

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ФОСФОРА В СЛОЯХ КРЕМНИЯ, АМОРФИЗОВАННЫХ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ

© 2007 О. В. Александров, А. Б. Милош

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Поступила в редакцию 11.10.06

Исследована кинетика электрической активации примеси фосфора в слое монокристаллического кремния, аморфизованного имплантацией, при пониженных температурах термического отжига. Процесс активации рассмотрен на базе зависимостей от времени и температуры отжига поверхностного (слоевого) сопротивления. Показано, что электрическая активация фосфора начинается с монокристаллической части имплантированного слоя и только после ее завершения начинается электрическая активация в аморфизованной части имплантированного слоя, обусловленная твердофазной эпитаксиальной кристаллизацией.

### ВВЕДЕНИЕ

Повышение степени интеграции современных ИМС осуществляется путем уменьшения боковых и вертикальных размеров элементов. Для уменьшения вертикальных размеров используется как понижение энергии ионов при ионной имплантации, так и уменьшение температуры постимплантационного отжига. Как известно [1, 2], ионная имплантация сопровождается образованием в имплантированном слое высокой концентрации радиационных дефектов, количество которых растет с увеличением дозы имплантации вплоть до аморфизации. Механизм образования радиационных дефектов весьма сложный. При внедрении в кристаллическую подложку ионы подвергаются электронным и ядерным столкновениям, однако только ядерные взаимодействия приводят к смещению атомов подложки из узлов кристаллической решетки [2—4]. При этом возникают первичные радиационные дефекты — вакансии, собственные междоузельные атомы и пары Френкеля. При взаимодействии вакансий и междоузельных атомов друг с другом, а также с атомами примеси образуются вторичные радиационные дефекты — комплексы и кластеры точечных дефектов. Если концентрация смещенных атомов сравнима с концентрацией атомов матрицы ( $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) или концентрация вторичных дефектов достигает примерно 10 ат. %, то имплантированный материал становится аморфным [2, 4].

Радиационные дефекты являются причиной неполной электрической активации легирующей примеси после ионной имплантации. Для увели-

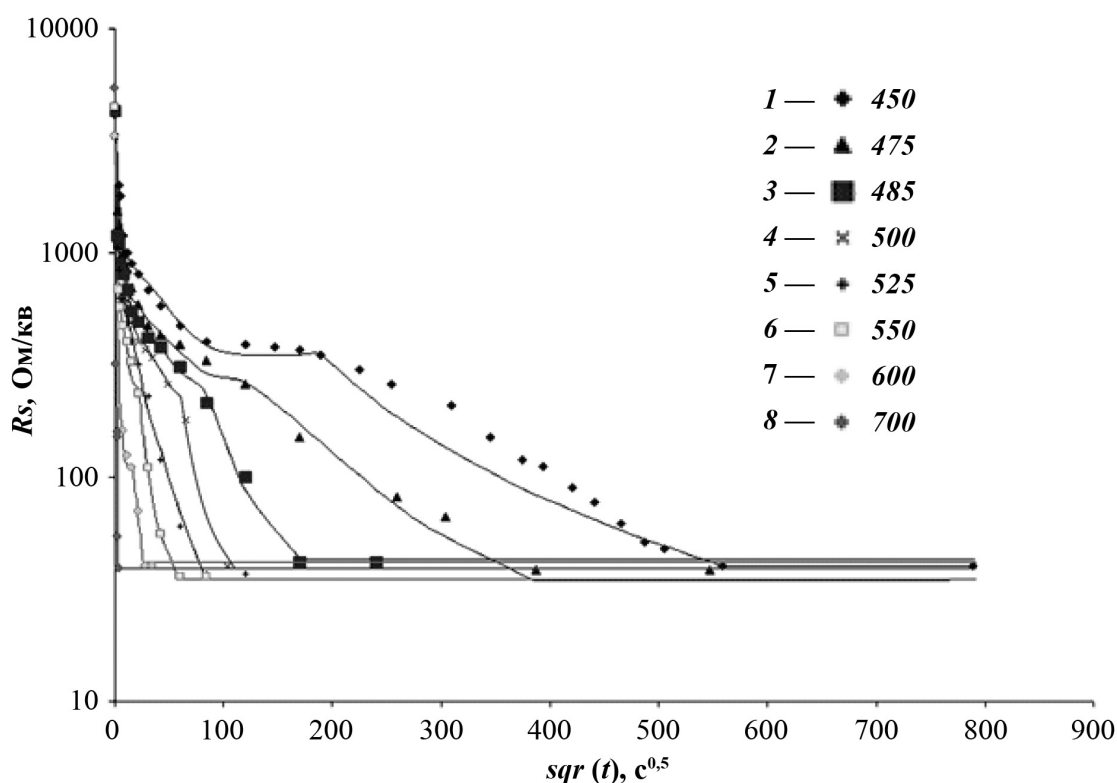
чения степени электрической активации, необходимо проведение термического отжига, который уменьшает концентрацию радиационных дефектов и снижает их отрицательное воздействие на электрические свойства полупроводниковых структур.

Электрическая активация примеси в неаморфизованных слоях полупроводников происходит при термических отжигах вследствие встраивания атомов примеси в кристаллическую решетку подложки и отжига радиационных дефектов, создающих компенсирующие уровни в запрещенной зоне [2, 4]. Электрическая активация примеси в аморфизованном слое полупроводников происходит при термических отжигах вследствие твердофазной эпитаксиальной кристаллизации данного слоя [4].

Целью данной работы являлось исследование кинетики электрической активации примеси фосфора в слое монокристаллического кремния, аморфизованного имплантацией, при пониженных температурах термического отжига. Процесс активации изучался на базе зависимостей от времени и температуры отжига поверхностного (слоевого) сопротивления, как одной из наиболее чувствительных к радиационным дефектам характеристик полупроводниковых слоев.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных использовались пластины кремния, выращенного методом Чохральского, марки КДБ-1 ориентации (111). В пластины была



**Рис. 1.** Зависимости слоевого сопротивления от времени отжига при температурах, °С: 1 — 450; 2 — 475; 3 — 487,5; 4 — 500; 5 — 525; 6 — 550; 7 — 600; 8 — 700. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет.

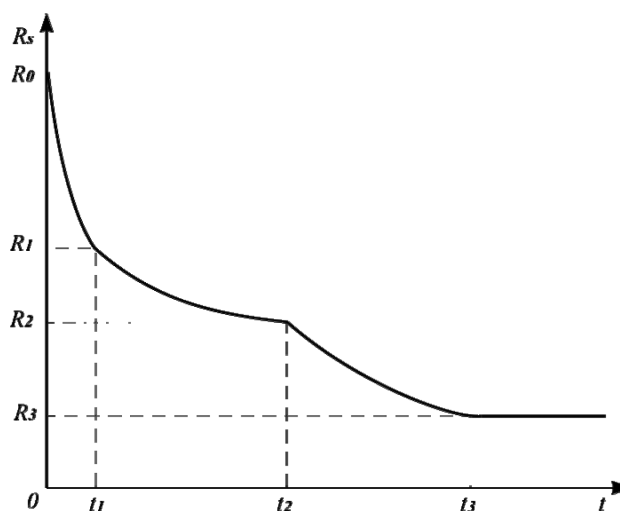
проведена имплантация ионов фосфора с энергией  $E = 100$  кэВ и дозой  $Q = 8.1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Отжиги образцов проводились в термической печи в диапазоне температур  $T = 450 \div 700$  °С в течение времени от 3 секунд до 18 часов. Слоево сопротивление ( $R_s$ ) измерялось с помощью четырехзондового метода.

По экспериментальным данным были построены зависимости изменения слоевого сопротивления от времени отжига  $R_s(t)$  при различных температурах, приведенные на рис. 1 значками.

### АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

Как видно из рис. 1, электрическая активация примеси фосфора в имплантированных слоях кремния происходит в несколько этапов, схематично представленных на рис. 2. Эти этапы можно связать с параллельным подключением проводимостей, обусловленных различными механизмами активации. Начальное значение слоевого сопротивления  $R_0$  лежит в диапазоне  $3320 \div 5400$  Ом/кв. Первая точка перегиба ( $R_1$ ) с увеличением температуры отжига падает от 900 до 160 Ом/кв, вторая

точка перегиба ( $R_2$ ) падает от 350 до 100 Ом/кв. Конечное значение слоевого сопротивления по завершении отжига ( $R_3$ ) не зависит от температуры отжига и составляет  $36 \div 40$  Ом/кв. Характерные точки этапов электрической активации и найденные соответствующие кинетические параметры



**Рис. 2.** Общий вид зависимости слоевого сопротивления от времени отжига при постоянной температуре.

Таблица

$T, ^\circ\text{C}$	$R_0, \text{Ом/кВ}$	$R_1, \text{Ом/кВ}$	$R_2, \text{Ом/кВ}$	$R_3, \text{Ом/кВ}$	$\tau_1, \text{с}$	$t_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$	$t_2, \text{с}$	$t_3, \text{с}$	$V_a, \text{см/с}$
450	4100	900	350	40	100	600	5000	$3,6 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-11}$
475	4300	590	260	38,5	68	480	3000	$1,44 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
487,5	4300	550	215	42	35	240	2500	$7,2 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^4$	$7,7 \cdot 10^{-10}$
500	3320	500	200	40	24	120	1900	$4,2 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	$8,2 \cdot 10^{-9}$
525	4400	485	120	37	3	30	714	960	$7,2 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^{-9}$
550	4500	480	115	36	1,4	15	434	480	$3,6 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^{-9}$
600	3320	160	110	40	0,9	9	49	240	780	$4,2 \cdot 10^{-8}$
700	5400	320	100	39	0,4	3	0,7	7	13	$3,8 \cdot 10^{-6}$

при разных температурах отжига приведены в таблице.

На первом ( $t < t_1$ ) и втором ( $t_1 < t < t_2$ ) этапах падение слоевого сопротивления можно аппроксимировать экспоненциальными зависимостями от времени:

$$R_{s1}(t) = (R_0 - R_1) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + R_1;$$

$$R_{s2}(t) = (R_1 - R_2) \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_2}\right) + R_2,$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — постоянные времени отжига на первом и втором этапах, соответственно. Постоянные времена отжига  $\tau_1$  и  $\tau_2$  уменьшаются с ростом температуры отжига (см. таблицу) в соответствии с выражениями:  $\tau_1 = \tau_{01} \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right)$  и  $\tau_2 = \tau_{02} \exp\left(\frac{E_2}{kT}\right)$ , где  $E_1$  и  $E_2$  — соответствующие энергии активации отжига,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура отжига.

Из экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 1, были определены параметры кинетических зависимостей электрической активации примеси фосфора на первом и втором этапах отжига (рис. 3 а, б):  $\tau_{01} = 2,4 \cdot 10^{-7}$  с,  $E_1 = 1,20$  эВ,  $\tau_{02} = 1,5 \cdot 10^{-8}$  с,  $E_2 = 1,54$  эВ.

Было установлено, что на третьем этапе ( $t_2 < t < t_3$ ) рост проводимости происходит по линейному закону (рис. 4):

$$\sigma(t) = b(t-t_2),$$

где коэффициент  $b = \frac{\sigma_3}{t_3 - t_2}$ ,  $\sigma_3 = R_3^{-1} - R_2^{-1}$ . Соот-

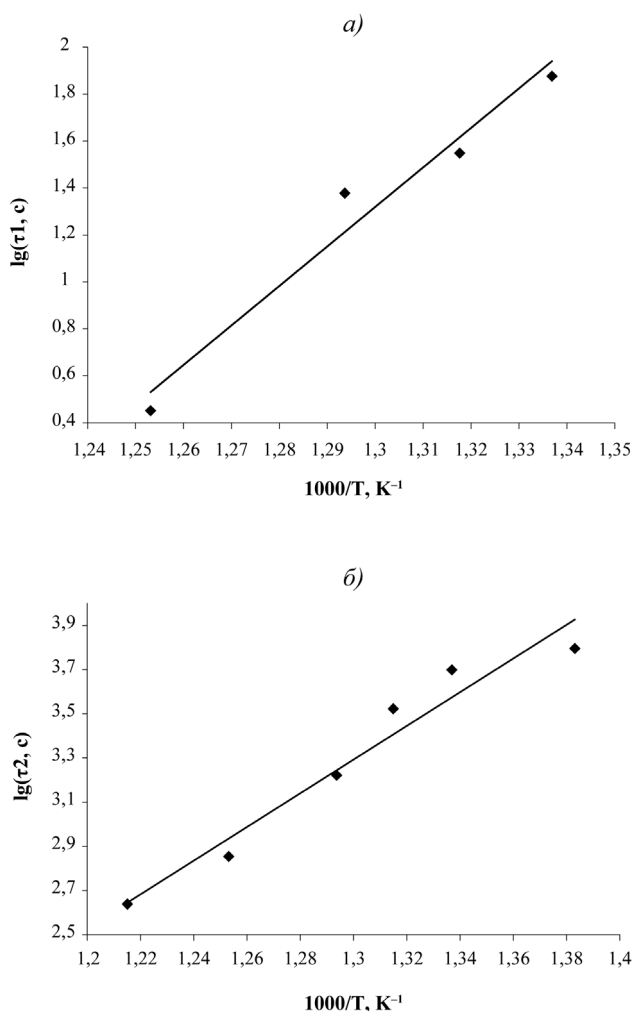


Рис. 3. Логарифмические зависимости  $\tau_1$  (а) и  $\tau_2$  (б) от обратной температуры. Точки — эксперимент, прямые — аппроксимация с параметрами:  $\tau_{01} = 2,4 \cdot 10^{-7}$  с,  $E_1 = 1,2$  эВ и  $\tau_{02} = 1,5 \cdot 10^{-8}$  с,  $E_2 = 1,54$  эВ.

ветственно, падение слоевого сопротивления на этом этапе происходит по обратно-пропорциональному закону:

$$R_{s3}(t) = 1/[b(t - t_2)].$$

Общая зависимость слоевого сопротивления от времени отжига описывается зависимостью, соответствующей параллельному соединению трех слоевых сопротивлений:

$$R_{s\Sigma}^{-1}(t) = R_{s1}^{-1}(t) + R_{s2}^{-1}(t) + R_{s3}^{-1}(t).$$

С увеличением температуры отжига длительности всех этапов активации сокращаются. На рис. 1 сплошными линиями приведены зависимости слоевого сопротивления от времени при различных температурах отжига, рассчитанные с использованием найденных параметров.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После имплантации ионов фосфора в монокристаллический кремний с дозой, превышающей порог аморфизации, большая часть примеси оказывается в аморфизованной части имплантированного слоя, в которой не проявляет донорных свойств. Остальная часть примеси остается в неаморфизованной

части имплантированного слоя, в котором лишь небольшая ее часть занимает узлы кристаллической решетки, проявляя электрическую активность.

Как видно из полученных результатов, активация фосфора происходит в три этапа, на которых работают различные механизмы активации. На первых двух этапах работают механизмы, связанные со встраиванием атомов примеси в кристаллическую решетку кремния и с отжигом радиационных дефектов, создающих компенсирующие уровни в запрещенной зоне. Кинетика активации на этих этапах имеет экспоненциальный характер, обнаруженный еще в ранних работах по отжигу кристаллических имплантированных слоев кремния [5]. Найденные энергии активации  $E_1 = 1,20$  эВ,  $E_2 = 1,54$  эВ находятся внутри литературного диапазона от  $E_a = 0,15 \div 0,26$  эВ [6] до  $E_a = 0,77 \div 1,59$  эВ [2] для отжига слоев кремния, имплантированных фосфором.

