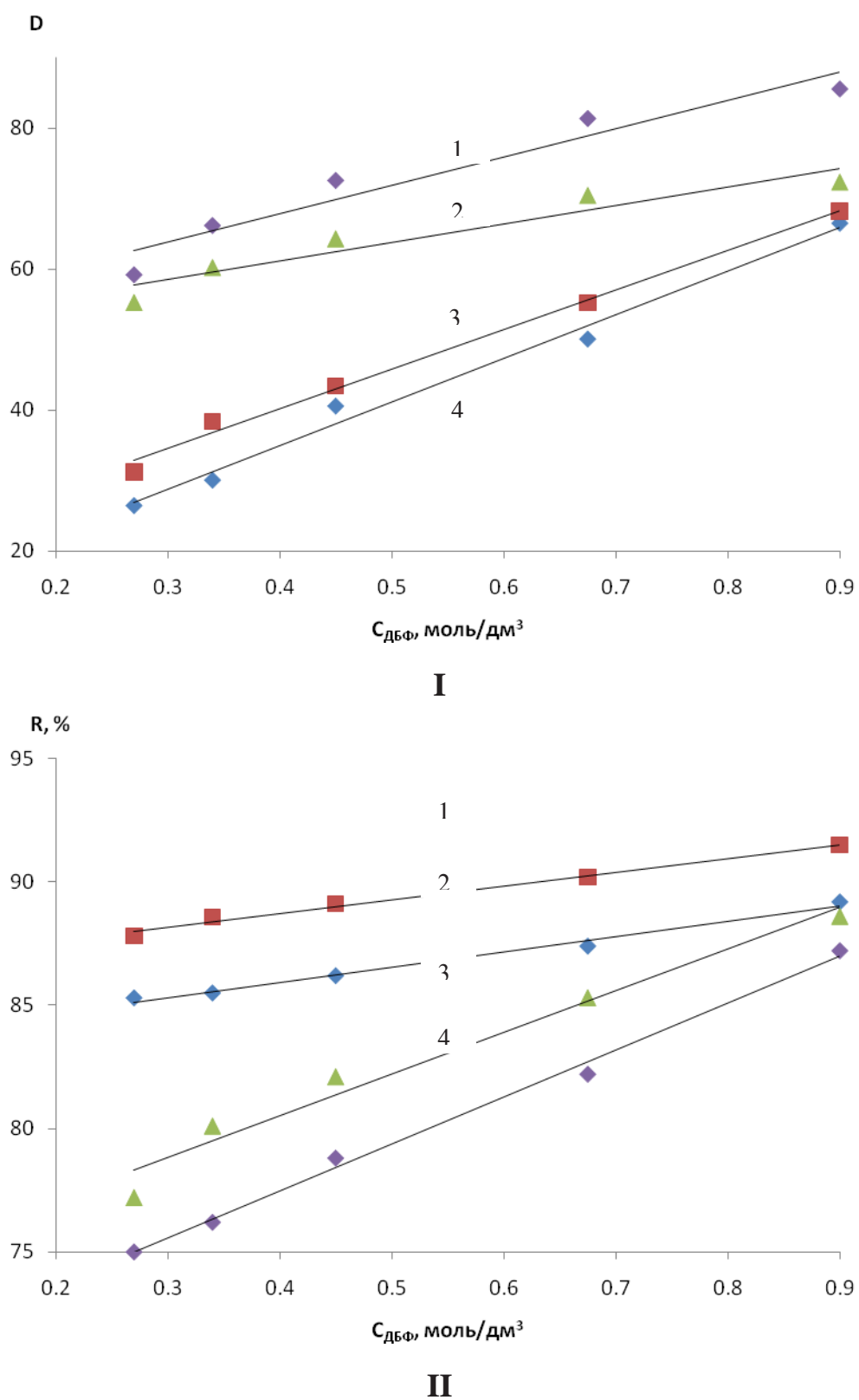


Рис. Зависимость коэффициентов распределения (I) и степени извлечения (II) иммунодепрессантов от концентрации дибутилфталата в н-пропиловом спирте (1, 2) и в этилацетате (3, 4)

Таблица 2. Степень извлечения 6-меркаптопурина и азатиоприна при экстракции растворами полимеров разных концентраций, высаливатель — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Иммунодепрессант	Полимер, мас. %				
	1.0	2.0	5.0	7.0	10.0
	полиакриламид				
6-Меркаптопурин	50.9	58.3	65.3	71.2	72.4
Азатиоприн	48.6	53.1	60.9	64.4	66.4
	полиакриловая кислота				
6-Меркаптопурин	55.2	61.3	69.9	76.7	81.9
Азатиоприн	51.1	57.6	61.2	69.4	72.3
	поливинилформамид				
6-Меркаптопурин	56.7	62.6	72.4	80.5	82.6
Азатиоприн	52.6	60.1	69.8	75.4	79.7

Установлено, что степень извлечения иммунодепрессантов из водных растворов алкилацетатами и полимером ПВФ после первой экстракции практически одинакова. Повторная экстракция

повышает степень извлечения в присутствии ПВФ до 95 % [15]. Воспроизводимость полученных данных проверена методом «введено–найдено» (табл. 3).

Таблица 3. Определение меркаптопурина и азатиоприна в водных растворах $n=3$, $P=0.95$

Иммунодепрессант	Введено, мг	Найдено, мг	Стандартное отклонение, S_r
6-Меркаптопурин	0.05	0.04±0.01	0.08
	1.00	0.85±0.26	0.08
	2.00	1.87±0.54	0.12
	10.0	9.8±0.7	0.10
	20.0	19.8±1.2	0.13
Азатиоприн	0.05	0.04±0.01	0.08
	1.00	0.96±0.22	0.09
	2.00	1.91±0.72	0.15
	10.0	9.7±0.6	0.11
	20.0	19.6±1.6	0.12

Различия в коэффициентах распределения и степени извлечения 6-меркаптопурина и азатиоприна в одних и тех же экстракционных системах обусловлены различной растворимостью этих веществ в воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность практически полностью (~95 %-ного) извлечения иммунодепрессантов из водных растворов. Для экстракции иммунодепрессантов рекомендуются системы на основе водорастворимых полимеров вследствие их экологической безопасности и высокой комплексообразующей способности по отношению к извлекаемым веществам. Разработанный способ легко выполним, продолжительность анализа 30—40 мин. Минимально определяемые концентрации иммунодепрессантов по предлагаемой методике находятся на уровне 0.05 мг/см³. Степень извлечения иммунодепрессантов повышается при проведении повторной экстракции.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 1296.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арзамасцев А. П. Фармацевтическая химия. М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004. 640 с.
2. Коренман И. М. Экстракция органических веществ. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1973. 160 с.
3. Коренман Я. И. Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 1992. 336 с.

Коренман Яков Израильевич — д. х. н., профессор кафедры физической и аналитической химии Воронежского государственного университета инженерных технологий; тел.: (473) 2521160, e-mail: moksnad@mail.ru

Логина Олеся Александровна — аспирант кафедры физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (473) 2550762, e-mail: olkrivosheeva@mail.ru

Мокшина Надежда Яковлевна — д. х. н., доцент кафедры физики и химии ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» тел.: (473) 2588338, e-mail: moksnad@mail.ru

4. Суханов П. Т. Дис. ... докт. хим. наук. Саратов: Саратов. гос. ун-т, 2007. 385 с.

5. Соловкин А. С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969. 124 с.

6. Мокшина Н. Я. Экстракция аминокислот и витаминов. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 246 с.

7. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 326 с.

8. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1972. С. 38.

9. Кири Ю. Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 252 с.

10. Мокшина Н. Я. Дис. ... докт. хим. наук. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2007. 328 с.

11. Пахомова О. А. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 151 с.

12. Сайкс П. Механизм реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. 320 с.

13. Мокшина Н. Я., Коренман Я. И., Пахомова О. А. и др. // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 4. С. 169.

14. Нейланд О. Я. Органическая химия. М.: Высш. шк., 1990. 332 с.

15. Шляхина Ю. В., Мокшина Н. Я., Хохлов В. Ю. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 46. № 6. С. 20.

16. Маслова Н. В., Коренман Я. И., Суханов П. Т. // Сб. статей «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования». Курск. 2009. Ч. 1. С. 138.

17. Шкинев В. М., Нифантьева Т. И. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 8. С. 1368.

18. Молочникова Н. П., Шкинев В. М., Мясоедов Б. Ф. // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 385.

Korenman Yakov I. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Physical and Analytical Chemistry, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (473) 2521160, e-mail: moksnad@mail.ru

Loginova Olesya A. — post graduate student, Department of Physical and Analytical Chemistry, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (473) 2550762, e-mail: olkrivosheeva@mail.ru

Mokshina Nadezhda Ya. — Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry, N. Zhukovskii and Yu. Gagarin Air Force Academy; tel.: (473) 2588338, e-mail: moksnad@mail.ru

Шаталов Геннадий Валентинович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208956, e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Shatalov Gennady V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Polymer Science and Colloids, Voronezh State University; tel.: (473) 2208956, e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Быковский Дмитрий Владимирович — аспирант кафедры химии высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208956, e-mail: nasredinne@mail.ru

Bikovskiy Dmitry V. — post graduate student of the Department of Polymer Science and Colloids, Voronezh State University; tel.: (473) 2208956, e-mail: nasredinne@mail.ru

КОМПОЗИТЫ ЦИАНЭТИЛОВОГО ЭФИРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С BaTiO_3 , МОДИФИЦИРОВАННЫМ ШУНГИТОВЫМ УГЛЕРОДОМ

© 2014 М. М. Сычев¹, Е. С. Васина¹, С. В. Мякин¹, Н. Н. Рожкова², Н. Т. Сударь³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, 190013 Санкт-Петербург, Россия

²Институт геологии, Карельский научный центр РАН, ул. Пушкинская, д. 11, 185910 Петрозаводск, Россия

³Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Политехническая, 29,
195251 Санкт-Петербург, Россия e-mail: msychoy@yahoo.com

Поступила в редакцию 30.04.2014 г.

Аннотация. Изучено влияние химического модифицирования субмикронного титаната бария декорированием наночастицами шунгитового углерода на диэлектрические свойства композитов, получаемых путем введения модифицированного титаната бария в состав цианэтилового эфира поливинилового спирта. Установлено, что модифицирование наполнителя позволяет варьировать диэлектрическую проницаемость в широких пределах посредством регулирования межфазных взаимодействий в системе за счет изменения содержания активных центров на поверхности титана бария, соответствующих основным гидроксильным группам (бренстедовским центрам), способным к взаимодействию со слабокислыми гидроксильными группами в составе ЦЭПС. Показано, что полученные результаты хорошо аппроксимируются модифицированным уравнением Лихтенеккера, учитывающим межфазные взаимодействия в композитах. Установлено также, что тангенс угла диэлектрических потерь исследуемых композитов коррелирует с содержанием поверхностных центров с pK_a 2,5, по которым протекает адсорбция воды, определяющая рост величины $\text{tg } \delta$.

Ключевые слова: диэлектрические полимерно-неорганические композиты, титанат бария, модифицирование, центры адсорбции на поверхности, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерно-неорганические композиционные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ) необходимы для создания защитных диэлектрических слоев в составе конденсаторов, дисплеев, электролюминесцентных источников света и других электронных устройств, благодаря сочетанию механических свойств полимера с функциональными свойствами наполнителя [1—2]. В настоящее время в качестве таких материалов применяют композиты на основе сегнетоэлектрического наполнителя титаната бария, обладающего одним из наивысших значений ϵ среди неорганических материалов (~ 4400) и цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦЭПС) в качестве полимерной матрицы с одним из наиболее высоких значений диэлектрической проницаемости среди полимерных материалов (до 35).

Для создания полимерного композита с улучшенными свойствами важным моментом является улучшение взаимодействия в системе матрица-наполнитель [3]. В связи с этим эффективным подходом к улучшению диэлектрических характеристик композиционных материалов является управление функциональным составом поверхности дисперсного наполнителя для обеспечения лучшей совместимости компонентов. В последнее время особое внимание уделяется кислотно-основным взаимодействиям и их роли в межфазных процессах, поскольку диэлектрические свойства композита определяются не только диэлектрическими свойствами его компонентов, но и их совместимостью, т. е. способностью, в том числе и к кислотно-основному взаимодействию друг с другом.

В ранее выполненных нами исследованиях [1—3] было показано, что управление кислотно-

основными свойствами поверхности частиц BaTiO₃ различными методами (химическое модифицирование, воздействие температуры и ионизирующего излучения) позволяет увеличить количество брэнстедовских основных центров, ответственных за взаимодействие между наполнителем и полимером ЦЭПС и за счет этого существенно повысить диэлектрическую проницаемость композитов. В данной статье поверхность титаната бария модифицировали структурирующей добавкой — наночастицами шунгитового углерода. Углеродные наночастицы (сажа, фуллерены) вызывают повышенное внимание в связи с перспективами их применения в различных областях науки и техники [4—5]. В частности, известно, что ведение в полимерный композит сажи приводит к росту диэлектрической постоянной материала при концентрациях модифицирующего агента в интервале 6—18 мас. %. При концентрациях ниже 5 мас. % значительного изменения диэлектрической проницаемости материала не происходит [5].

Целью данной работы было создание нанокompозита с высокой диэлектрической проницаемостью для технологии печатной электроники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанат бария марки НРВТ-1В производства *Fuji Titanium* (Япония) с размером частиц 300—400 нм и диэлектрической проницаемостью $\epsilon \approx 4400$ модифицировали осаждением на его поверхности наночастиц шунгитового углерода с концентрацией от 0.2 до 2.5 мг/г. Доля шунгитового углерода на поверхности BaTiO₃ составила порядка 7%.

Осаждение осуществляли из устойчивой водной дисперсии наночастиц шунгитового углерода (ШУ) согласно методике, подробно рассмотренной в [6]. Для осаждения использовали дисперсии с концентрацией ШУ от 0.012 до 0.144 мг/л в количестве 50 мл, которыми обрабатывали титанат бария. Порошок BaTiO₃ заливали дисперсией, вы-

держивали в течение суток при периодическом перемешивании, после чего выдерживали на воздухе до полного испарения воды.

Функциональный состав поверхности образцов модифицированного BaTiO₃ исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями рКа в интервале от -4.4 до 14.2, которые селективно сорбируются на поверхностных активных центрах с соответствующими значениями рКа. Содержание центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов с использованием спектрофотометра СФ-46.

В соответствии с оптимизированной по данным ранее проведенных исследований [7] методикой полученные наполнители диспергировали в 5 мл 30 мас. %-ного раствора ЦЭПС 34 (производства ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, $\epsilon \approx 19$) в диметилформамиде в расчетном количестве, соответствующем концентрации наполнителя 40 об. % в сухом композите. Затем полученные образцы перемешивали в закрытых стеклянных емкостях на вращающихся валах в течение 2 часов, после чего полученные композиты наносили на алюминиевые подложки.

Толщина слоев композитов после высушивания в вакууме составила около 100 мкм. Затем на поверхность исследуемых слоев были нанесены контакты из галлий-индиевой эвтектики и измерены значения электропроводности, тангенса угла диэлектрических потерь и емкости с применением измерителя иммитанса Е7—20 при температуре T=291 К, на основании которых рассчитаны значения диэлектрической проницаемости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что введение углеродных наночастиц оказывает значительное влияние на диэлектрические свойства исследуемых композитов.

Таблица 1. Диэлектрические свойства при частоте 1 кГц

Содержание ШУ (мг/г)	Удельная проводимость (См/м)	Диэлектрические характеристики	
		ϵ	$tg \delta$
1	2	3	4
0.207	$5.7 \cdot 10^{-9}$	150	0.084
0.414	$46.6 \cdot 10^{-9}$	248	0.091
0.621	$5.76 \cdot 10^{-9}$	103	0.084

Окончание табл. 1

1	2	3	4
0.828	$6.07 \cdot 10^{-9}$	107	0.099
1.242	$4.24 \cdot 10^{-9}$	114	0.083
2.48	$19.2 \cdot 10^{-9}$	68	0.073

Диэлектрическая проницаемость исследуемых композитов, измеренная в интервале частот от 25 Гц до 1 МГц, представлена на рис. 1. С увеличением частоты электрического поля диэлектрическая проницаемость закономерно снижается.

С ростом частоты значение $tg\delta$ для образцов уменьшается, достигая минимума на частоте 10 кГц. При дальнейшем росте частоты поля происходит увеличение значений тангенса угла диэлектрических потерь. На частоте 50 Гц для всех

исследуемых образцов наблюдается провал, связанный с наложением на сигнал частоты питающей сети (рис. 2). Наличие возрастающей ветви на зависимости $tg\delta(f)$ позволяет сделать вывод о том, что наряду с потерями на электропроводность вносят свой вклад и процессы релаксационной поляризации. Общее сопротивление материала снижается по мере увеличения частоты поля (рис. 3), так как сопротивление конденсатора снижается по мере увеличения частоты.

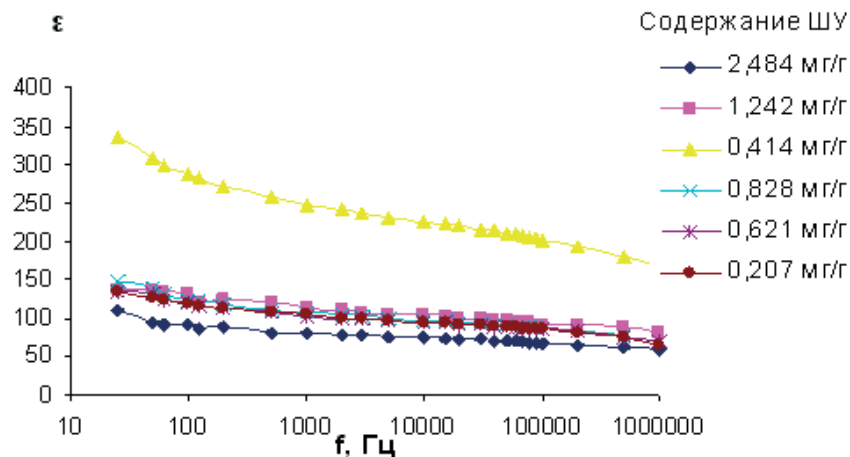


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости композитов с наполнителем ВаТiO₃, модифицированным введением углеродных наночастиц

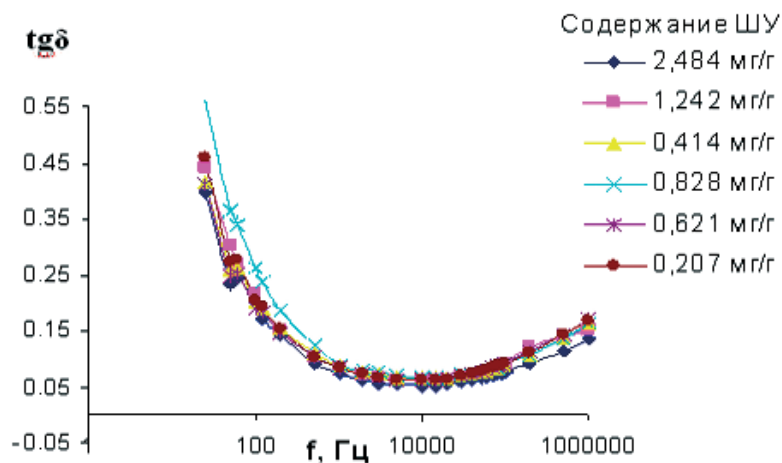


Рис. 2. Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь композитов с наполнителем ВаТiO₃, модифицированным введением углеродных наночастиц

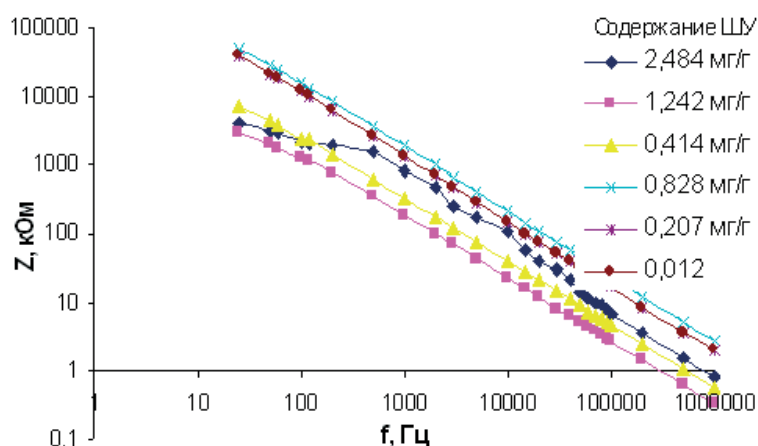


Рис. 3. Частотная зависимость общего сопротивления композитов с наполнителем BaTiO_3 , модифицированным введением углеродных наночастиц

Зависимость диэлектрической проницаемости от содержания ШУ имеет нелинейный характер, проходя через максимум при содержании ШУ 0.4 мг/г ($\epsilon \sim 250$) и снижаясь при дальнейшем увеличении количества вводимого ШУ (рис. 4). При этом удельная проводимость образцов не возрастет, а тангенс диэлектрических потерь даже несколько снижается, табл. 1. Таким образом, рост диэлектрической проницаемости связан не с электрическим влиянием вводимого ШУ, тем более учитывая его ничтожное количество, менее 0.25%. Известно, что при таких малых концентрациях [5] углеродные наполнители не оказывают существенного влияния на электрические свойства композитов, тогда как в данном случае диэлектрическая проницаемость варьируется от 68 до 250, т. е. почти в 4 раза. Соответственно, можно полагать, что на электрические свойства в данном случае в основном влияет изменение свойств поверхности модифицированных образцов.