Линейное изменение проводимости со временем на третьем этапе отжига (рис. 4) связано, по-видимому, с твердофазной эпитаксиальной (ТФЭ) кристаллизацией аморфизованного имплантацией слоя. Скорость ТФЭ кристаллизации аморфизованного слоя определялась из выражения:

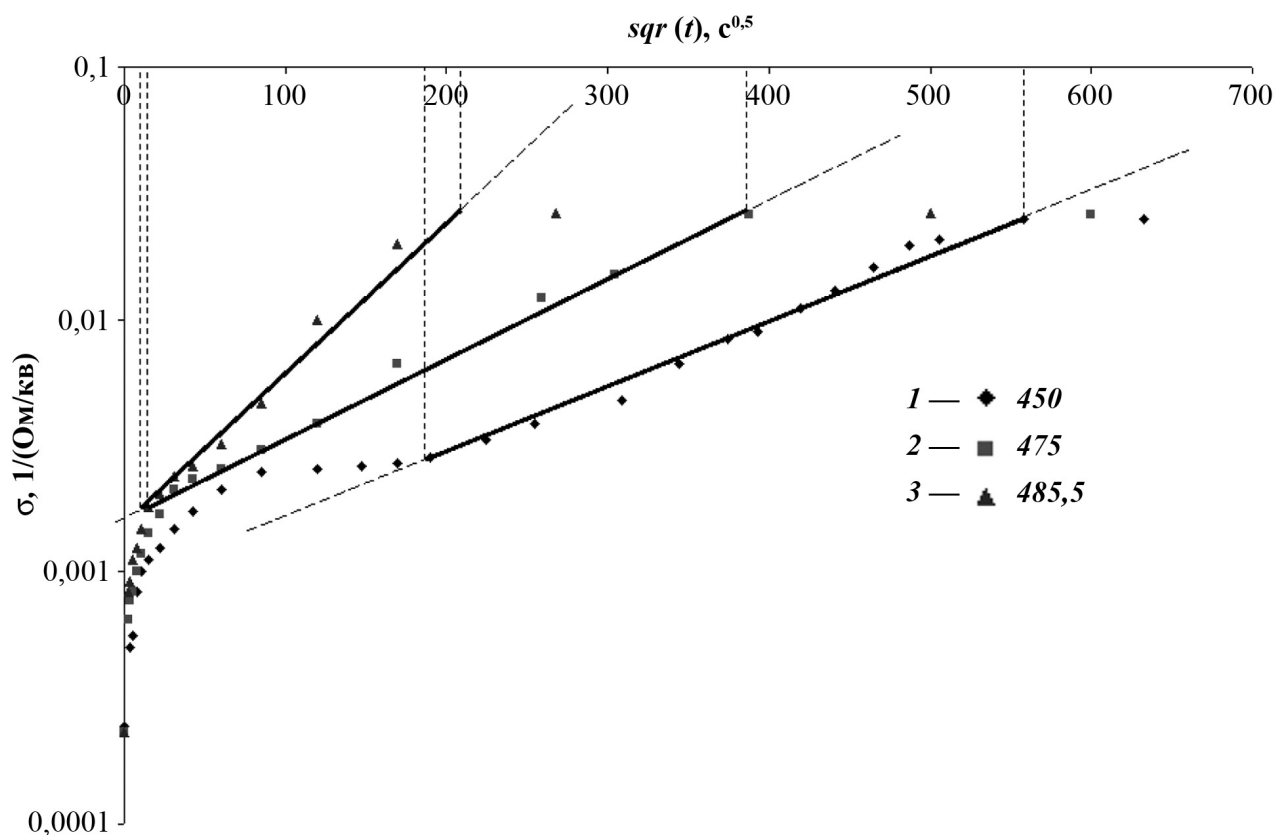
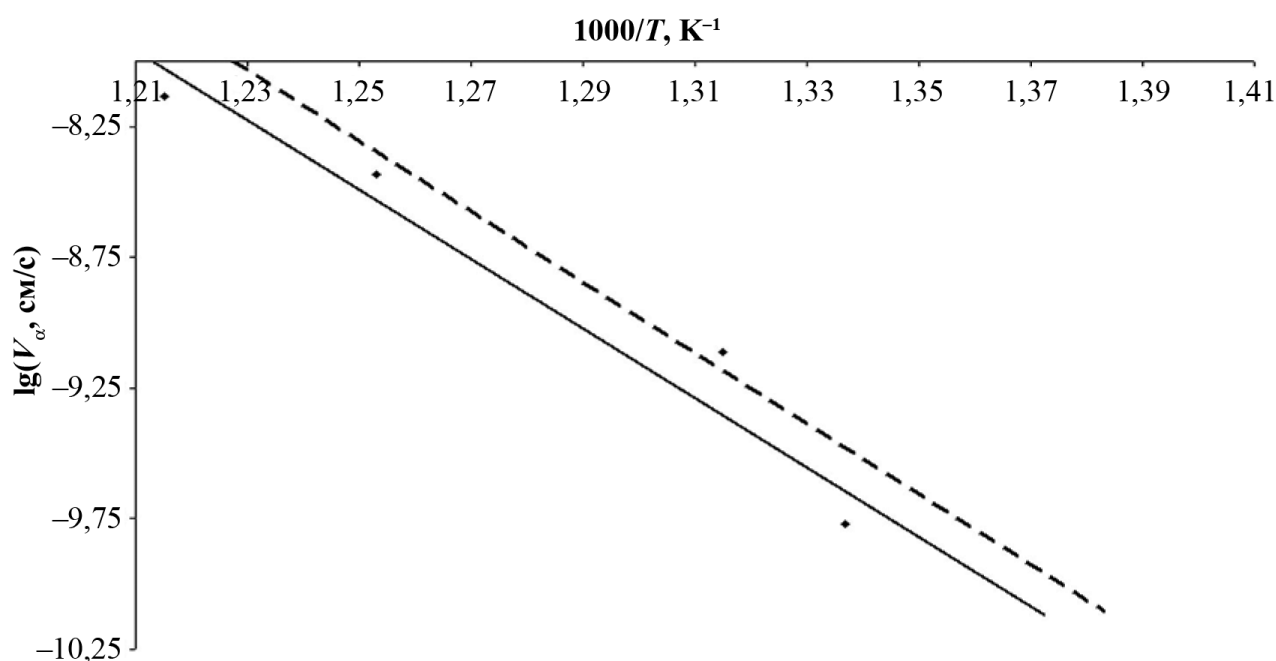


Рис. 4. Зависимость проводимости от времени при температуре отжига, °С: 1 — 450, 2 — 475, 3 — 487,5. Точки — эксперимент, прямые — по выражению  $\sigma(t) = b(t - t_2)$ .



**Рис. 5.** Логарифмическая зависимость скорости кристаллизации от обратной температуры. Точки — эксперимент, сплошная прямая — аппроксимация ( $E_\alpha = 2,69$  эВ,  $V_0 = 4,2 \cdot 10^8$  см/с); пунктирная прямая — по данным [9] ( $E_\alpha = 2,7$  эВ,  $V_0 = 4,64 \cdot 10^8$  см/с).

$$V_\alpha = \frac{h_\alpha}{t_3 - t_2},$$

где  $h_\alpha$  — толщина аморфного слоя. Толщина амор-

фного слоя определялась по формуле  $h_\alpha = R_p +$

$$+ \Delta R_p \sqrt{2Ln \left[ \frac{Q}{(C_\alpha \sqrt{2\pi} \Delta R_p)} \right]},$$

где  $R_p$  — средний про-

ецированный пробег ионов фосфора,  $\Delta R_p$  — среднеквадратичный разброс проецированных пробегов ( $R_p = 128,3$  нм,  $\Delta R_p = 45,7$  нм для ионов  $P^+$  при энергии 100 кэВ [8]),  $C_\alpha$  — концентрация фосфора, соответствующая пороговой дозе аморфизации  $Q_\alpha$ . Это выражение основано на том, что область с превышением дозы аморфизации помещается в аморфизованном слое имплантированного материала. При  $Q_\alpha = 6,25 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> [4] имеем  $C_\alpha = 5,26 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>,  $h_\alpha = 0,23$  мкм. Значения скоростей ТФЭ кристаллизации при разных температурах отжига приведены в таблице. Скорость ТФЭ кристаллизации аморфизованного слоя зависит от температуры отжига в соответствии с законом

Аррениуса:  $V_\alpha = V_0 \exp\left(-\frac{E_\alpha}{kT}\right)$ , где  $E_\alpha$  — энергия

ТФЭ кристаллизации аморфизованного слоя,  $V_0$  — постоянная. По результатам обработки эксперимента (рис. 5) были получены следующие значения параметров этой зависимости:  $E_\alpha = 2,69$  эВ,  $V_0 = 4,2 \cdot 10^8$  см/с. Найденные значения параметров скорости ТФЭ кристаллизации близки к соответствующим литературным значениям:  $E_\alpha = 2,7$  эВ,  $V_0 = 4,64 \cdot 10^8$  см/с [9], что свидетельствует о правильности трактовки природы третьего этапа активации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что электрическая активация примеси фосфора в слое кремния, имплантированном с дозой выше порога аморфизации, начинается с монокристаллической части имплантированного слоя и обусловлена процессами встраивания атомов примеси в кристаллическую решетку кремния и отжига радиационных дефектов, создающих компенсирующие уровни в запрещенной зоне. Только после завершения электрической активации фосфора в монокристаллической части слоя, начинается электрическая активация примеси в аморфизованной части имплантированного слоя, обусловленная ее твердофазной эпитаксиальной кристаллизацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров О.В. Технологические процессы изготовления СБИС: Учеб. Пособие. СПб.: Изд-во СПб-ГЭТУ «ЛЭТИ», 2005.
2. Х. Риссел, И. Руге. Ионная имплантация: Пер. с нем. В.В. Климова, В.Н. Пальянова / Под ред. М.И. Гусевой. М.: Наука, 1983.
3. Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. М.: Радио и связь, 1987. 464 с.
4. Технология СБИС: в 2-х кн. Кн. 1 / Под ред. С. Зи. М.: Мир, 1986.
5. C. S. Fuller, in: Defect interactions in semiconductors, American Chemical Society Monograph Series, № 140, Ed. N. V. Hannay, Chap. 5, Reinhold Publ. Co., New York 1959. P. 209.
6. T. Hadjersi. Annihilation kinetics of defects induced by phosphorus ion implantation in silicon. Applied Surface Science. 2001. № 185. P. 140—146.
7. J. Said, H. Jaouen, G. Ghibaudo, I. Stoemenos. Electrical and physical investigation of defect annihilation in arsenic implanted silicon. Phys. Stat. Sol. 1990. № 117. P. 99.
8. А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений в твердых телах. М., Энергоатомиздат, 1985.
9. G.L. Olson, J.A. Roth. Solid phase epitaxy. Ch.7 in “Handbook of crystal growth”, V.3. Ed. by D.T.J. Hurle. 1994. P. 257—312.

## ТЕРМООБРАБОТКА БЕНТОНИТА И АДсорбция МЕТИЛЕНА ГОЛУБОГО

© 2007 Л. А. Биннатова, Э. М. Ширалиева, А. И. Ягубов, Н. М. Мурадова, А. Н. Нуриев

Институт химических проблем Национальной академии наук Азербайджана

Поступила в редакцию 12.10.06

Изучено влияние термической обработки исходного Дашсалахлинского бентонита (ДБ) и его Al и Fe(III) монокатионзамещенных форм на адсорбцию метилена голубого (МГ) из моделированных сточных вод. Выявлено, что термически обработанный при 200 °С ДБ и его Al и Fe(III) монокатионзамещенные формы проявляют максимальную сорбционную емкость по МГ по сравнению с образцами, термически обработанными при температурах 105 и 400 °С. Установлено, что с повышением температуры обработки бентонитовых образцов происходит увеличение содержания коллоидных фракций.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы широкое применение нашли минеральные адсорбенты, так как производство синтетических обходится дорого. С этой точки зрения наибольшего внимания заслуживают природные сложные алюмосиликаты, особенно их разновидность, называемая бентонитовыми глинистыми минералами.

Одной из областей использования бентонита является очистка сточных вод от органических загрязнений, где он применяется в качестве адсорбента [1, 2].

Одним из основных факторов, влияющих на адсорбцию МГ и коллоидно-химические характеристики монокатионзамещенных форм, является термическая обработка ДБ и его Al и Fe(III) формы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДБ и его Al и Fe(III) монокатионзамещенные формы были подвергнуты после формования термической обработке при 105, 200 и 400 °С в течение 6 часов. Далее были приготовлены образцы исходного ДБ и его катионзамещенных форм путем просеивания через сито с диаметром отверстий 0,4 мм.

Изучена сорбция МГ как на естественном образце ДБ, так и на Al и Fe (III) монокатионзамещенных формах.

Также исследовано влияние термической обработки на коллоидно-химические характеристики бентонитовых образцов.

### МЕТОДИКА

Сорбция МГ на ДБ и его Al и Fe(III) монокатионзамещенных формах изучена в статических условиях методом переменных концентраций.

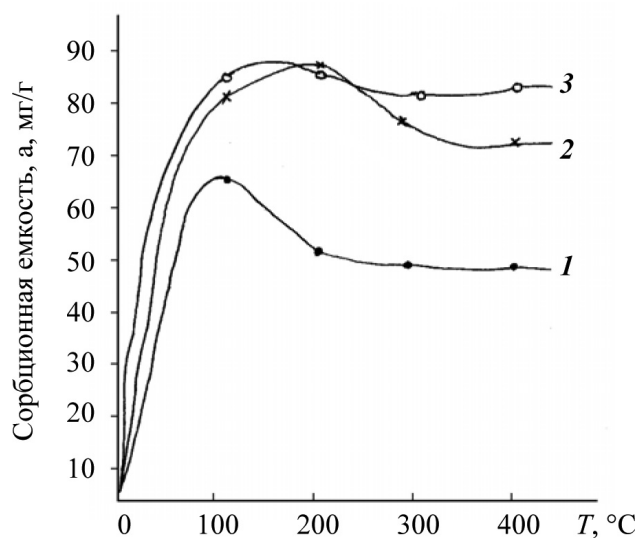
В методе переменных концентраций [2] определенная навеска бентонитовых образцов (0,5 г) в расчете на абсолютно сухое вещество помещалась в колбу с объемом в 100 мл и заливалась определенным объемом ( $V = 50$  мл) раствора катионоактивных красителей различной концентраций соответственно. Концентрация растворов МГ изменялась в интервале 125—1000 мг/л.

Для выявления роли термической обработки ДБ и его Al и Fe(III) формы на адсорбционную способность по МГ и коллоидно-химические характеристики проведены экспериментальные исследования. При этом температура обработки варьировалась в интервале 105—400 °С.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывают результаты экспериментальных исследований, термически обработанный при 200 °С ДБ и его Al и Fe (III) формы проявляют максимальную сорбционную емкость по МГ по сравнению с образцами, термически обработанными при температурах 105 и 400 °С (рис. 1).

Сорбционная емкость по МГ уступает сорбционным емкостям его Al и Fe(III) форм во всех исследованных температурных режимах и составляет 51,2 мг/г. Повышенная сорбционная емкость по МГ при температуре 200 °С модифицированных образцов (для Al-ДБ — 89 мг/г, а для Fe(III)-ДБ



**Рис. 1.** Влияние температуры обработки бентонитовых образцов на их сорбционную емкость по МГ: 1 — исходный бентонит, 2 — Al-бентонит, 3 — Fe(III)-бентонит.

— 88,5 мг/г) связана с тем, что с повышением заряда и ионного радиуса обменных катионов понижается дисперсность и гидратируемость модифицированных монокатионных форм и усиливаются силы электростатического притяжения между трехзарядными обменными катионами и молекулой однозарядного катионактивного красителя [3, 4]. Исходный же бентонит вследствие поликатионности и большой гидратируемости обменных катионов менее доступен к замещению катионами МГ и обладает меньшей сорбционной емкостью. При повышении же температуры активации (400 °С) формируется жесткая кристаллическая структура и механическая прочность образцов, в результате чего образцы теряют способность к

набуханию, что и затрудняет проникновение молекул МГ в межплоскостное пространство сорбентов и приводит к уменьшению сорбционных способностей по МГ. Сорбционная емкость исходного бентонита и его монокатионзамещенных форм, термически обработанных при 400 °С, по отношению к МГ из водных растворов соответственно составляет 48,74 и 85,5 мг/г.

Были проведены также экспериментальные исследования для выявления роли термической обработки используемых сорбентов на их коллоидно-химические свойства (табл. 1).

Установлено, что при повышении температуры обработки бентонитовых образцов происходит увеличение содержания их коллоидных фракций. Так, например, содержание коллоидной фракции исходного бентонита с повышением температуры обработки увеличивается значительно больше по сравнению с его монокатионными формами, что, по-видимому, связано не только с природой и зарядом обменных катионов, но и с поликатионностью исходного бентонита [2].

Повышение содержания коллоидных фракций бентонитовых образцов при переходе от низкой температуры (105 °С) к более высоким (200 и 400 °С) можно объяснить формированием частично кристаллической структуры и механической прочности.

Таким образом, наряду с другими, одним из главных факторов, влияющих на сорбционную способность глинистых минералов, по отношению к катионным красителям, является температура термической обработки используемых сорбентов. Вследствие влияния коллоидно-химических свойств на адсорбционные характеристики в процессе сорбции МГ было выявлено и влияние тем-

Таблица 1

*Влияние температуры термической обработки бентонитовых образцов на их коллоидно-химические свойства*

Температура обработки сорбентов, °С	Содержание коллоидной фракции, %			Сорбционная емкость сорбентов по метилену голубому, S мг/г		
	Исходн. бен.	Al-ДБ	Fe(III)-ДБ	Исходн. бен.	Al-ДБ	Fe(III)-ДБ
105	0,1446	0,0022	0,0022	65,92	83,2	86,08
200	0,2732	0,0021	0,003	51,2	89	88,5
400	0,3936	прозрач.	0,0367	48	74	85,5



пературы обработки сорбентов на их коллоидно-химические свойства.

### ВЫВОДЫ

В результате экспериментальных исследований установлено, что термически обработанный при 200 °С природный бентонит и его Al и Fe (III) монокатионзамещенные формы проявляют максимальную сорбционную емкость по МГ по сравнению с образцами, термически обработанными при температурах 100 и 400 °С.

Обнаружено, что увеличивается содержание коллоидных фракций бентонитовых образцов при переходе от низкой температуры (105 °С) к более высоким (200 и 400 °С).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова Думка, 1981. С. 92.
2. *Тлас М., Кунцевич А.Д., Поляков Н.С., Махмуд С., Тарасевич Ю.И.* Адсорбционные свойства польгорскит-монтмориллонитовой глины // Журнал физической химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1593—1596.
3. *Ягубов А.И.* Исследование динамики сорбции метилена голубого на термообработанном бентоните // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 1. С. 77—80.
4. *Годимчук А.Ю., Ильин А.П.* Исследование сорбционных процессов на природных минералах и их термомодифицированных формах // Химия и технология воды. 2004. № 3. С. 287—298.

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

© 2007 М. Д. Веденяпина, А. К. Ракишев, А. А. Веденяпин, А. М. Скундин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Поступила в редакцию 12.10.06

Изучено влияние длительности электрохимического окисления ацетилсалициловой и салициловой кислот на платиновом аноде в 0.05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Анализ продуктов окисления проводили хроматографически, масс-спектрометрически и методом ПМР. Проведено сравнение продуктов окисления обоих исследуемых субстратов. Изучена возможность минерализации этих соединений путем длительного электрохимического окисления.

### ВВЕДЕНИЕ

В течение многих десятилетий человечество лечится ацетилсалициловой кислотой (АСК) — аспирином® и салициловой кислотой (СК). Однако эти лекарства, как и целый ряд других медикаментов, подвергаясь в организме человека лишь частичному метаболизму, попадают в сточные воды и подавляют жизнедеятельность и рост колоний микроорганизмов, использующихся на очистных сооружениях. Это приводит к проскоку необработанных стоков в окружающую среду [1—3]. Попадание же в природу лекарств приводит к проникновению их в живые организмы [2].

Для предотвращения этого негативного явления необходима разработка методов и средств разрушения лекарственных средств, попадающих в промышленные, сельскохозяйственные и бытовые стоки. Использование озонирования здесь может иметь ограничения из-за токсичности самого озона, оказывающего на человеческий организм большее негативное воздействие, чем сами медикаменты. В связи с этим представляло интерес исследование возможности использования альтернативного метода окисления медикаментов в стоках — электрохимического анодного окисления.

В последнее время этот метод используется многими авторами для окислительной деградации токсичных органических соединений, загрязняющих сточные и природные воды. Наиболее полно исследованы реакции электрокаталитического окисления фенола и его производных. Показано, что фенол в ходе каталитического окисления на аноде

может быть окислен вплоть до полной его минерализации — образования воды и СО<sub>2</sub> [4—7].

Так, при концентрации 2—4 г/л фенол в циркуляционном режиме может быть извлечен из стоков с вполне приемлемыми экономическими показателями [6]. Созданы и апробированы стендовые и пилотные установки по использованию электрокатализа для окисления фенола в сточных водах. [7]. Однако коммерческое использование этого метода затруднено из-за высоких эксплуатационных расходов, связанных с тем, что для полного окисления фенола до СО<sub>2</sub> необходимо затратить много электронов на одну молекулу субстрата. Кроме того, в ряде работ указывается на образование поверхностной пленки на аноде, затрудняющей окислительный процесс.

В работах [8, 9] изучено электрохимическое поведение СК. Было показано, что электрокаталитическое окисление водного раствора СК на платине протекает через образование ряда промежуточных соединений и позволяет, согласно микробиологическому тесту, значительно снизить угнетающее действие этого раствора на дыхательную способность микроорганизмов, использующихся на биологических очистных сооружениях. В работе [9] показано, что электрохимическое окисление АСК на платине приводит к разрушению ее молекулы и резкому снижению биологической активности исследуемого раствора.

Результаты работ [8, 9] показывают, что в отличие от фенола, АСК и СК в аналогичных условиях не подвергаются минерализации с образованием СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О.

В настоящей работе была поставлена задача изучить стадийность электрокаталитического окисления АСК и выявить возможность минерализации АСК и СК путем продолжительного электролиза их растворов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое окисление исследуемых органических соединений проводили в стеклянной ячейке с разделением мембраной анодного и катодного пространств. Анод и два катода располагались параллельно друг другу на расстоянии 2 см. Катодом служили платиновые пластины размером 10 см<sup>2</sup>. В качестве анодов использовали также платиновые пластины. Фоном служил 0.01 N раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Плотность тока составляла 10 мА/см<sup>2</sup> или 1 мА/см<sup>3</sup>.

Анализ растворов проводили при помощи ВЭЖХ и элементного анализа. Газовую фазу анализировали с помощью ГЖХ.

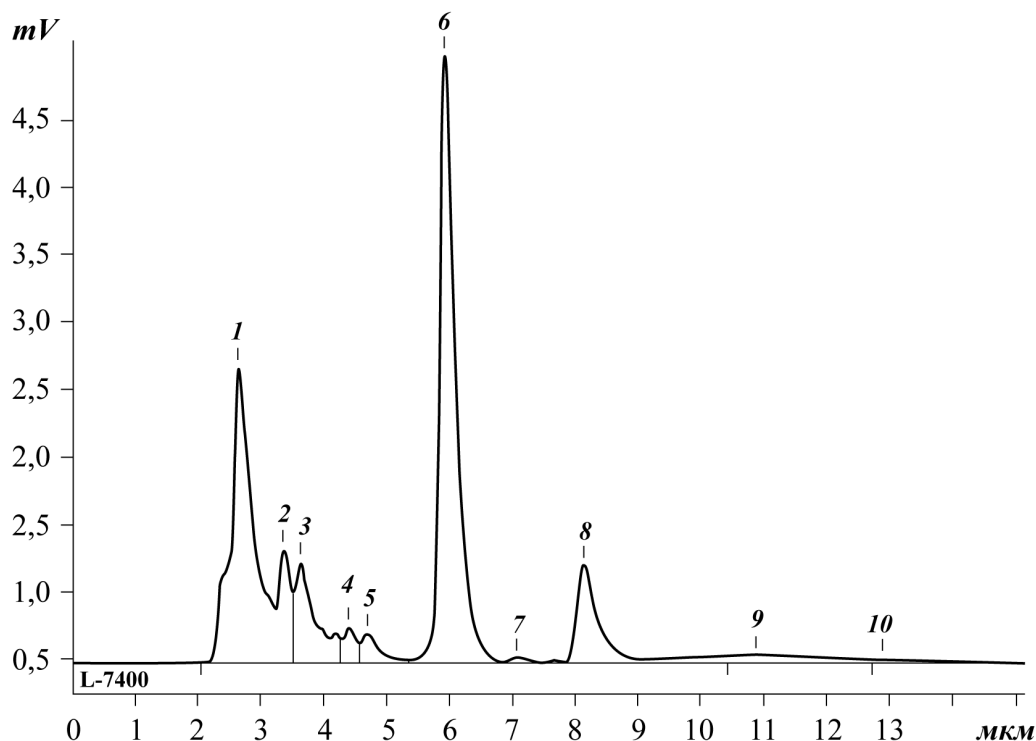
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электролиз раствора, содержащего 0.5 г/л АСК, показал (рис. 1), что в ходе анодного окисления этого субстрата образуется не менее 10 продуктов,

основная часть которых была идентифицирована при помощи эталонных соединений. Лишь менее 5% от образующихся продуктов остались не идентифицированными. В газовой фазе обнаруживалось небольшое количество СО<sub>2</sub>, в сумме не превышающее 3% от количества, соответствующего полному окислению исходной АСК. Поверхностной полимерной пленки, как в случае окисления СК [10], не наблюдалось. Это можно объяснить тем, что СК, образующаяся на первой стадии реакции, расходуется на последующих стадиях, и ее текущая концентрация оказывается не достаточно высокой для образования поверхностной пленки. В то время как в работе [10] показано, что такая пленка образуется только при достаточно высоких концентрациях СК.

Результаты хроматографического анализа продуктов окисления АСК показывают, что первой стадией его деградации является гидролиз с образованием СК и уксусной кислоты. Затем СК подвергается окислению с образованием ряда промежуточных, водорастворимых продуктов.

Исходя из найденного состава продуктов, предложена схема электроокисления АСК, приведенная на рис. 2. Образование 2.3-дигидрокисбензойной



**Рис. 1.** Хроматограмма продуктов электрокаталитического окисления ацетилсалициловой кислоты на платине: 1 — малеилпирувиновая кислота, 2 — 2,3-дигидрокисбензойная кислота, 3 — 2-карбокис-1,4-бензохинон, 4 — 2,5-дигидрокисбензойная кислота, 5 — 3-карбокис-1,2-бензохинон, 6 — ацетилсалициловая кислота, 8 — салициловая кислота, 7,9 и 10 — неидентифицированные продукты.



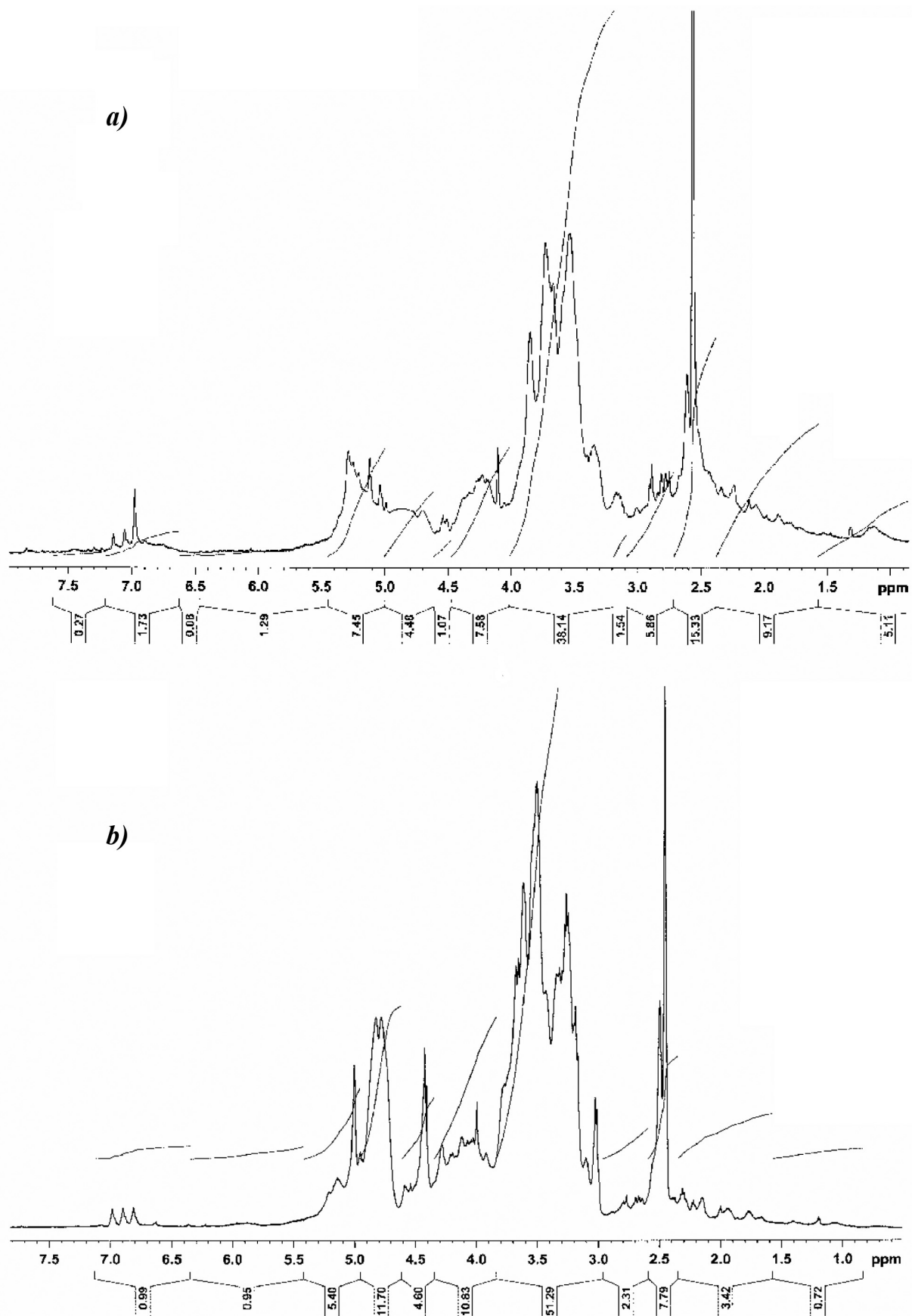
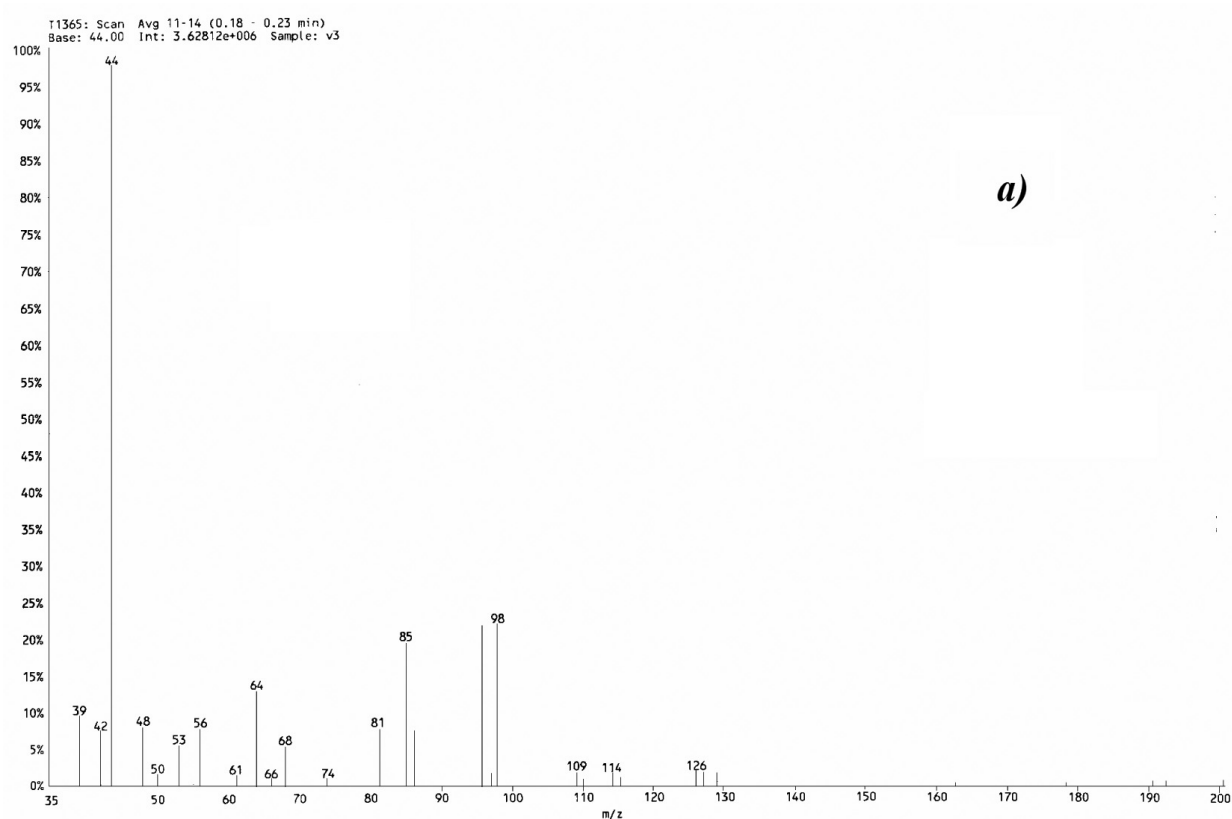
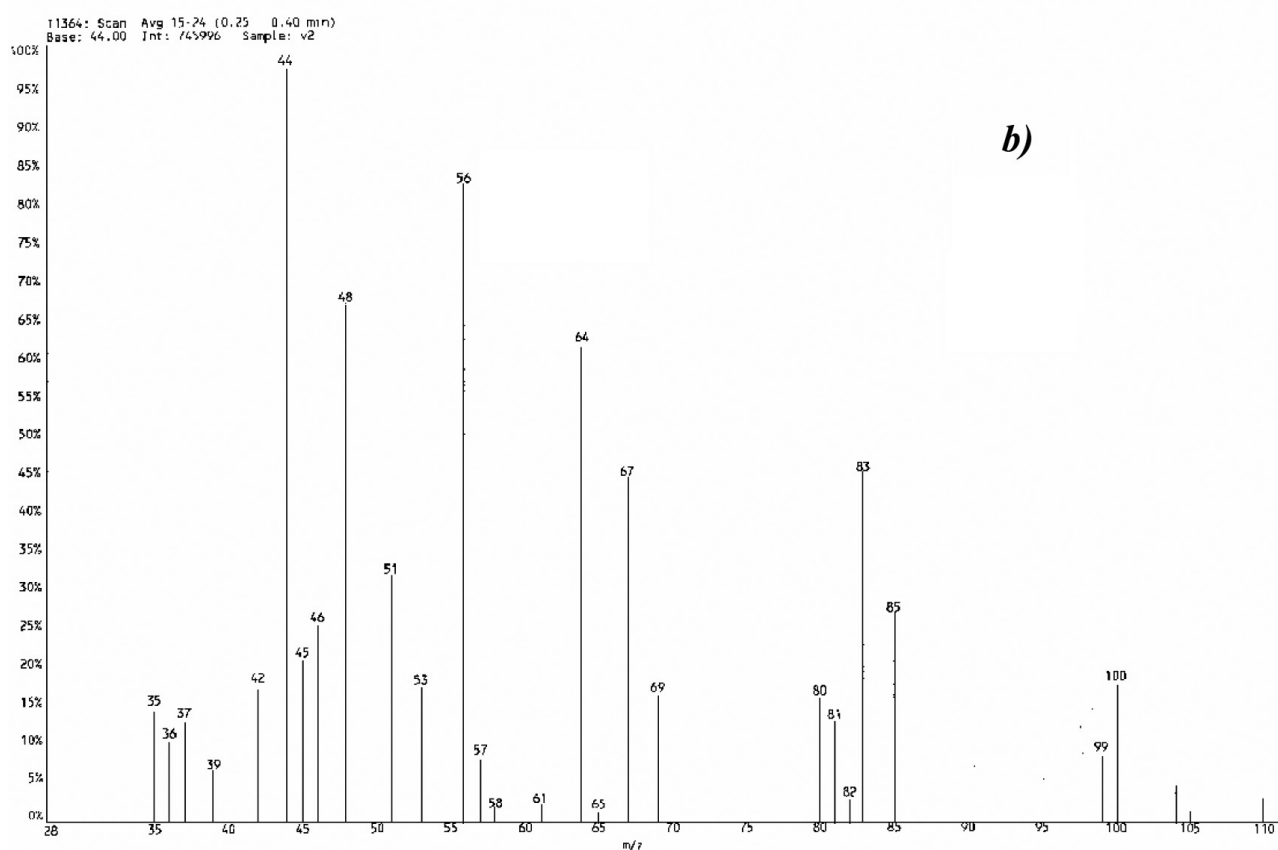