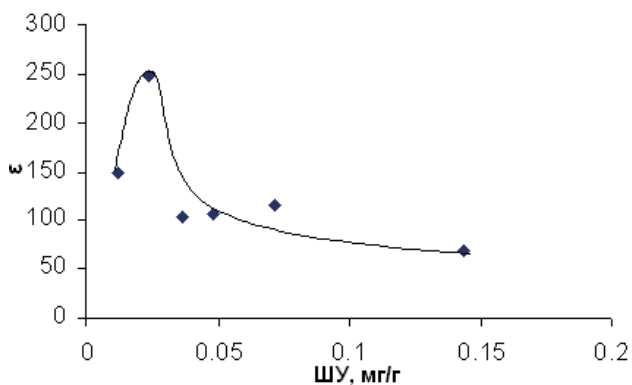


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости композитов от содержания ШУ на поверхности BaTiO_3

Введение нанок углерода приводит к изменению кислотно-основных свойств поверхности: увеличению содержания нейтральных гидроксильных групп с рКа 7.3, снижению содержания основных гидроксильных групп с рКа 12.8 и кислых гидроксильных групп с рКа 4.1 (рис. 5). Вероятно, наночастицы углерода адсорбируются на поверхности BaTiO_3 , в том числе за счет кислотных центров с рКа 4.1 и основных центров с рКа 12.8, в результате чего их количество в целом падает при введении ШУ и соответственно падает диэлектрическая проницаемость композитов. При этом центры с рКа 12.8 и 4.1 находятся в прямой корреляции друг с другом и обратной с содержанием центров с рКа 7.3, очевидно, что данные центры принадлежат шунгитовому углероду.

Как говорилось выше, наличие брэнстедовских основных центров, в частности с рКа 12.8, необходимо для интенсификации кислотно-основного взаимодействия с полимерной матрицей и повышения диэлектрической проницаемости композитов. Вследствие экранирования этих центров при адсорбции ШУ на поверхности титаната бария диэлектрическая проницаемость его композитов снижается для всех образцов кроме образца с содержанием ШУ в количестве 0.4 мг/г.

В целом, вся совокупность данных дает высокую положительную корреляцию значений диэлектрической проницаемости композитов с содержанием брэнстедовских основных (рКа 12.8) центров на поверхности наполнителя с $R=0.7$. Это согласуется с ранее полученными результатами, согласно которым именно центры данного типа отвечают за взаимодействие титаната бария с кислотными гидроксильными группами ЦЭПС в составе анало-

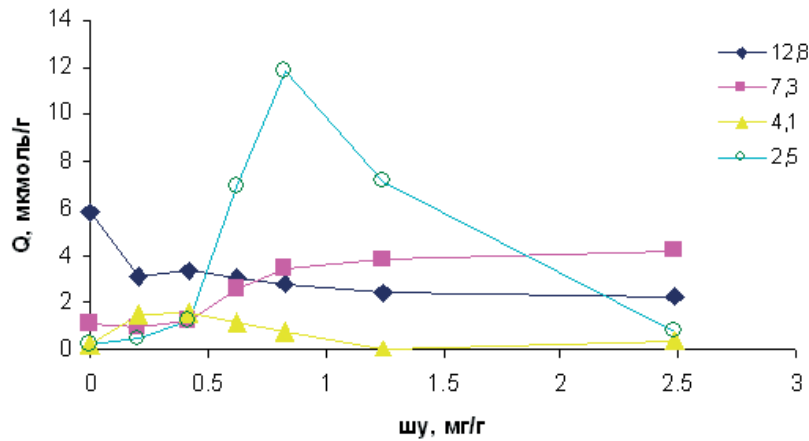


Рис. 5. Распределение центров адсорбции с рКа 12.8, 7.3, 4.1 и 2.5 на поверхности модифицированных и исходного образцов ВаТiО₃

гичных композитов и способствуют росту их диэлектрической проницаемости [1, 2].

В соответствии с предложенным в [1, 8] подходом, влияние свойств поверхности наполнителя на диэлектрическую проницаемость композитов можно осуществить с использованием уравнения Лихтенеккера [9]:

$$\varepsilon^k = \phi_1 \varepsilon_1^k + \phi_2 \varepsilon_2^k \quad (1)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — значения диэлектрической проницаемости титаната бария (4400) и ЦЭПС (19) соответственно; ϕ_1, ϕ_2 — объемная доля ВаТiО₃ (0.4) и ЦЭПС (0.6); k — константа, учитывающая структуру композита.

Поскольку структура композита определяется межфазными взаимодействиями, величина коэффициента k должна определяться их интенсивностью, которая в свою очередь коррелирует с суммарным содержанием центров с рКа 12.8, обозначенной как $Q_{(12.8)}$. Соответственно величина коэффициента k должна быть связана с величиной параметра $Q_{(12.8)}$. В первом приближении можно считать, что k линейно зависит от содержания на поверхности наполнителя активных центров, по которым идет взаимодействие:

$$k = a + b \cdot Q_{(12.8)} \quad (2)$$

где a и b — коэффициенты. Получаем модифицированную формулу Лихтенеккера:

$$\varepsilon^{a+b \cdot Q_{(12.8)}} = \varepsilon_1 \phi_1^{a+b \cdot Q_{(12.8)}} + \varepsilon_2 \phi_2^{a+b \cdot Q_{(12.8)}} \quad (3)$$

Представленные на рис. 6 экспериментальные данные аппроксимируются модифицированной формулой Лихтенеккера с коэффициентом корреляции 0.92, что указывает на справедливость пред-

ложенного подхода к описанию изучаемой системы. Коэффициент b в данном случае принимает значение 0.4, что близко к значению 0.34, полученному в ранее проведенных аналогичных экспериментах [10] по модифицированию этого же образца ВаТiО₃ ШУ также с высоким коэффициентом аппроксимации (0.99). Таким образом, наблюдается хорошая воспроизводимость результатов аппроксимации.

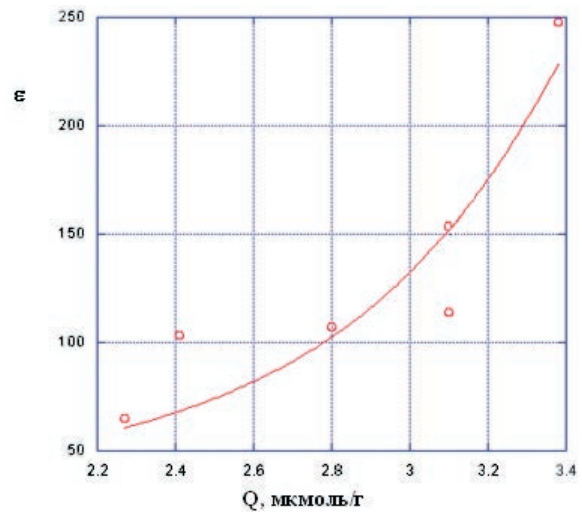


Рис. 6. Точки — зависимость диэлектрической проницаемости композитов от содержания центров с рКа 12.8 на поверхности модифицированного ВаТiО₃. Линия — аппроксимация с помощью уравнения (3)

Помимо диэлектрической проницаемости, важной характеристикой диэлектрических композиционных материалов является тангенс угла диэлектрических потерь. Предельные значения $tg\delta$ рассматриваемого композита, соответствующие

конденсатору с параллельным и последовательным соединением элементов, можно рассчитать по следующим формулам [11]:

$$\operatorname{tg} \delta_{\min} = \frac{(1 - \phi_2) \operatorname{tg} \delta_1 \varepsilon_1 + \phi_2 \operatorname{tg} \delta_2 \varepsilon_2}{(1 - \phi_2) \varepsilon_1 + \phi_2 \varepsilon_2} \approx 0.025 \quad (4)$$

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{(1 - \phi_2) \operatorname{tg} \delta_1 \varepsilon_2 + \phi_2 \operatorname{tg} \delta_2 \varepsilon_1}{(1 - \phi_2) \varepsilon_2 + \phi_2 \varepsilon_1} \approx 0.18 \quad (5)$$

где ϕ_2 — объемная доля ЦЭПС; $\operatorname{tg} \delta_1$, $\operatorname{tg} \delta_2$ — значения тангенса угла диэлектрических потерь титаната бария и ЦЭПС соответственно.

В отличие от диэлектрической проницаемости тангенс угла диэлектрических потерь имеет положительную корреляцию не с содержанием брэнстедовских основных, а с количеством брэнстедовских кислотных центров с рКа 2.5, что также согласуется с ранее полученными данными [1]. Такая взаимосвязь была объяснена наличием сорбированной воды.

Влагосодержание исследуемых модифицированных образцов титаната бария коррелирует с тангенсом угла диэлектрических потерь композитов и с количеством центров адсорбции с рКа 2.5 на поверхности ВаTiO₃ с коэффициентами корреляции 0.87 и 0.71 соответственно.

Указанное предположение полностью согласуется с литературными данными. В частности, в [12] на примере более 30 минеральных веществ, используемых в качестве наполнителей в бетонах, было установлено, что физическая сорбция воды протекает на поверхностных центрах со значениями рКа в диапазоне 0–7. В [13] было показано, что физическая сорбция воды на поверхности оксида алюминия различной модификации происходит на центрах с рКа 2.5 и 4.1.

ВЫВОДЫ

Декорирование поверхности титаната бария наночастицами ШУ позволяет изменять диэлектрическую проницаемость композита состава ЦЭПС-ВаTiO₃ в диапазоне 68–250 за счет управления межфазными взаимодействиями в системе посредством регулирования содержания активных центров с рКа 12.8 на поверхности титаната бария. Модифицированное уравнение Лихтенеккера адекватно

описывает экспериментальные результаты и позволяет прогнозировать свойства композитов в зависимости от кислотно-основных свойств поверхности наполнителя.

Значение тангенса угла диэлектрических коррелирует с содержанием на поверхности наполнителя центров с рКа 2.5, по которым протекает адсорбция воды, определяющая рост величины $\operatorname{tg} \delta$.

В целом полученные результаты перспективны для создания полимерно-неорганических композитов высокими диэлектрическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14–07–00277, Минобрнауки РФ (гос. контракт 14.574.21.0002) и гранта для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев М. М. Дис. ... док. тех. наук. СПб. 2013. 298 с.
2. Хамова Т.В., Коловангина Е. С., Мякин С. В. и др. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. Вып. 7. С. 1216–1218.
3. Мякин С.В., Корсаков В. Г., Панова Т. И. и др. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 6. С. 65–73.
4. Мурадян В.Е., Соколов Е. А., Бабенко С. Д. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 84–87.
5. Xu J., Wong C. P. // Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference. Las Vegas, 2004. S. 536–541.
6. Рожкова Н. Н. Нанопуглерод шунгитов. Петрозаводск, 2011. 100 с.
7. Алексеев С. А., Корсаков В. Г., Сычев М. М. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 1–4.
8. Sychov M. // Smart nanocomposites. 2014. В печати.
9. Новые материалы / Под ред. Ю. С. Карабасова. М., 2002. 736 с.
10. Дульнев Г. Н., Волков Д. П., Доброчасов М. // Инженерно-физический журнал. 1987. Т. 52. Вып. 3. С. 425.
11. Коловангина Е. С., Мякин С. В., Сычев М. М. и др. // Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки 2013». СПб., 2013. С. 31.
12. Шангина Н. Н. Дис. ... докт. тех. наук. СПб., 1998. 387 с.
13. Иконникова К. В., Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2007. 22 с.

Сычев Максим Максимович — д. т. н., доцент, зав. кафедрой теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); тел.: (812) 4949397, e-mail: msychov@yahoo.com

Sychov Maxim M. — Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of Theoretical Foundations of Materials Science, St-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949397, e-mail: msychov@yahoo.com

Васина Екатерина Сергеевна — аспирант кафедры теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); тел.: (812) 4949397, e-mail: ledykatrin@mail.ru

Мякин Сергей Владимирович — к. х. н., доцент, преподаватель кафедры теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); тел.: (812) 4949397, e-mail: sergey_mjakin@mail.ru

Рожкова Наталья Николаевна — к. г.-м. н., зав. лабораторией физико-химических исследований нанокристаллических материалов института геологии карельского научного центра РАН; тел.: (142) 780189, e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru

Сударь Николай Тобисович — д. ф.-м. н., доцент, профессор кафедры интегральной электроники, Санкт-Петербургский государственный политехнический институт; тел.: (812) 5527621, e-mail: sudar53@mail.ru

Vasina Ekaterina S. — post graduate student of the Department of Theoretical Foundations of Materials Science, St-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949397, e-mail: ledykatrin@mail.ru

Mjakin Sergey V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Theoretical Foundations of Materials Science, St-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949397, e-mail: sergey_mjakin@mail.ru

Rozhkova Natalia N. — Cand. Sci. (Geol.-Min.), Head of The Laboratory of Physical and Chemical Research Institute of Geology of Nanocarbon Materials, Institute of Geology, Karelian Research Centre, RAS; tel.: (142) 780189, e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru

Sudar Nicholay T. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Integrated Electronics, St-Petersburg State Polytechnical University; tel.: (812) 5527621, e-mail: sudar53@mail.ru

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК In_2O_3 , ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РЕАКТИВНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2014 А. М. Ховив¹, Н. Н. Афонин², В. А. Логачева¹, Ю. А. Герасименко³, А. Н. Лукин¹, М. В. Лобанов¹, Ю. Ю. Шамарина²

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

²Воронежский государственный педагогический университет, ул. Ленина, 86, 394043 Воронеж, Россия

³ОАО «Научно-исследовательский институт полупроводникового машиностроения», Ленинский проспект, 160а, 394033 Воронеж, Россия

e-mail: kcmf@vsu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2014 г.

Аннотация. Методом реактивного магнетронного распыления индия в плазме аргона и кислорода с использованием модернизированной установки СИАМ, построенной на базе вакуумного поста УВН-1, синтезированы однофазные нанокристаллические пленки In_2O_3 со структурой биксбиита. Размер кристаллитов, определенный по уширению рефлексов, составил 6 нм. Методами адсорбционной спектроскопии в области края собственного поглощения установлено, что пленки оксида индия имеют два типа переходов: энергия непрямых переходов составляет значение $E_{gi}=2.93$ эВ, а прямых переходов $E_{gd}=3.67$ эВ. Термообработка в потоке кислорода показала, что максимальное пропускание 84% было достигнуто при температуре $T=473$ К. При увеличении температуры до 773 К ширина запрещенной зоны уменьшается до $E_g=3.64$ эВ, что связано с размерным эффектом — увеличением до 14 нм размеров зерен In_2O_3 при кристаллизации.