Рис. 4. ПМР-спектры продуктов длительного окисления ацетилсалициловой кислоты (a) и салициловой кислоты (b).



a)



b)

Рис. 5. Масс-спектры продуктов длительного окисления ацетилсалициловой кислоты (a) и салициловой кислоты (b).

часов. Сигналы, отвечающие АСК (7.95, 7.65, 7.40, 7.20), в спектре отсутствуют, что указывает на полное протекание гидролиза к этому времени. В области, характерной для ароматических соединений, наблюдаются сигналы, отвечающие присутствию в продуктах окисления СК (8.20, 7.50, 6.95), 2,3-ДГБК (8.4, 7.25, 6.90, 6.60), 2,5-ДГБЛ (8.55, 7.15, 6.85, 6.65) и соответствующих хинонов, которые в значительной степени перекрываются друг с другом. Эти данные полностью согласуются с приведенной выше схемой превращения АСК в условиях электрокаталитического окисления. Кроме указанных сигналов, отвечающих ароматическим соединениям, в спектре ПМР имеется группа сигналов в области, характерной для алифатических соединений. Это прямо указывает на то, что в ходе окисления промежуточных продуктов происходит размыкание ароматического ядра и образование алифатических соединений, являющихся, по-видимому, окси-непредельными кислотами.

Более длительное окисление АСК привело к спектрам ПМР, на которых сигналы в области 6—10 полностью отсутствовали, что указывало на то, что ароматических соединений в растворе не оставалось. Элементный анализ продуктов, образующихся за это время, показал, что отношение О:С в них равно 0.82, что близко к теоретическому значению для соединений 7 и 8 на схеме реакций.

Для выяснения возможности минерализации продуктов окисления АСК окисление ее продолжалось 15 часов уже после полного разрушения ароматических соединений. После такого длительного окисления раствор АСК сохранял очень темную окраску и химический анализ показал, что в продуктах длительного окисления АСК содержится 31% углерода, а соотношение О:С равно 1.37. Все это свидетельствует о том, что минерализации исследуемый субстрат в ходе электрохимического окисления не подвергается. Этот вывод был подтвержден данными ПМР и масс-спектрометрии. ПМР спектр этого продукта (рис. 4а) свидетельствует об алифатической природе его и о том, что, по-видимому, он включает в себя несколько различных органических соединений. Из масс-спектра продукта длительного окисления АСК молекулярная масса наиболее тяжелого продукта составляет 201 (рис. 5а).

Поскольку, согласно схеме электрокаталитических реакций, протекающих при окислении АСК, окислению подвергается фактически не исходный АСК, а СК, образующаяся в ходе гидролиза, то можно было бы ожидать, что длительное окисление

СК также не должно приводить к минерализации исходного субстрата. Специально проведенное электроокисление СК на платиновом аноде показало, что за 15 часов окисления образуются продукты, для которых спектры ПМР и масс-спектры оказываются близкими к тем, которые получены для продукта окисления АСК (рис. 4б и 5б).

Таким образом, изучение поведения АСК и СК в условиях длительного электрохимического окисления на платине показало, что и в обоих случаях не происходит минерализации исходных соединений, а образуются близкие по строению алифатические соединения с высоким содержанием кислорода, что и является, по-видимому, причиной низкой биологической активности этих продуктов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. Huppert. Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenmikroextraktion' Diss. 1999. Kahrlsruhe.
2. "Arzneimittel in Umwelt, eine Bedrohung?" Stuttgart. 2002. Tagung.
3. Baden-Württemberg ISF (Institut für Seeforschung) handesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg. 2001. Bericht "Zum Vorkommen von Arzneimitteln im Bodensee und im Baden-Württembergischen Zuflüssen".
4. C.H. Comminellis, C. Pulgarin. Anodic Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment // J. Appl. Electrochem. 1991. № 21. P. 703.
5. M.A. Rodrigo, P.A. Michaud, I. Duo [et all]. Oxidation of 4-Chlorphenol at Boron-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment. // J. of the Electrochemical Society. 2001. №148 (5). D60—D64.
6. H. Sharifian, D. Kirk. Electrochemical Oxidation of Phenol. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 921.
7. C.H. Comminellis, C. Pulgarin. Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment Using SnO<sub>2</sub> Anodes // J. Appl. Electrochem. 1993. № 23. P. 108.
8. A. Vedenjapin, M. Baturova, D. Weichgrebe [et all]. The electrochemical oxidative degradation of aspirin and its metabolites // 3<sup>rd</sup> Baltic Conference on Electrochemistry, Gdansk, April 23—26, 2003. Proceedings. P. 153
9. Д. Вайхгребе, Е. Данилова и др. Электрокаталитическое окисление некоторых медикаментов для решения экологических проблем. «Конденсированные среды и межфазные границы». 2003. № 2.
10. А.А. Веденятин, А.К. Ракишев, М.Д. Веденятина, А.А. Скудин, Д. Вайхгребе. Образование адсорбционно-го комплекса и поверхностной пленки при электро-каталитическом окислении салициловой кислоты. «Конденсированные среды и межфазные границы». 2005. № 2.
11. A.G. Dodge, L.P. Wackett. Metabolism of Bismuth Subsalsicylate and Intracellular Accumulation of Bismuth by Fusarium sp. Strain BI // Applied and Environmental Microbiology. 2005. V. 71. № 2. P. 876—882.

## ВЛИЯНИЕ ФТОРИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ПЛЕНКИ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$

© 2007 О. И. Дубровский, Чан Тхи Тху Хань

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.06.07

С помощью метода линеаризованных присоединенных плоских волн рассчитана электронная структура, плотности электронных состояний и рентгеновские эмиссионные спектры пленок  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  ( $\delta = 0; 0,5$ ). Показано, что фторирование приводит к увеличению плотности состояний атомов кислорода в прифермиевской области, а также усилению резонансного взаимодействия  $\text{Cu } 3d$ - и  $\text{O } 2p$ -состояний в сверхпроводящих слоях  $\text{CuO}_2$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Среди всех высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) особый интерес представляют ртутьсодержащие соединения системы Hg-Ba-Ca-Cu-O, поскольку именно в этой системе зафиксированы рекордно высокие значения критической температуры ( $T_c$ ) перехода в сверхпроводящее состояние. Кроме того, оказалось, что структурные изменения в анионной подрешетке, а именно, внедрение атомов F в структуру, приводят в соединении  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ , обладающем наибольшей  $T_c$ , к ее дополнительному повышению на ~4 К [1]. В связи с этим нами проведено моделирование влияния фторирования на электронную структуру пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ .

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В работе исследовались пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  и  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_{0,5}$ , толщина которых соответствует двум элементарным ячейкам объемного кристалла (см. рис. 1). Атомы фтора, внедряемые в структуру при фторировании, в нашей имитационной модели пленки занимают часть вакантных позиций в слоях, образованных атомами ртути, в соответствии с экспериментальными данными [1]. Пленки имеют тетрагональную решетку Бравэ и симметрию относительно плоскости центрального слоя ( $z = 0$ ). Из соображений симметрии ясно, что атомы слоев, являющихся зеркальным отражением друг друга относительно плоскости центрального слоя, абсолютно эквивалентны по своим свойствам и вкладу в формирование электронной структуры пленки, так же, как эквивалентны и оба атома кислорода, лежащие в пределах каждого медь-кисло-

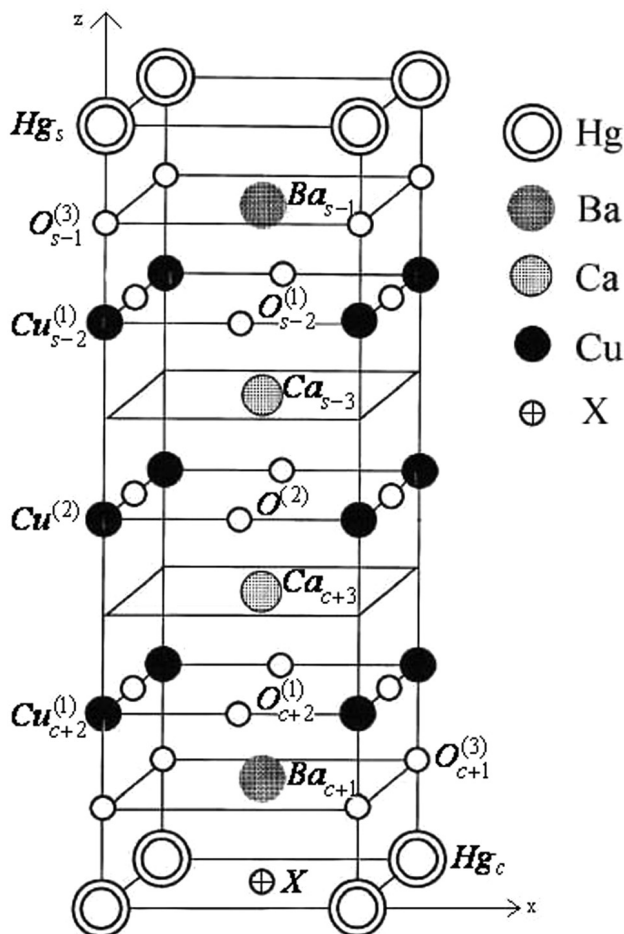


Рис. 1. Элементарная ячейка (показана только «верхняя» половина) пленок  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  ( $\delta = 0; 0,5$ ). Позиция X вакантна в пленке с  $\delta = 0$  и заполнена атомом F в пленке с  $\delta = 0,5$ .



родного слоя. Поэтому в дальнейшем рассматриваются только неэквивалентные между собой атомы.

Зонная структура пленки рассчитывалась в рамках приближения функционала локальной плотности с использованием пленочного скалярно-релятивистского метода линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [2]. При этом набор базисных функций для пленок  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  и  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_{0.5}$  составил 1520 и 1560 ЛППВ, соответственно. По результатам расчетов зонной структуры для каждой пленки были вычислены полные и локальные парциальные плотности электронных состояний (ПЭС) всех неэквивалентных атомов. Кроме того, для обеих пленок были рассчитаны рентгеновские эмиссионные спектры (РЭС). Поскольку валентная зона исследуемых соединений образована  $\text{Cu } 3d$ - и  $\text{O } 2p$ -состояниями, в работе рассчитывались рентгеновские эмиссионные  $\text{Cu}L_\alpha$ - и  $\text{O}K_\alpha$ -спектры, отражающие распределение именно этих состояний в валентной зоне.

Таблица 1  
Полная  $N(E_F)$  и локальные  $n_{at}(E_F)$  ПЭС на уровне Ферми в пленках  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_\delta$  ( $\delta = 0; 0,5$ )

Пленка		$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_{0.5}$
$N(E_F)$ , сост./эВ·эл. ячейку		11,380	10,675
$N_{\text{CuO}_2}$ , сост./эВ·слой		2,184	2,430
$n_{at}(E_F)$ , сост./ эВ·атом	$\text{Hg}_s$	0,300	0,280
	$\text{Hg}_c$	0,080	0,026
	$\text{Ba}_{s-1}$	0,134	0,116
	$\text{Ba}_{c+1}$	0,102	0,018
	$\text{Ca}_{s-3}$	0,030	0,032
	$\text{Ca}_{c+3}$	0,026	0,024
	$\text{Cu}_{s-2}^{(1)}$	0,396	0,444
	$\text{Cu}^{(2)}$	0,568	0,666
	$\text{Cu}_{c+2}^{(1)}$	0,316	0,380
	$\text{O}_{s-1}^{(3)}$	0,612	0,542
	$\text{O}_{s-2}^{(1)}$	0,122	0,122
	$\text{O}^{(2)}$	0,234	0,250
	$\text{O}_{c+2}^{(1)}$	0,096	0,098
	$\text{O}_{c+1}^{(3)}$	0,120	0,058
F	—	0,026	

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета полных и локальных ПЭС исследуемых пленок представлены на рис. 2, 3 и в таблице 1. Отметим, что расчет показал, что атомы Ва и Са в значительной степени ионизированы, состояния этих атомов располагаются главным образом выше  $E_F$ , начиная с 4 эВ.  $\text{Hg } 5d$ -состояния локализованы преимущественно у самого дна валентной зоны и также почти не влияют на элект-

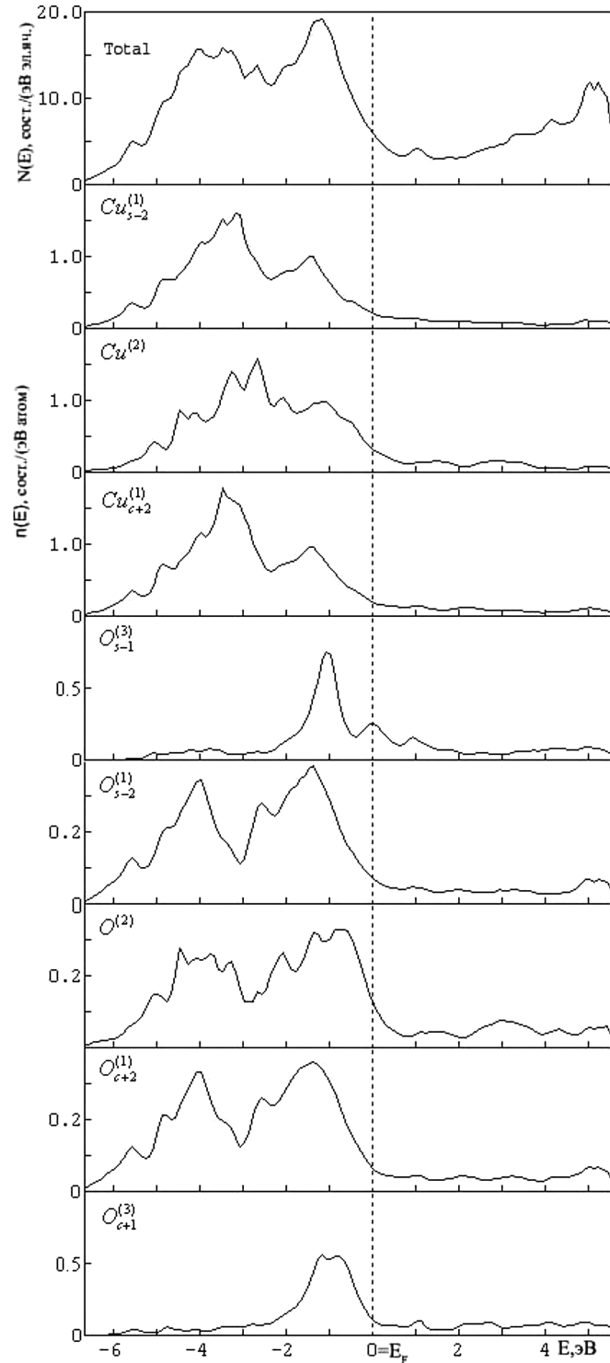


Рис. 2. Полная и локальные ПЭС пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ .

ронную структуру вблизи  $E_F$ . Поэтому на рисунках ПЭС этих атомов не показаны.

Как и во всех купратных ВТСП, определяющий вклад в формирование валентной полосы пленки вносят  $\text{Cu } 3d$ - и  $\text{O } 2p$ -состояния. Видно, что сущес-

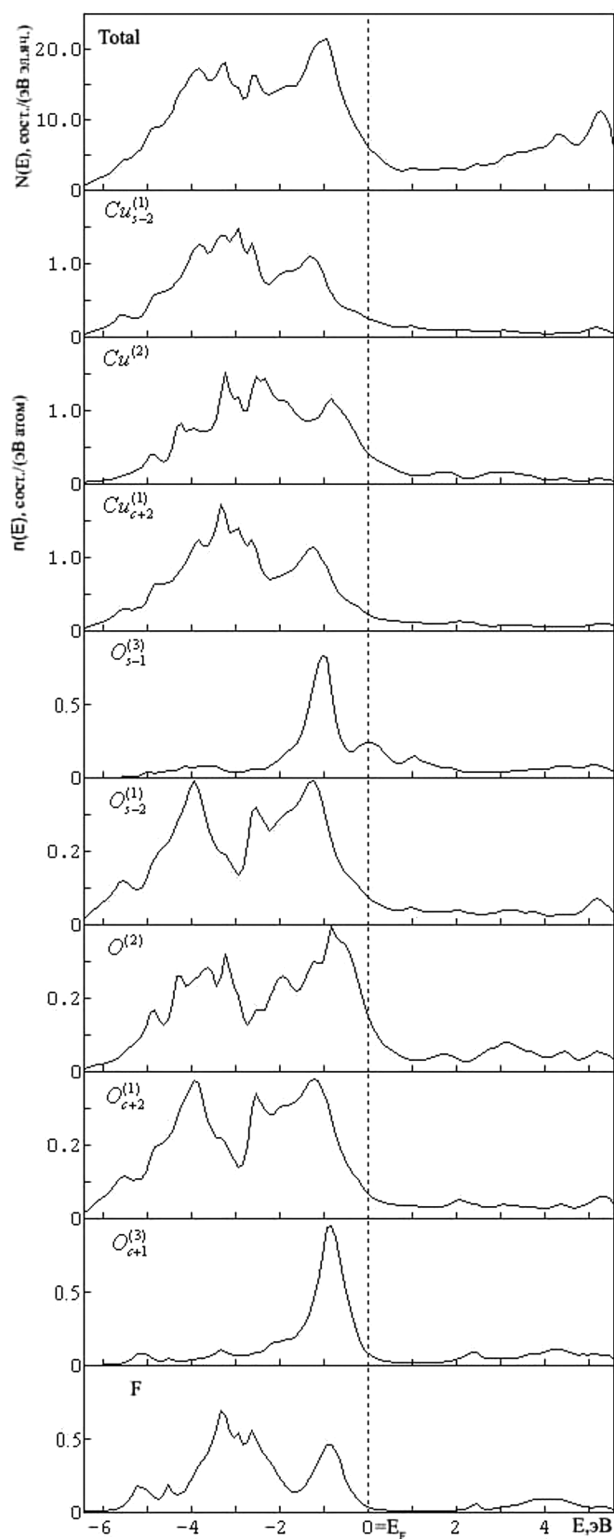


Рис. 3. Полная и локальные ПЭС пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_{0.5}$

твенных изменений в ПЭС почти всех атомов при переходе от пленки  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  к пленке  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_{0.5}$  не произошло. Небольшие изменения можно наблюдать лишь в ПЭС атомов  $\text{O}_{c+1}^{(3)}$  и  $\text{O}_{c+2}^{(1)}$ : особенности спектров этих атомов сдвинулись на  $\sim 0,2$  эВ в сторону уровня Ферми, что привело к увеличению плотности состояний атомов кислорода в прифермиевской области. Такой характер изменения локальных плотностей состояний вполне объясним. Как известно, при уменьшении заполнения  $p$ -оболочки кислорода она поднимается вверх по шкале энергий. При введении в решетку атома F, еще одного атома-аниона, образуется дефицит валентных электронов в катионной подрешетке для заполнения внешних  $p$ -оболочек атомов кислорода. Наиболее ощутимым этот дефицит оказывается для атомов кислорода, ближайших к внедренному атому фтора, т.е. как раз для атомов  $\text{O}_{c+1}^{(3)}$  и  $\text{O}_{c+2}^{(1)}$ .

Приведенные в таблице 1 значения полной  $N(E_F)$  и локальных  $n_{at}(E_F)$  ПЭС на уровне Ферми

Таблица 2

Положения главных максимумов (в эВ, относительно уровня Ферми) и энергетические расстояния между ними в  $\text{OK}_\alpha$ - и  $\text{CuL}_\alpha$ -спектрах пленок  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_\delta$  ( $\delta = 0; 0,5$ )

Пленка	$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_{0.5}$
Максимум $\text{CuL}_\alpha$	-3,0	-2,7
Максимум $\text{OK}_\alpha$	A -1,2 B -3,9	-1,0 -3,9
Максимум $\text{O}^{(1)}\text{K}_\alpha$	A -1,5 B -4,0	-1,3 -3,9
Максимум $\text{O}^{(2)}\text{K}_\alpha$	A -0,8 B -3,5	-0,8 -3,5
$\text{OK}_\alpha(A) - \text{CuL}_\alpha$	1,8	1,7
$\text{OK}_\alpha(A) - \text{OK}_\alpha(B)$	2,7	2,9
$\text{O}^{(1)}\text{K}_\alpha(A) - \text{O}^{(1)}\text{K}_\alpha(B)$	2,5	2,6
$\text{O}^{(2)}\text{K}_\alpha(A) - \text{O}^{(2)}\text{K}_\alpha(B)$	2,7	2,7

показывают, что фторирование не увеличивает значения  $N(E_F)$ . Однако, согласно гипотезе [3, 4] о природе сверхпроводимости в ВТСП-купратах, куперовское взаимодействие между электронами происходит в пределах слоев  $\text{CuO}_2$ , а величина  $T_c$  зависит от значения на уровне Ферми плотности состояний, локализованных в этих слоях. В связи с этим отметим, что значение этой величины в пленке  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_{0.5}$  оказалось на  $\sim 10\%$  выше, чем в  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  (см. табл. 1). Эти результаты качественно подтверждают гипотезу [3, 4], и могут быть одной из причин увеличения  $T_c$  при фторировании  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ .

На рис. 4 приведены рассчитанные  $\text{CuL}_\alpha$ - и  $\text{OK}_\alpha$ -спектры пленок, а положения максимумов этих спектров приведены в таблице 2. В этих спектрах характерное для ВТСП купратов сильное  $d$ - $p$  взаимодействие резонансного типа [5] проявляется в расщеплении  $\text{OK}_\alpha$ -спектра на две компоненты в области локализации максимума  $\text{CuL}_\alpha$ -спектра. При этом можно заметить, что  $\text{O}^{(2)}\text{K}_\alpha$ -спектр расщепляется сильнее, чем  $\text{O}^{(1)}$ , свидетельствуя о несколько более сильном  $d$ - $p$  взаимодействии в слоях  $\text{Cu}^{(2)}\text{-O}^{(2)}$ , чем в  $\text{Cu}^{(1)}\text{-O}^{(1)}$ . Данный результат легко понять, если принять во внимание особенности кристаллической структуры данного соединения, а именно — искажение (гофрированность) атомных слоев  $\text{Cu}^{(1)}\text{-O}^{(1)}$  [1], возникающее в результате смещения атомов  $\text{Cu}^{(1)}$  из плоскости атомов  $\text{O}^{(1)}$  и увеличивающее тем самым длину связи  $\text{Cu}—\text{O}$  по сравнению с абсолютно плоским слоем  $\text{Cu}^{(2)}\text{-O}^{(2)}$ .

Видно, что влияние фторирования на спектры проявляется лишь в небольшом (на  $\sim 0,2$  эВ) смещении главного максимума полного  $\text{OK}_\alpha$ -спектра в сторону меньших энергий связи, отражающее отмеченные выше аналогичные изменения в локальных ПЭС. В результате примерно на такую же величину увеличивается расщепление  $\text{OK}_\alpha$ -спектра, что свидетельствует об усилении  $d$ - $p$  взаимодействия в пленке  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_{0.5}$ . Мы надеемся, что отмеченные тенденции в РЭС спектрах в дальнейшем получают подтверждение в соответствующих экспериментальных работах.

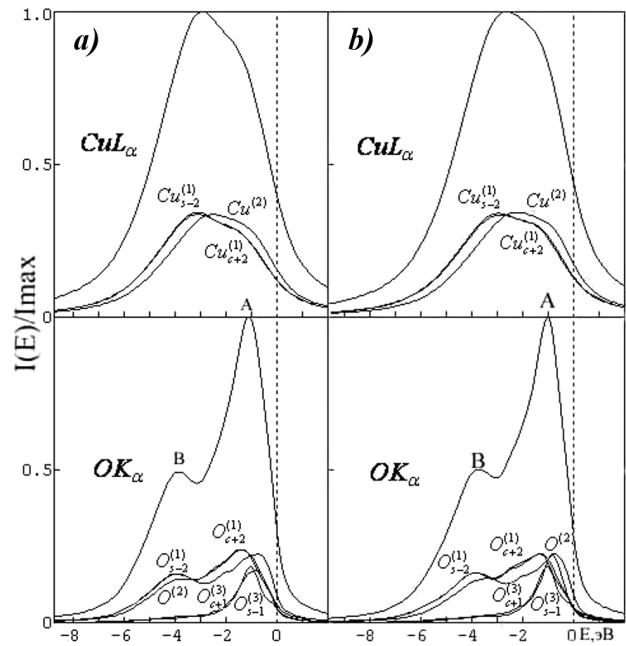


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные  $\text{CuL}_\alpha$ -,  $\text{OK}_\alpha$ -спектры пленок  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  (a) и  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_{0.5}$  (b).

Таким образом, можно сделать вывод, что основное влияние фторирование оказывает на электронную структуру медь-кислородных слоев пленки. Усиление взаимодействия  $\text{Cu } 3d$ - и  $\text{O } 2p$ -состояний в сверхпроводящих слоях  $\text{CuO}_2$ , а также увеличение плотности связанных с атомами этих слоев состояний на уровне Ферми, могут являться причинами возрастания критической температуры соединения  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  при фторировании.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K.A. Lokshin, D.A. Pavlov, S.N. Putilin, E.V. Antipov, D.V. Shepyakov, A.M. Baluev // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 064511.
2. Krakauer H., Posternak M., Freeman A.J. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 4. P. 1706—1719.
3. Локтев В.М. // ФНТ. 1996. Т. 22. № 1. С. 3—42.
4. Kasowski R.V., Hsu W.Y., Herman F. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 10. P. 6470—6477.
5. Курганский С.И. Электронная структура тонких пленок сложных металлооксидов: Дис... докт. физ.-мат. наук. Воронеж, 1996. 261 с.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО НАНОКОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ/КАРРАГИНАН

© 2007 Н. А. Захаров\*, К. В. Скибинский\*, И. М. Байриков\*\*, П. Г. Мизина\*\*,  
В. Е. Кузьмина\*\*, И. М. Ермак\*, А. Е. Чалых\*\*\*, В. Т. Калинин\*

\* Институт общей и неорганической химии имени Н. А. Курнакова РАН,

\*\* Самарский государственный медицинский университет,

\*\*\* Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН

Поступила в редакцию 27.07.07

Изучено совместное осаждение биосовместимого гидроксиапатита кальция ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) и природного биополимера каррагинана (КАР) из раствора  $\text{CaO-Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O-KAP}$  (25 °С). Результаты исследования продуктов синтеза методами рентгенофазового (РФА) и термogravиметрического (ДТА, ДТГ) анализов, ИК спектроскопии, ЭСХА, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют об образовании в ходе синтеза однородного по составу органоминерального композиционного материала (ОМК) на основе нанокристаллического (НК) ГА и КАР. Результаты биохимических исследований взаимодействия раствора ОМК с белой кровью крыс свидетельствуют о нетоксичности и высокой биосовместимости синтезированного препарата.

### ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) является основной неорганической компонентой костной ткани млекопитающих [1]. Благодаря присущим синтетическому ГА свойствам биосовместимости, биорастворимости и остеоиндуктивности в последние годы он все шире используется в качестве материала для костных имплантатов в виде порошков, керамики и композиционных материалов [2]. В ряде случаев существенные ограничения на применение таких имплантатов в медицинской практике накладывают неудовлетворительные механические характеристики имплантатов (в частности, высокая хрупкость керамики на основе ГА и биосовместимых стекол).

Поскольку нативная кость представляет собой сложный композиционный материал на основе наноразмерных кристаллов (НК), близких по составу ГА, и коллагена, внимание исследователей все в большей степени фокусируется на исследовании композиционных материалов ГА-полимер природный [3—6] или синтетический [7, 8]). В настоящем сообщении приведены результаты изучения влияния природного биополимера каррагинана (КАР) на образование ГА в ходе их соосаждения из раствора  $\text{CaO-Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O-KAP}$  (25 °С).

Полисахарид КАР является продуктом переработки морских водорослей и находит все возрас-

тающее применение в пищевой и легкой промышленности, фармакологии и биотехнологии [9]. Коммерческий КАР получен в 1937 г., описание каррагинана в терминах химической структуры относится к 1960—1970 гг. [10—12]. В соответствии с предложенными определениями, КАР может быть определен как группа галактановых (galactan) полисахаридов, выделенных из красных морских водорослей семейств *Gigartinales*, *Solieriales*, *Hypneaales* и *Phyllophorales*, включающих в свой состав (18% и более) сложные эфиры серной кислоты [13] (рис. 1). Как видно (рис. 1), каррагинаны являются линейными сульфатированными галактанами, основными структурными единицами которых является дисахарид каррабиоза, состоящая из чередующихся и связанных остатков галактозы ( $\beta$ -1,3- и  $\alpha$ -1,4). Связанные остатки типа  $\alpha$ -1,4, как правило, но не всегда, представлены 3,6-дегидрогалактозой. Типичной является значительная сульфатация КАР. Остатки D-галактозы с 1,3-связями имеют сульфатацию 2 и 4, либо (не часто) не сульфатированы. В то же время, 1,4-остатки имеют сульфатацию типов 2- и 6-сульфатов, 2,6-дисульфата, 3,6-ангидрида и 3,6-ангидрида дисульфата. По данным [9], сульфаты С-3, по-видимому, не встречаются. Сообщалось [14], что в каррагинанах из некоторых водорослей *Gigartinales* содержится пуриват (остаток пировиноградной кислоты).