Ключевые слова: нанокристаллические пленки оксида индия In_2O_3 , магнетронное реактивное распыление, термоокисление, оптические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные проводящие оксиды находят широкое применение в оптоэлектронике. Среди них следует выделить оксид индия In_2O_3 — широкозонный полупроводник с $E_g=3.75$ [1], обладающий при комнатной температуре низким сопротивлением $2.2 \cdot 10^{-3}$ Ом см и оптической прозрачностью >85% [2]. Сочетание большой ширины запрещенной зоны с высокой концентрацией носителей заряда определяет оптические свойства In_2O_3 — высокую прозрачность в видимой области электромагнитного спектра и высокую отражательную способность в ИК-области. Оксид индия механически прочен, тонкие пленки In_2O_3 обладают хорошей адгезией ко многим материалам. Используются в качестве прозрачных проводящих покрытий при изготовлении жидкокристаллических дисплеев, мониторов портативных компьютеров, электролюминесцентных ламп, электродов к фотопрово-

дящим солнечным и топливным элементам (в том числе к высокотемпературным) [3, 4].

Известно много способов получения прозрачных проводящих пленок на основе оксида индия. В работе [5] пленки оксида индия толщиной 400 нм, полученные термическим осаждением металлического индия на стеклянные подложки при комнатной температуре с последующим отжигом на воздухе при температурах 423 и 623 К в течение 60 с, имели пропускание в видимой области и ближнем ИК около 95%, отражение 2%, ширину запрещенной зоны 3.7—3.8 эВ, среднее значение показателя преломления 1.4. Пленки оксида индия, полученные методом импульсного лазерного осаждения при низкой температуре подложки, были аморфными, а при высокой температуре имели кристаллическую структуру. Электросопротивление составило значение $3 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, оптическое пропускание в видимом диапазоне 87% [6].

Применение реактивного магнетронного распыления на постоянном токе в процессах получения пленок оксида индия основано на следующих преимуществах: распыление металлической мишени индия в присутствии реактивного газа кислорода, высокие скорости осаждения, однородность пленок на больших площадях и прецизионный контроль состава осажденной пленки. Физические свойства пленок In_2O_3 , осажденных данным методом, зависят от параметров распыления, таких как парциальное давление кислорода, температура подложки, напряжение смещения подложки, давление распыления, расстояние мишень-подложка [7, 8].

В работе [9] методом реактивного высококачественного распыления с одновременной ионной обработкой были получены тонкие пленки оксида индия, пропускание которых в оптическом диапазоне 450—1100 нм составило 80 %, ширина запрещенной зоны 3.50—3.60 эВ. Характеристики пленок определялись значением тока ионной обработки, которая в процессе распыления уменьшает их удельное сопротивление до $2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см.

Синтез пленок In_2O_3 осуществляется также методом газофазного осаждения [10, 11], золь-гель методом [12], послойным атомным осаждением и др. Однако эти методы требуют высокой температуры подложки при осаждении до 773 К или последующего отжига пленок при температуре до 973 К [13]. Это условие накладывает определенные трудности при синтезе пленок In_2O_3 на термочувствительных подложках и при их использовании в гибких оптоэлектронных устройствах, солнечных элементах, органических светоизлучающих диодах. Поэтому разработка низкотемпературных методов синтеза пленок In_2O_3 , не требующих последующей термической обработки и позволяющих получать пленки хорошего качества, является актуальной задачей.

Цель работы: разработка низкотемпературного метода нанесения оксидных пленок In_2O_3 с сохранением их высокой прозрачности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки In_2O_3 осаждали на подложки монокристаллического кремния *n*-типа проводимости. Для оптических измерений использовались подложки из плавленого кварца, очистка которых осуществлялась в хромовой смеси с последующей промывкой в деионизованной воде. Осаждение оксидных пленок проводили в модернизированной

установке СИАМ, построенной на базе вакуумного поста УВН-1, методом реактивного магнетронного распыления в плазме аргона и кислорода (50%Ar + 50%O₂) при общем давлении в вакуумной камере $P_{\text{общ}} = 26.7 \cdot 10^{-2}$ Па. Перед процессом распыления камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления $6.7 \cdot 10^{-4}$ Па. Ток разряда составлял 0.1 А, напряжение разряда было 424 В, время распыления 30 минут. Материалом катода служила мишень металлического индия с содержанием примесей не более 0.01 ат. %. Термоокисидирование осуществляли в реакторе печи резистивного нагрева в течение 30 минут при температурах: 473, 623, 723 К. Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок оксидов индия на кремниевых подложках и кварце проводили на дифрактометре ДРОН 4—07 с использованием CoK_α — излучения в режиме непрерывного сканирования с угловым разрешением 0.1° и временем экспозиции в каждой точке 1 с. Межплоскостные расстояния d_{hkl} и интенсивности *I* (по максимуму и интегральные) дифракционных линий оценивали по специальным программам на ЭВМ. Рентгенофазовый анализ проводили, сравнивая полученные значения d_{hkl} с табличными данными ICDD в редакции 2007 г.

Средние размеры зерен полученной пленки оксида индия были оценены из уширений рефлексов на дифрактограммах по формуле Дебая–Шерера:

$$d = k\lambda/\beta_{1/2} \cos\theta,$$

где *d* — средний размер кристаллитов (нм), λ — длина волны использованного излучения ($\lambda_{\text{CoK}_\alpha} = 0.179021$ нм), β — ширина пика на половине высоты (рад), θ — дифракционный угол рефлекса 222 (град), $k = 0.9$.

Спектры пропускания пленок снимались на двухлучевом приборе UV2440 фирмы Shimadzu в диапазоне длин волн 190—900 нм. В качестве эталона использовалась кварцевая подложка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах пленочных образцов, полученных сразу после реактивного магнетронного распыления в плазме аргона и кислорода, были обнаружены рефлексы In_2O_3 кубической структуры с параметрами решетки: $a = 10.118$ Å, которой принадлежат рефлексы с межплоскостными расстояниями: $d = 5.0793$ Å, $d = 4.1519$ Å, $d = 2.9522$ Å, $d = 2.5740$ Å, $d = 2.2448$ Å, $d = 2.1340$ Å, $d = 1.9716$ Å, $d = 1.8319$ Å, $d = 1.6111$ Å. (рис. 1).

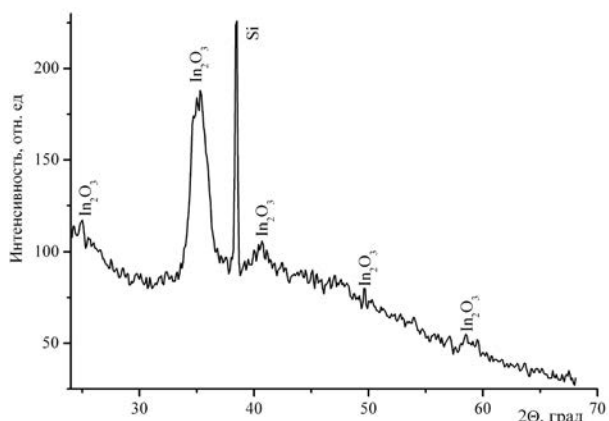


Рис 1. Дифрактограмма пленки In_2O_3 после реактивного магнетронного распыления

После термообработки в потоке кислорода до $T_{\text{отж}} = 773 \text{ K}$ методом РФА установлено, что состав пленки не меняется, но интенсивность и полуширина рефлекса (222) с межплоскостным расстояние $d = 2.9522 \text{ \AA}$ для In_2O_3 увеличивается, а его полуширина уменьшается, что свидетельствует о росте кристалличности оксидной пленки с увеличением температуры отжига, рис. 2, табл. 1.