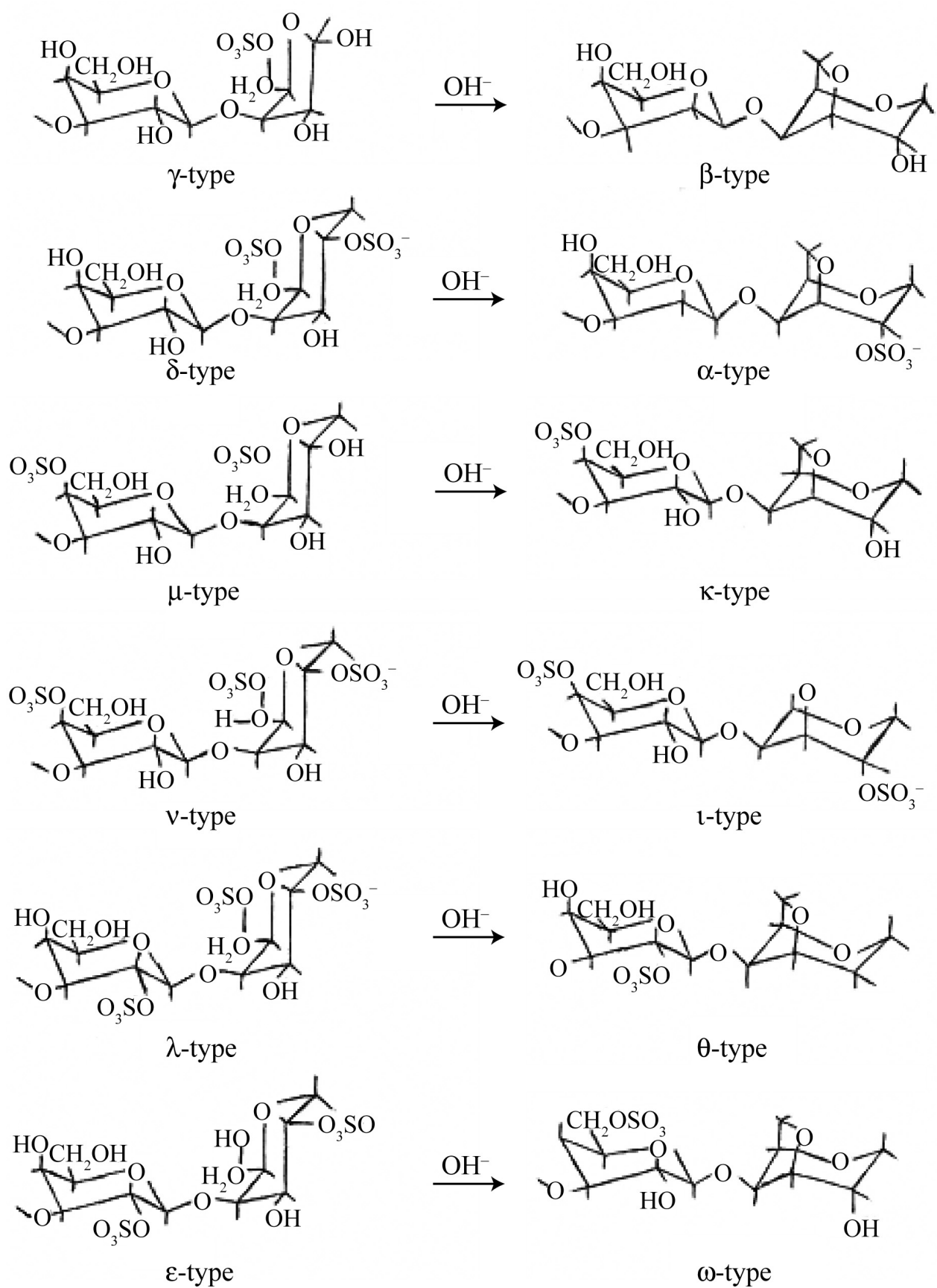


Рис. 1. Структуры нескольких типов повторяющихся ячеек КАР [9].

Кроме того, некоторые каррагинаны могут быть метилированы [15].

Отмечается [9], что состав остатков в синтезированных образцах КАР может изменяться в зависимости от источника водоросли, даже партии поступления этой водоросли. Разработаны, тем не менее, методы получения гомогенных фракций осаждением солей [9]. В частности, каррагинан фракционировали с хлоридом калия [16] и отделили две фракции, названные, соответственно,  $\kappa$ - и  $\lambda$ -каррагинанами. КАР  $\kappa$ -типа может быть получен из  $\lambda$ -КАР, тогда как другие типы КАР таким образом получены быть не могут. По данным химических исследований [9], около половины сахаров в  $\kappa$ -КАР представлены 3,6-дегидрогалактозой, тогда как  $\lambda$ -каррагинан содержал их мало или не содержал вовсе.

Для КАР характерна значительная биологическая активность и ряд других особенностей, перспективных для использования в биомедицинских целях. Доступность КАР и ряд уникальных для использования в медицинской практике биохимических характеристик этого биополимера делают актуальными задачи изучения его взаимодействия с биосовместимыми объектами (в частности, с ГА) и создания на его основе биосовместимых органо-минеральных композитов для имплантатов.

Исследования проводили с использованием  $\kappa$ - и  $\lambda$ -типов КАР, данные о строении которого представляются наиболее непротиворечивыми [9].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов использовали СаО (осч),  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ч), каррагинан (твердый) и дистиллированную воду. Исследование взаимодействия ГА и КАР проводилось в системе СаО- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -КАР при комнатной температуре и содержании реагентов, соответствующем образованию трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ) ( $\text{Ca}/\text{P} = 1,5$ ). КАР, содержащий  $\kappa$ - и  $\lambda$ -типы, вводили в состав реагирующих смесей в виде 2% водного раствора в количестве 1 вес.% от суммарного веса реагирующих неорганических компонентов.

При постоянном перемешивании к раствору СаО добавляли растворы  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и КАР. Реакция проходила в стеклянных сосудах в продолжение 48 ч при интенсивном перемешивании реакционной смеси (350 мл) лепестком магнитной мешалки. Полнота прохождения реакции определялась по изменению кислотности среды (щелочная — нейтральная).

После отстаивания (2 суток) образовавшийся в ходе синтеза продукт реакции промывали и филь-

тровали. Продукт реакции представляет собой белую пастообразную массу, приобретающую после высыхания на воздухе прочность, сопоставимую с прочностью керамики и нативной кости.

Рентгеновские дифрактограммы получали с использованием автоматизированного дифрактометра Дрон-4 ( $\text{Cu-K}_\alpha$  излучение, графитовый монохроматор, управляющая программа EXPRESS). Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) использовали программы PHAN и PHAN% (модифицированный полнопрофильный анализ, оценка размеров блоков  $D_{hkl}$  и величин микродеформаций кристаллической решетки) [17].

Термогравиметрические измерения (ДТА, ТГ) проводили с помощью термоанализатора TGD 7000 фирмы ULVAK SINKU-RIKO на воздухе в интервале температур 20—1000 °С в платиновых тиглях со скоростью нагревания 10 град/мин. ИК спектры поглощения регистрировали с помощью спектрометра Spekord-M80, образцы готовили в виде таблеток прессованием порошков с КВг. Рентгеновский микроанализ проводили с помощью микроанализатора Linc Analytical сканирующего электронного микроскопа CamScanS4. Микроструктуру образцов изучали методами сканирующей (СЭМ) (прибор CamScanS4) и просвечивающей (ПЭМ) (микроскоп JEOL JEM 1210) электронной микроскопии.

С целью анализа биологической активности продуктов синтеза по реакциям белой крови были проведены эксперименты на лабораторных крысах-самцах массой 200,0 г. Опытным крысам внутрибрюшинно однократно вводили 1 мл суспензии из исследуемого вещества, приготовленного на физиологическом растворе для теплокровных животных из расчета 1 мг/100 г массы животного. Крысам контрольной группы в том же объеме инъецировали физиологический раствор.

О характере влияния исследуемого вещества на картину белой крови судили по динамике в периферической крови общего числа лейкоцитов, отдельных лейкоцитарных форм и морфологическим изменениям в них. Общее число лейкоцитов подсчитывали в камере Горяева, предварительно окрашивая клетки жидкостью Тюрка. Идентификацию лейкоцитарных форм проводили в мазках крови, окрашенных по Романовскому-Гимзе.

Взятие крови на анализ, как у опытных, так и контрольных животных, осуществляли из кончика хвоста до введения, а затем через 2,5, 24 и 48 часов после введения первым суспензии исследуемого вещества, вторым — физиологического раствора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Рентгенофазовый анализ и измерение характеристик НК ГА*

Присутствие в рентгеновских спектрах полученных образцов ОМК ГА/КАР характерных групп линий в областях  $2\Theta$  25, 32 и 50 град. (рис. 2) позволяет сделать вывод об образовании в ходе синтеза ГА со структурой апатита. Слабое разрешение линий рентгеновского спектра свидетельствует о низкой степени кристалличности ГА, входящего в состав ОМК.

Диаметр блоков Коши (14—60 нм) образцов ОМК до обжига (табл. 1) близок по значениям к размерам нанокристаллов (НК) ГА нативной кости. Образующийся в ходе синтеза ГА идентифициро-

ван в гексагональной сингонии, пр. гр.  $R\bar{6}_3/m$ . Параметры элементарных ячеек ГА находятся в удовлетворительном соответствии с данными JCPDS (№ 9-432) [18]. Увеличение значений параметра «a» элементарной ячейки ГА по сравнению с табличными можно, по-видимому, объяснить присутствием в них посторонних примесей (неполное прохождения реакции в растворе, присутствие ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и т.д.).

Дифрактограмма НК ГА биоконкомпозита, не подвергнувшегося термической обработке (рис. 3а), характеризуется неявно выраженными пиками в основных областях отражения ГА. Типичной области отражения ГА в районе  $2\Theta \sim 32$  (рис. 2а) соответствуют неявно выраженные отражения от

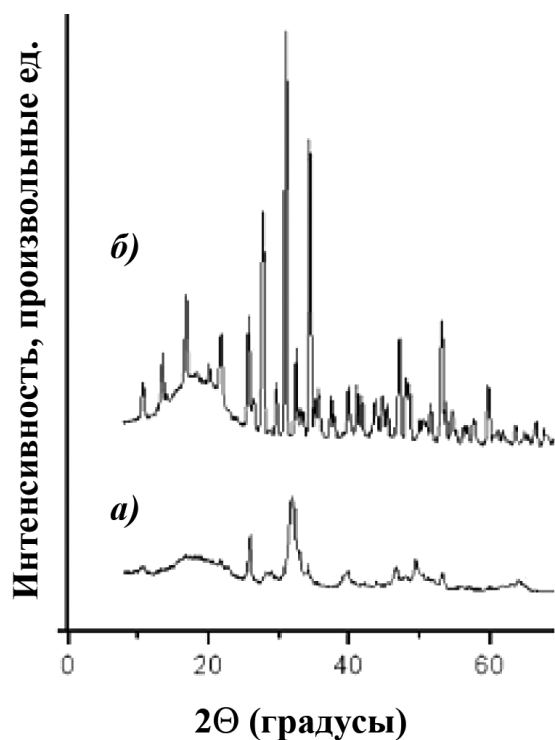


Рис. 2. Дифрактограммы ОМК ГА/КАР (а) и продуктов его обжига (б).

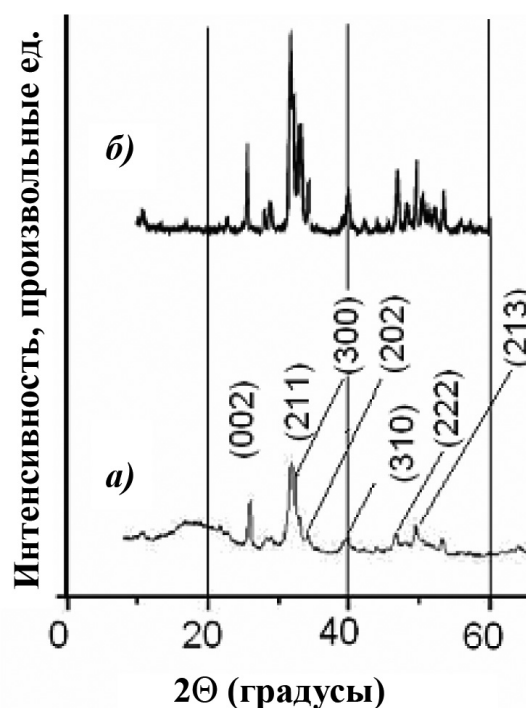


Рис. 3. Дифрактограммы НК ГА ОМК ГА/КАР (а) мелкокристаллического [18] (б) ГА.

Таблица 1

*Фазовый состав продуктов синтеза ОМК ГА/КАР до (А) и после (В) термической обработки*

Образец	Термообработка	Неорганическая фаза	Массовая доля (%)	$a$ ; Å	$c$ ; Å	$D \parallel$ ; нм	$D \perp$ ; нм
А	Нет	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	9,442	6,878	56,8	13,6
В	900 °С, 1ч	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	100	10,430	37,396	255,8	
Данные JCPDS, № 9-432 [17]		$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$		9,418	6,884		

плоскойстей (211), (300) и (202). Подобный характер дифракционной картины отмечен также для случаев взаимодействия ГА с карбоксиметилцеллюлозой [19] и хитозаном [20]. НК ГА биокомпозита удлинены вдоль оси «с» (отношение размеров НК вдоль осей  $c/a > 3$ ) и имеют размеры и кристаллографические характеристики, близкие к таковым для НК ГА нативной кости [2].

**ИК спектроскопия продуктов синтеза**

Данные ИК спектроскопии (рис. 4) также свидетельствуют об образовании в ходе синтеза неорганической фазы со структурой ГА. Инфракрасные спектры поглощения наноразмерных продуктов

синтеза характеризуются полосами поглощения основных структурных компонентов ГА (тетраэдров  $PO_4^{3-}$  и гидроксильных групп  $OH^-$ ), а также адсорбированной воды  $H_2O$  и карбонатных групп  $CO_3^{2-}$  (за счет поглощения  $CO_2$  окружающей атмосферы при синтезе) (табл. 2).

Особенности спектральных характеристик продуктов синтеза определяются низкой степенью кристалличности неорганической фазы, значительной удельной поверхностью ГА ОМК и, следовательно, наличием адсорбированной воды. В частности, полосы поглощения  $\nu_1$  и  $\nu_2$  тетраэдров  $PO_4^{3-}$  (области 952 и 470  $cm^{-1}$  (рис. 4, табл. 2) имеют

Таблица 2

Колебательные частоты ОМК ГА/КАР (А) и продуктов его термической обработки (В)

Образец	Термообработка	Структурные составляющие продуктов синтеза и их частоты ( $cm^{-1}$ ) в колебательном спектре						
		$PO_4^{3-}$				$OH^-$	$H_2O$	$CO_3^{2-}$
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$			
А	Нет	962	469	1038	562, 604	—	1637, 3442	867 ( $\nu_2$ ), 1394—1466 ( $\nu_3$ )
В	900 °С, 1ч	960	*	1053	562, 611	—	1629, 3446	—

\* Частота  $\nu_2$  тетраэдров  $PO_4^{3-}$  выражена слабо.

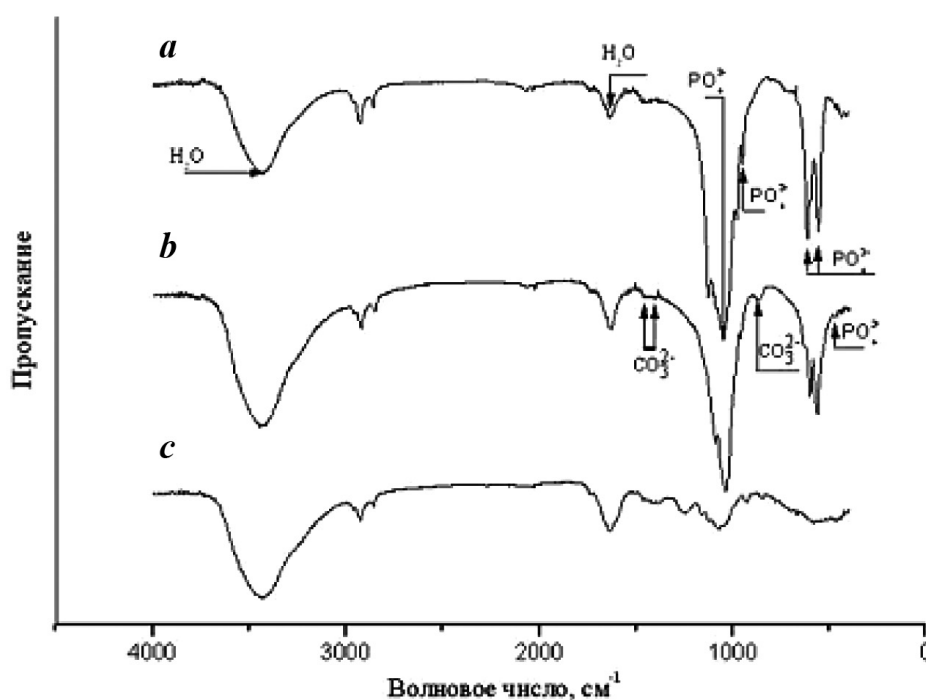


Рис. 4. ИК спектры поглощения исходного каррагинана (с), ОМК ГА/КАР до (b) и после (a) термической обработки.

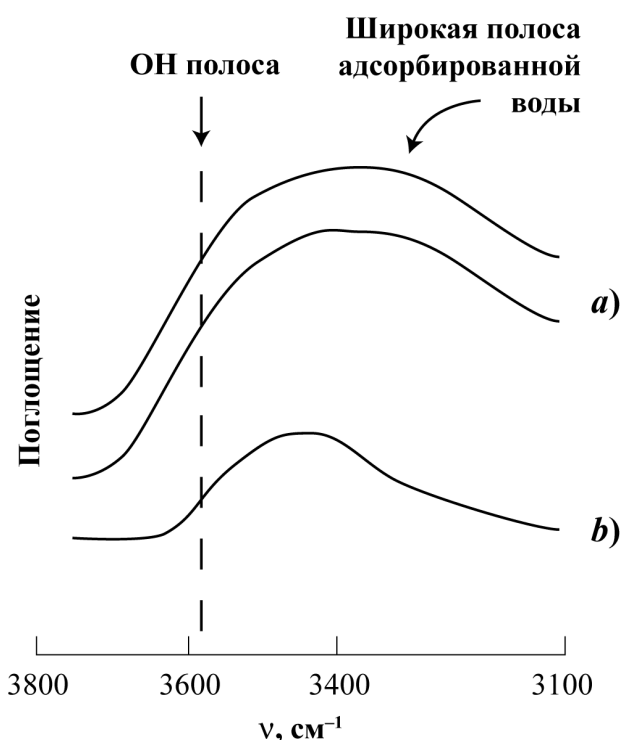


неявно выраженный характер. Развитая поверхность НК ГА способствует адсорбции значительного количества воды (полосы поглощения  $H_2O$  в спектрах в области  $1630$  и  $3000\text{—}3700\text{ см}^{-1}$ ).

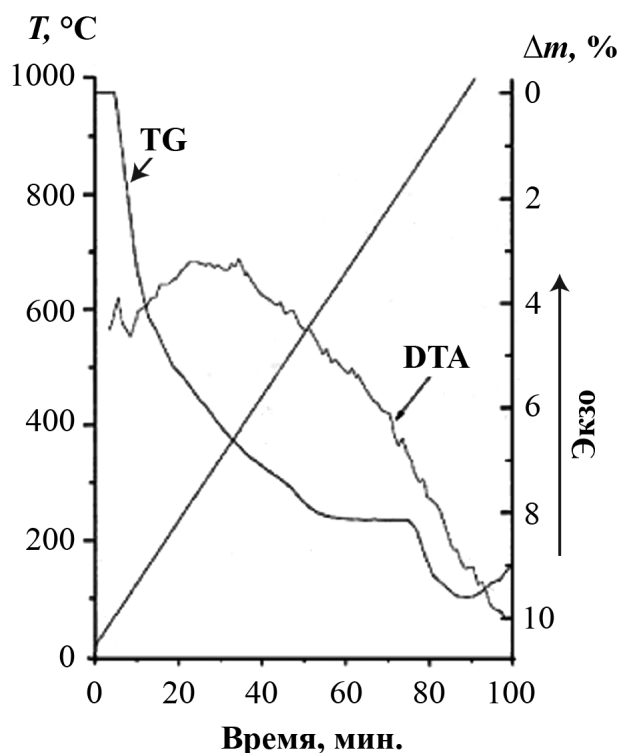
Характерные полосы поглощения карбонатной группы  $CO_3^{2-}$  продуктов синтеза тестируются в области частот  $1470\text{—}1400\text{ см}^{-1}$  для моды  $\nu_3$  и  $870\text{ см}^{-1}$  для моды  $\nu_2$ . В соответствии с [1—5, 18] этот факт можно трактовать как образование в ходе синтеза карбонатгидроксиапатита (биоапатита) типа В, когда карбонатные группы  $CO_3^{2-}$  замещают тетраэдры  $PO_4^{3-}$ .

Как видно (рис. 4), ввиду незначительного содержания биополимера в ОМК ГА/КАР, КАР не вносит типичных полос поглощения в ИК спектр биокомпозиата. Ярво выраженные полосы поглощения воды при  $3400$  и  $1640\text{ см}^{-1}$  каррагинана совпадают с соответствующими полосами поглощения ГА.

В ИК спектрах НК ГА синтезированного ОМК практически отсутствует полоса поглощения  $OH$ -групп ГА (рис. 5). Это явление также характерно и для ОМК иного состава (ГА/карбоксиметилцеллюлоза [19], ГА/хитозан [20]). Подобная особенность,



**Рис. 5.** ИК спектр поглощения минеральной составляющей кости крысы (верхняя полоса — высокое разрешение) (а) [22] и ОМК ГА/КАР (б) в области адсорбированной (широкая полоса) и кристаллизационной (гидроксильная  $OH$ -группа) воды.



**Рис. 6.** Температурные зависимости ДТА и ТГ ОМК ГА/КАР.

типичная для биоапатита нативной кости и неоднократно описанная в литературе (см., например [21, 22]), позволяет сделать вывод о сходстве НК ГА синтезированного ОМК ГА/КАР и нативного минерального компонента костной ткани.

#### *Термические исследования продуктов синтеза*

В ходе нагревания происходит разложение ОМК ГА/КАР (потеря веса порядка 10% при нагревании до  $1000\text{ °C}$ ) (рис. 6). Температурным зависимостям ТГ и ДТА исходного КАР (рис. 7) и ОМК ГА/КАР (рис. 6) характерны начальный процесс потери веса в области  $70\text{—}150\text{ °C}$  и типичный эндоэффект при  $125\text{ °C}$ , связанный с дегидратацией образцов, отмеченные также для ряда ОМК, содержащих органические компоненты, в частности, полисахариды [19]. В области  $250\text{—}550\text{ °C}$  происходит второй этап процесса интенсивной потери веса, который практически прекращается при достижении температур, превосходящих  $550\text{ °C}$ . В интервале  $550\text{—}750\text{ °C}$  потери веса ОМК практически не наблюдается. После достижения  $750\text{ °C}$  происходит интенсивная потеря веса, связанная, по-видимому, с изменением фазового состава ОМК и структурной трансформацией его неорганической фазы.

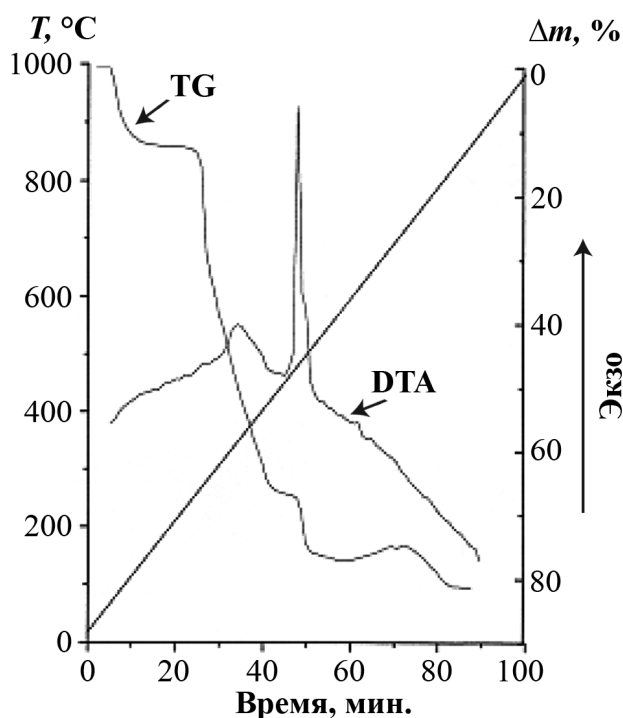


Рис. 7. Температурные зависимости ДТА и ТГ исходного КАР.

Экспериментально установленная потеря веса образцов ОМК (около 8% в области 600 °С) разумно согласуется с количеством первоначально введенного в качестве реактива биополимера (КАР), сорбированных воды и  $\text{CO}_2$  и данными по исследованию термических эффектов в ОМК иного состава [23, 24]. Отличие эффектов ДТА исходного полисахарида (рис. 7) и синтезированного ОМК (рис. 6) типично для подобных объектов [5] и связано с взаимодействием молекул КАР с НК ГА. Можно отметить, что практически полное разложение карргинана происходит до 550 °С.

Результатом термической обработки является изменение фазового состава ОМК. Помимо разложения органической фракции, при нагревании происходит образование ТКФ высокой степени кристалличности (табл. 1), о чем свидетельствует высокое разрешение спектра рентгеновской дифракции (рис. 1б). Образование ТКФ приводит к изменению характера агломерирования неорганической фазы. Размеры блоков Коши кристаллизующегося ТКФ составляют в среднем 256 нм.

**Измерения методами ЭСХА, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии**

Результаты ЭСХА, СЭМ и ПЭМ (рис. 8, 9) свидетельствуют об образовании в ходе описанного синтеза из раствора однородного по составу

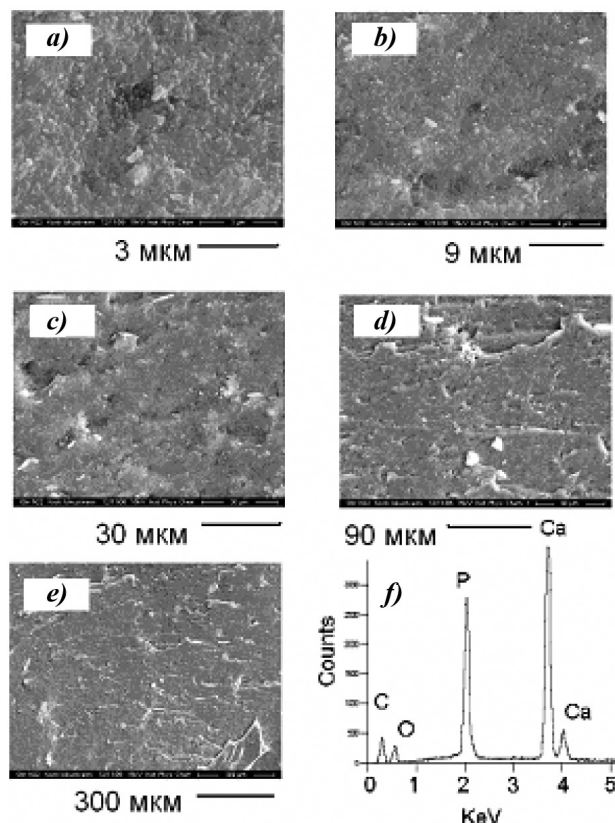


Рис. 8. Результаты исследования ОМК ГА/КАР (высушенные на воздухе продукты синтеза) методами СЭМ (a, b, c, d, e) и ЭСХА (f).

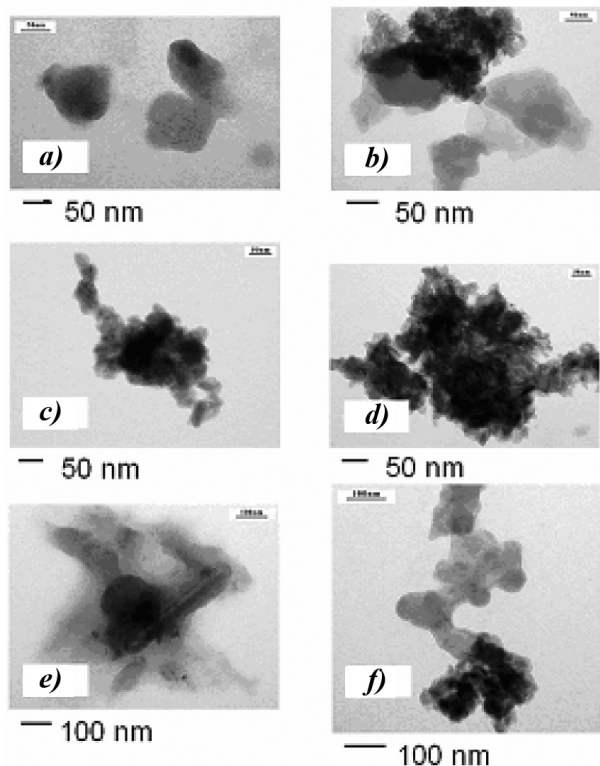


Рис. 9. Результаты исследования ОМК ГА/КАР (высушенные на воздухе продукты синтеза) методом ПЭМ.

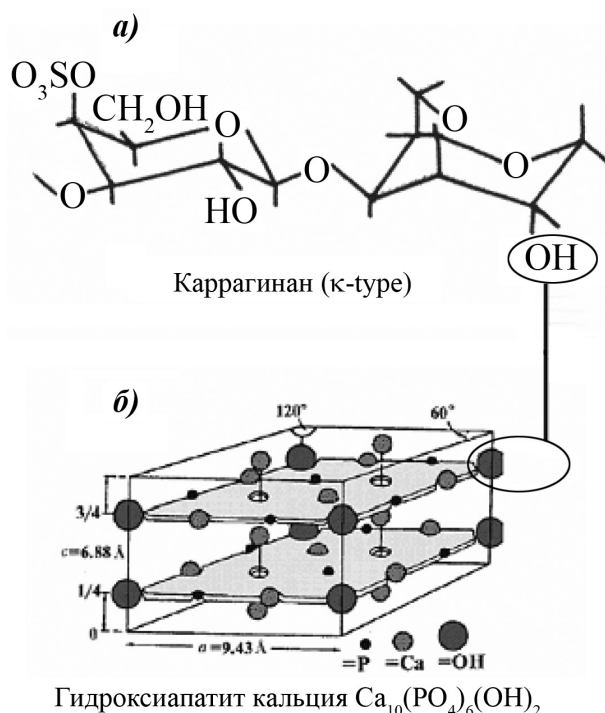
(рис. 8f) ОМК. НК ГА агломерированы в ОМК в блоки с минимальными размерами порядка 50—300 нм (рис. 9). Блоки НА ГА объединяются в ОМК между собой за счет образования между ними перемычек или срастания блоков смежными гранями. Как видно (рис. 9), сrostки таких блоков представляют собой образования со средними размерами 200—300 нм, характерными для размеров кристаллов ТКФ, образующихся в результате термической обработки ОМК. Можно предположить, таким образом, что рост кристаллов ТКФ при нагревании происходит за счет срастания НК, находящихся в пределах блоков, и смежных с ними аналогичных образований. В результате возникающие в ходе термической обработки микрокристаллы ТКФ, сопоставимы по размерам с первоначально (после высыхания на воздухе) возникающими агломератами в структуре ОМК.

По-видимому, наиболее приемлемым объяснением образования в ходе синтеза из раствора НК ГА является участие в процессе построения кристаллизующегося фосфата кальция (ФК) гидроксильных OH-групп биополимера (рис. 10). Аналогичные процессы отмечены для ряда синтезированных в настоящее время ОМК на основе протеинов и полисахаридов [19, 20, 23]. Характер биоминерализации (размеры НК ГА и образующихся блоков, состав неорганической компоненты ОМК), как отмечалось ранее [19], могут, в свою очередь, зависеть от условий синтеза (состава прекурсоров неорганической фазы, содержания органической фракции в ОМК и растворе для синтеза и т.д.).