Размер кристаллитов In_2O_3 в пленках после магнетронного распыления составил 6 нм. С ростом температуры отжига в условиях эксперимен-

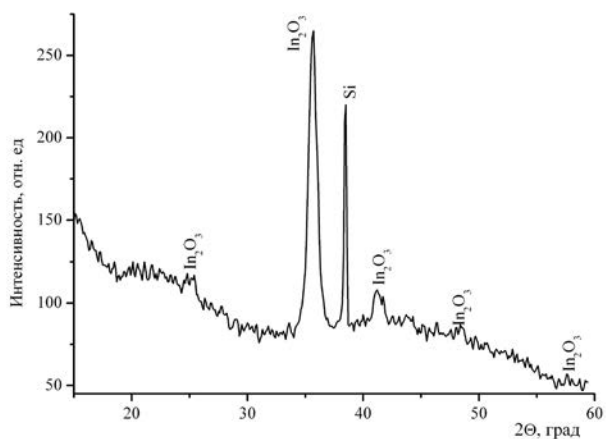


Рис. 2. Дифрактограмма пленки In_2O_3 после термообработки при $T_{\text{отж}} = 773 \text{ K}$ в течение 30 минут

Таблица 1. Изменение полуширины рефлекса In_2O_3 (222) в зависимости от условий синтеза

In_2O_3 (222)	Режимы обработки			
	Реактивное магнетронное распыление	Термоокисидирование, $T_{\text{отж}} = 473 \text{ K}$	Термоокисидирование $T_{\text{отж}} = 623 \text{ K}$	Термоокисидирование $T_{\text{отж}} = 773 \text{ K}$
Полуширина рефлекса, град	1.7240	1.1480	1.0980	0.8410

та наблюдали увеличение размеров кристаллических зерен от 9.7 до 14 нм, рис. 3.

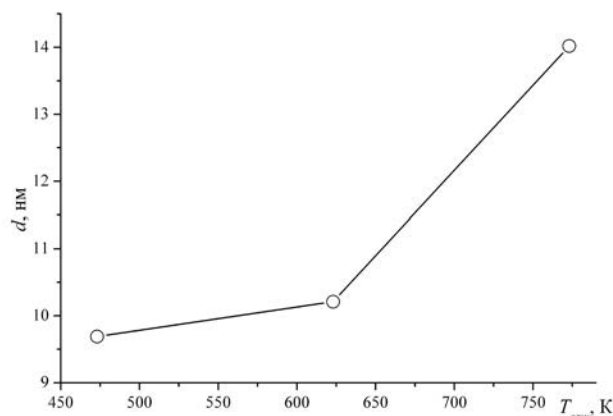


Рис. 3. Изменение размеров кристаллитов пленки In_2O_3 в зависимости от температуры отжига

Для пленок In_2O_3 , осажденных на подложки из плавяного кварца, были получены спектры пропускания в зависимости от условий синтеза. На спектрах пропускания пленок In_2O_3 после магнетронного реактивного распыления в области длин волн 200—300 нм наблюдалось поглощение ($T \approx 0 \div 20\%$), а в области длин волн от 380 нм до 1100 нм оптическое пропускание ($T \approx 77\%$), рис. 4,

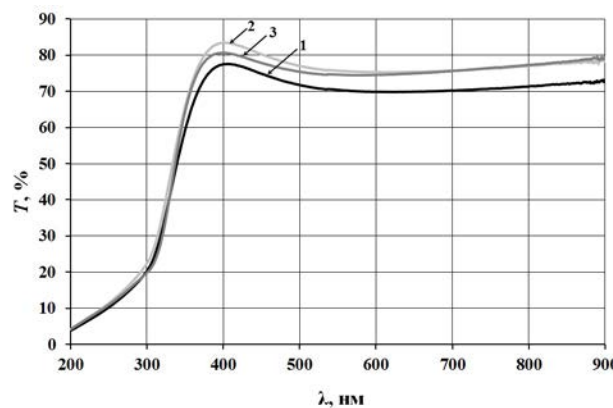


Рис. 4. Спектр пропускания пленок In_2O_3 после реактивного магнетронного распыления (1) и термоокисидирования: $T_{\text{отж}} = 473 \text{ K}$ (2); $T_{\text{отж}} = 773 \text{ K}$ (3)

кривая 1. Максимум пропускания более 80% при длине волны 395 нм, лежащий сразу за краем поглощения, интересен для практического использования: здесь имеем довольно узкий фильтр для данной длины волны.

После термообработки в потоке кислорода при $T_{отж} = 473$ К в этом максимуме наблюдали увеличение пропускания до 84%, рис. 4, кривая 2, а при $T_{отж} = 773$ К пропускание уменьшалось до 82%, рис. 4, кривая 3.

Край поглощения пленки оксида индия, полученной реактивным магнетронным распылением, сложный — состоит из двух участков. На зависимости оптической плотности в координатах $(D \cdot hv)^{1/2}$ от (hv) можно выделить участок, линейная экстраполяция которого указывает на наличие непрямого разрешенного перехода с энергией $E_{gi} = 2.93$ эВ, рис. 5а.

Линейная экстраполяция оптической плотности в координатах $(D \cdot hv)^2$ от (hv) позволила обнаружить прямой разрешенный переход с энергией $E_{gd} = 3.67$ эВ. Зависимость оптической плотности в области больших (>380 нм) длин волн носит степенной характер, что характерно для поглощения свободными носителями (степень указывает на механизм рассеяния носителей), рис. 5б, кривая 1.

После термооксидирования при $T_{отж} = 473$ К энергия прямых оптических переходов увеличивается до 3.75 эВ, а с увеличением температуры отжига до 773 К уменьшается до 3.64 эВ (рис. 5б, кривые 2, 3). Наблюдаемая тенденция уменьшения значений энергий переходов с ростом температуры отжига свидетельствует о росте кристалличности и упорядоченности ее структуры.

Край поглощения в нанокристаллических материалах определяется энергией перехода между уровнями, положение которых зависит от размера частицы d ($E_g \sim 1/d^2$) [14]. Увеличение размера зерен приводит к уменьшению энергии перехода. Поэтому наблюдаемое уменьшение прозрачности пленок с ростом температуры отжига может быть обусловлено размерным эффектом — с увеличением размеров кристаллитов уменьшается ширина запрещенной зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного реактивного распыления в плазме аргона и кислорода на подложках монокристаллического кремния и плавящего кварца синтезированы без последующей термообработки нанокристаллические пленки оксида ин-

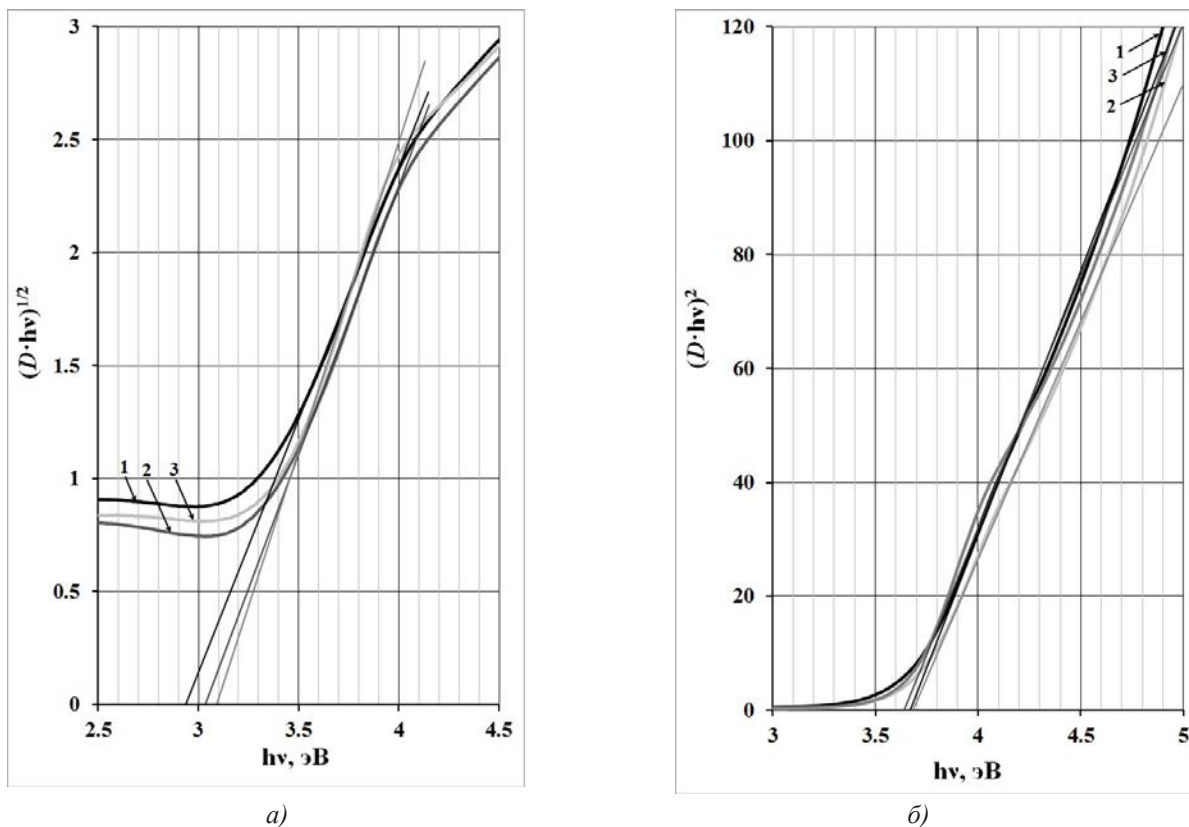


Рис. 5. Спектр поглощения пленки In_2O_3 в координатах $(D \cdot hv)^{1/2}$ от hv (а) и в координатах $(D \cdot hv)^2$ от hv (б) после реактивного магнетронного распыления (1) и термооксидирования: $T_{отж} = 473$ К (2); $T_{отж} = 773$ К (3)

дия In_2O_3 кубической модификации. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая-Шерера, составил значение 6 нм.

Термоокисление пленок In_2O_3 в потоке кислорода при температурах 473—573 К приводит к увеличению интенсивности дифракционного пика, соответствующего In_2O_3 (222), а его ширина на полувысоте уменьшается, что обусловлено снижением количества структурных дефектов пленки и увеличением размеров зёрен кристаллитов до 14 нм.

Исследование оптических свойств пленок In_2O_3 показало, что в области края оптического поглощения имеют место два механизма переходов. Энергии непрямых и прямых разрешенных переходов составили значения 2.93 эВ и 3.67 эВ соответственно. Энергия переходов для пленок In_2O_3 кубической модификации с увеличением температуры отжига до 773 К смещается в сторону меньших значений, что связано с ростом размеров кристаллитов.

Следует отметить, что структурные и оптические параметры пленок In_2O_3 , синтезированных методом реактивного магнетронного распыления, даже без последующей термообработки сопоставимы с параметрами пленок, получаемыми другими методами при более высоких температурах.

Таким образом, разработанная технология магнетронного реактивного осаждения является эффективным методом низкотемпературного синтеза тонких нанокристаллических пленок In_2O_3 , что особенно важно при производстве органических светоизлучающих диодов, солнечных элементов на термочувствительных подложках.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (госконтракт № 13—03—97501 p_центр_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Walsh A., DaSilva J.L.F., Wei S. H., et al. // Phys. Rev. Lett. V. 100. P. 167402—1.
2. Girtan M. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 184. № 2—3. P. 219—224.
3. Granqvist C. G. // Sol. Energy Mater. and Solar Cells. 2007. V. 91. P. 1529—1598.
4. Wang L., Yoon M. H., Lu G., et al. // Nat. Mater. 2007. V. 6. № 4. P. 317.
5. Kathan N. Abdullah // Tikrit J. of Pure Science. 2010. V. 15. № 1. P. 26—265.
6. Adurodija F. O., Izumi H., Ishihara T., et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 3059.
7. Mohan Babu P., Radhakrishnaa B., Venkata Rao G., et al. // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. 2004. V. 6. № 1. P. 205—210.
8. G. Kiriakidis, N. Katsarakis // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. S3757—S3768.
9. Крылов П. Н., Закирова Р. М., Федотова И. В. // ФТП. 2013. Т. 47. № 10. С. 57—72.
10. Girtan M., Folcher G. // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 172. № 2—3. P. 242—250.
11. Pramod N. G., Pandey S. N., Sahay P. P. // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 5. P. 4151—4158.
12. Francioso L., Forleo A., Capone S., et al. // Sens. Actuators, B: Chemical. 2006. V. 114. № 2. P. 646—655.
13. Kazuhiro Kato, Hideo Omoto, Takao Tomioka, et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 520. № 1. P. 110—116.
14. Суздалев И. П. Физико-химия нанокластеров, нано-структур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.

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

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

Афонин Николай Николаевич — д. х. н., профессор, Воронежский государственный педагогический университет; тел.: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Afonin Nikolay N. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State Pedagogical University; tel: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

Логачева Вера Алексеевна — к. х. н., ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Logacheva Vera A. — Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

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

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

Лукин Анатолий Николаевич — к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 2208345, e-mail: alukin@phys.vsu.ru

Лобанов Михаил Викторович — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, email: misha_lobanoff@mail.ru

Шамарина Юлия Юрьевна — к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный педагогический университет; тел.: (908) 1497049, e-mail: nauyuliya@yandex.ru

Lukin Anatoly N. — Cand. Sci. (Phys.-Math), Associate Professor, Department of Solid State Physics and Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (4732) 2208345, e-mail: alukin@phys.vsu.ru

Lobanov Mihail V. — post-graduate student of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, email: misha_lobanoff@mail.ru

Shamarina Yuliya Y. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemistry, Voronezh State Pedagogical University; tel.: (908) 1497049, e-mail: nauyuliya@yandex.ru

ОПЕЧАТКИ

Редакция приносит свои извинения за допущенные опечатки в предыдущих номерах за 2014 год:

ТОМ 16, № 1

М. Ю. Крысин и др. СРАВНЕНИЕ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АМИДОПРОПИЛБЕТАИНОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

на стр. 53 **читай** «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» **вместо** «Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.G25.31.0007)».

Х. С. Шихалиев и др. ПОЛУЧЕНИЕ N-АЦИЛСАРКОЗИНАТОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

на стр. 97 **читай** «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» **вместо** «Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.G25.31.0007)».

К. Д. Шихалиева и др. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА N-АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

на стр. 102 **читай** «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» **вместо** «Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.G25.31.0007)».

ТОМ 16, № 2

М. Ю. Крысин и др. ОКСИД КРЕМНИЯ КАК ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗАТОР В СИНТЕЗЕ N, N-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛАМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ КОКОСОВОГО МАСЛА

на стр. 170 **читай** «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» **вместо** «Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.G25.31.0007)».

Н. В. Столповская и др. ВЛИЯНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ПЕНООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ АМИДОПРОПИЛГИДРОКСИСУЛЬФОБЕТАИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

на стр. 209 **читай** «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» **вместо** «Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.G25.31.0007)».