**Особенности биоминерализации в системе ГА — КАР при соосаждении из водного раствора**

Реализованный синтез ОМК ГА/КАР во многих чертах (участвующие в синтезе компоненты, температурный режим, длительность процесса, уровень кислотности и т.д.) воспроизводит естественный процесс биоминерализации ФК в условиях остеогенеза. На основании полученных экспериментальных данных можно констатировать, что биоминерализация ФК в исследованной системе приводит к многоуровневой схеме самоорганизации синтезированного ОМК.

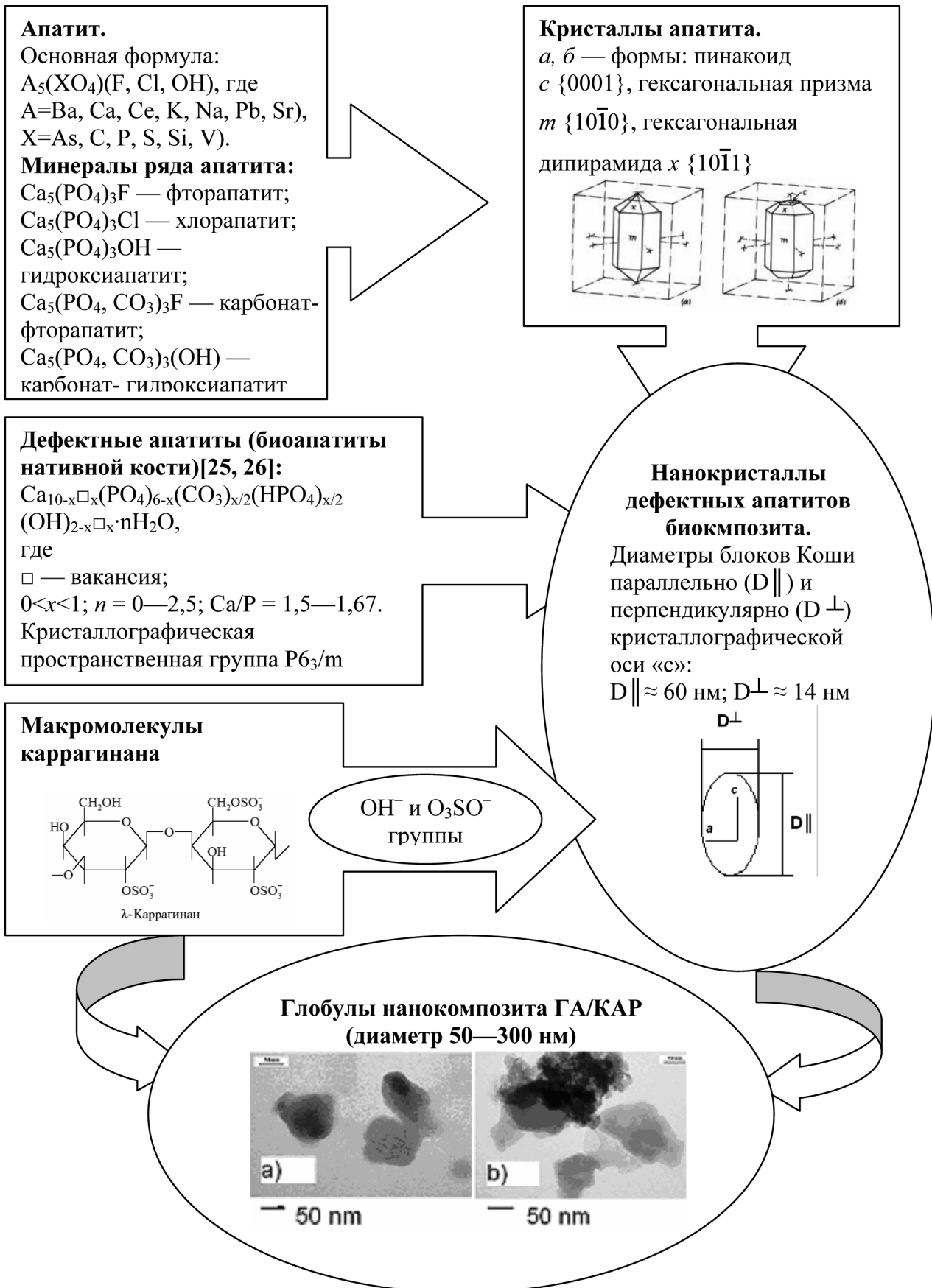
Вытянутые нанокристаллы ГА (первый уровень) с размерами вдоль ( $D_{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $D_{\perp}$ ) кристаллографической оси «с» порядка 60 и 14 нм ( $D_{\parallel} / D_{\perp} > 3$ ), соответственно, (табл. 1, рис. 11) взаимодействуют с молекулами биополимера, образуя глобулы, приводя к возникно-



**Рис. 10.** Взаимодействующие структурные мотивы ОМК ГА/КАР: а — каррагинан, κ-тип; б — элементарная ячейка ГА и ответственные за взаимодействие гидроксильные OH-группы составляющих биоконструкта.

вению агломератов НК (второй уровень самоорганизации) с диаметрами 50—300 нм (рис. 9). Взаимодействие между агломератами осуществляется за счет образующихся между ними перемычек или более тесного взаимного срастания соседними сторонами с образованием монолитной структуры ОМК (третий уровень самоорганизации). Имеющая место самоорганизация ОМК ГА/КАР характерна и для нативной кости, отличаясь от последней более простым составом органической фракции.

Для объяснения описанных особенностей биоминерализации исследованного ОМК при соосаждении из водного раствора системы ФК/КАР в качестве рабочей гипотезы можно предположить следующее. Во-первых, молекулы биополимеров, по-видимому, участвуют в формировании кристаллической структуры НК ГА за счет взаимодействия положительно заряженных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  прекурсора и отрицательно заряженных структурных группировок молекул биополимера (гидроксильные OH<sup>-</sup> и сульфатные  $\text{O}_3\text{SO}$ -группы) (рис. 9, 10). Формирование структуры апатита (с соотношением Ca/P = 1,67) неорганической компонентой водного



**Рис. 11.** Схема взаимодействия органической (КАР) и неорганической (ГА) фракций биокompозита ГА/КАР в процессе биоминерализации.

раствора системы ФК/КАР, соответствующей образованию ТКФ (Ca/P = 1,5), из общих соображений можно связать с меньшей энергией образования дефектного апатита по сравнению с образованием ТКФ, что также характерно и для нативных объектов [22]. Кристаллизация в ходе синтеза нестехиометрических дефектных НК ГА состава  $Ca_{10-x}□_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_{x/2}(HPO_4)_{x/2}(OH)_{2-x}□_x \cdot nH_2O$  ( $□$  — вакансия;  $0 < x < 1$ ;  $n = 0—2,5$ ; Ca/P = 1,5—1,67), аналогичных биоапатитам нативных костных тканей [22], возможно как за счет внедрения в структуру НК апатита отрицательно заряженных группировок  $CO_3^{2-}$  и  $HPO_4^{2-}$  в В-позиции (позиции групп  $PO_4^{3-}$ ), так и за счет внедрения в В-позиции групп  $O_3SO^-$ , присутствующих в КАР. На месте позиций Са и ОН-групп возникают вакансии, обеспечивающие зарядовую компенсацию образующейся кристаллической структуре апатита. Кроме того, можно предположить, что избыток ионов  $Ca^{2+}$  в этом случае связывается группами  $O_3SO^-$  КАР.

Во-вторых, образование глобул молекулами биополимеров приводит к агрегации в структуре ОМК. В соответствии с результатами эксперимента (рис. 9), размеры глобул ОМК могут варьироваться в довольно широких пределах (50—300 нм), что можно, по-видимому, связать с локальными особенностями химического взаимодействия органической и неорганической фракций в ходе синтеза, составом образующихся кристаллов апатита при взаимодействии с каррагинанами  $\kappa$ - и  $\lambda$ -типов, кинетическими параметрами и т.д.

В условиях термического воздействия происходит улетучивание  $CO_2$  и выгорание органической компоненты ОМК (рис. 6, 7). Избыточный кальций,

вступая во взаимодействие с НК ГА, приводит к образованию ТКФ. Возникающие сростки кристаллов ТКФ близки по размерам с глобулами ОМК до термической обработки (50—300 нм), что может свидетельствовать о наиболее эффективном срастании и трансформации НК ГА именно в пределах первоначально сформировавшихся органоминеральных глобул. Кроме того, помимо структурной трансформации, в ходе термической обработки происходит изменение размеров кристаллов ТКФ (~260 нм) за счет имеющего место срастания и объединения глобул.

**Анализ биологической активности продуктов синтеза**

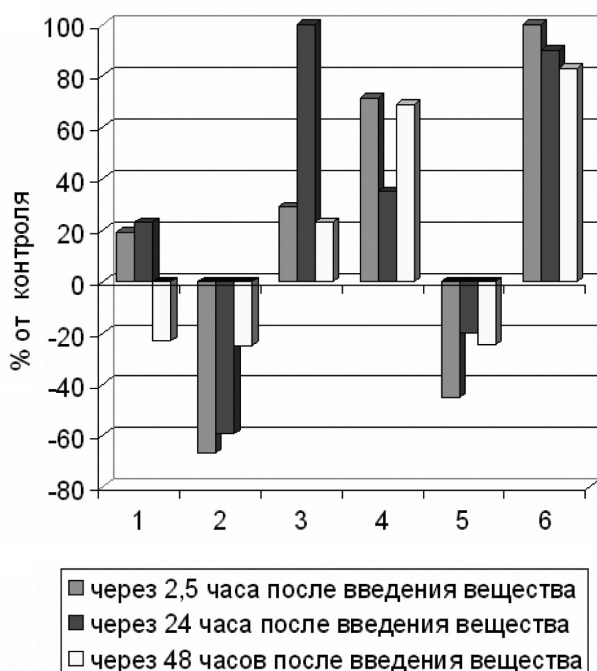
Результаты оценки биологической активности ОМК ГА/КАР (продукт синтеза до обжига) по реакциям форменных элементов белой крови представлены в табл. 3 и рис. 12. Было установлено, что однократное внутрибрюшинное введение исследуемого препарата лабораторным крысам в дозе 1 мг/100,0 г массы животного привело к достаточно закономерным и существенным изменениям только в количестве форменных элементов лейкоцитарной системы, но не в их морфологии.

Выявленные отклонения в содержании различных групп лейкоцитов характеризовались различной направленностью и степенью выраженности. В условиях применения исследованного ОМК число палочкоядерных и сегментоядерных нейтрофилов, а также моноцитов, увеличивалось, количество эозинофилов и лимфоцитов уменьшалось. Максимальные сдвиги в содержании форменных элементов белой крови зарегистрированы для па-

Таблица 3

*Изменение общего числа лейкоцитов и количества отдельных лейкоцитарных форм в периферической крови крыс при однократном внутрибрюшинном введении ОМК ГА/КАР в дозе 1 мг / 100,0 г массы животного*

Группы лейкоцитов	Контроль (100%)				Опыт (x %)			
	До введ. физиол. р-ра	После введ. физиол. р-ра			До введ. суспенз. в-ва	После введ. суспенз. в-ва		
		через 2,5 ч	через 24 ч	через 48 ч		через 2,5 ч	через 24 ч	через 48 ч
Общее число лейкоцитов (тыс/мл)	14,6	14,5	12,6	15,6	12,9	17,3	15,1	19,2
Эозинофилы (% в лейкоформуле)	3,0	1,5	6,0	4,0	3,5	0,5	2,5	3,0



**Рис. 12.** Изменение общего числа лейкоцитов (1), эозинофилов (2), палочкоядерных нейтрофилов (3), сегментоядерных нейтрофилов (4), лимфоцитов (5) и моноцитов (6) при однократном введении ОМК ГА/КАР в дозе 1 мг/100,0 г массы тела животного.

лочкоядерных нейтрофилов и моноцитов, в несколько меньшей степени — для сегментоядерных нейтрофилов, эозинофилов и лимфоцитов в убывающей последовательности.

Отмеченное в опытах увеличение числа таких лейкоцитарных форм, как палочко- и сегментоядерные нейтрофилы, а также моноциты, свидетельствует об активации механизмов неспецифической резистентности организма. Возрастание в периферической крови зрелых (сегментоядерных) нейтрофилов является доказательством массивного выхода этих клеток из синусов костного мозга (костно-мозгового резерва). Одновременное увеличение числа молодых (палочкоядерных) нейтрофилов говорит о стимуляции исследованным препаратом ранних стадий нейтрофилопоэза. Наконец, повышение содержания моноцитов также иллюстрирует стимулирующее влияние анализируемого вещества на лейкопоэз, в частности, на агранулоцитопоэз и, конкретно, на моноцитопоэз.

Уменьшение числа эозинофилов при введении препарата на основе ОМК ГА/КАР может рассматриваться как проявление одного из признаков стресса. То же самое можно сказать и о снижении в пе-

риферической крови количества лимфоцитов. Уменьшение числа эозинофилов в периферической крови можно рассматривать как альтернативный признак отсутствия у исследованного препарата аллергенных свойств, о наличии которых свидетельствовала бы эозинофилия (увеличение числа эозинофилов). Отсутствие в форменных элементах белой крови в условиях введения ОМК типичных для патологии морфологических изменений (гиперсегментация ядер нейтрофилов, появление в их цитоплазме необычной зернистости, интенсивная вакуолизация цитоплазмы клеток и др.) позволяет охарактеризовать ОМК ГА/КАР как нетоксичное.

По результатам анализа реакции белой крови на однократное внутрибрюшинное введение ОМК ГА/КАР можно сделать вывод о его значительной биологической активности. Это аргументируется, прежде всего, существенными сдвигами в количестве всех пяти групп лейкоцитов, максимально происходящих в пределах  $-45,2\%$ ,  $-66,7\%$ ,  $+71,4\%$ ,  $+100,0\%$  и  $+100,0\%$ . Введение исследованного препарата, в то же время, способствовало развитию стресс-реакции о чем, в первую очередь, свидетельствует наличие эозинопенической реакции (снижение в периферической крови количества эозинофилов). О развитии стресс-реакции свидетельствует явно выраженная лимфоцитопения (снижение в периферической крови количества лимфоцитов), зарегистрированная при введении исследованного препарата.

Изученный препарат на основе ОМК ГА/КАР активизирует механизмы неспецифической сопротивляемости организма, подтверждением чего является значительное отклонения в числе палочко- и сегментоядерных нейтрофилов, а также моноцитов. Эта активация имеет место как на уровне периферической крови (динамика числа сегментоядерных (зрелых) нейтрофилов), так и на уровне костномозгового кроветворения в направлении лейкопоэза (динамика числа палочкоядерных нейтрофилов и моноцитов). Необходимо отметить активирующее действие исследованного препарата на лейкопоэз, преимущественно проявляющееся на уровне нейтрофилопоэза (увеличение числа молодых палочкоядерных нейтрофилов максимально происходило на  $+100,0\%$ ). Этот факт заслуживает особого внимания в связи с тем, что нейтрофилы обладают антиинфекционно-бактериальной активностью.

И наконец, исследованный препарат не является аллергеном, поскольку не развилась эозинофилия, и не токсичны (в форменных элементах

белой крови отсутствовали типичные для патологии морфологические изменения).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В системе  $\text{CaO-Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O-KAP}$  (25 °С) при совместном осаждении из раствора ( $\text{Ca/P} = 1,5$ ; содержание КАР 1 вес.%) происходит образование ОМК на основе НК ГА и КАР.

2. Образующийся биокомпозит представляет собой белую пастообразную массу, приобретающую после высыхания на воздухе прочность, сопоставимую с прочностью керамики и нативной кости.

3. Присутствие в составе продуктов синтеза НК ГА надежно тестируется методами РФА и колебательной спектроскопии. НК ГА имеют вытянутую вдоль оси «с» форму с отношением длин вдоль осей  $c/a > 3$ . Размеры НК неорганической фазы близки по величине к размерам кристаллов биоапатита нативной кости (14—60 нм). ИК спектры синтезированных ОМК демонстрируют все характерные линии поглощения ГА (тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-}$ , поглощенного из воздуха карбоната, адсорбированной воды).

4. Взаимодействие в исследованной системе моделирует картину биоминерализации ФК в естественных условиях живого организма. Образующиеся НК ГА близки по размерам и форме нативным, характеризуются отсутствием линии поглощения кристаллизационной воды в области  $3580 \text{ см}^{-1}$ .

5. Биокомпозиты ГА/КАР проявляют типичные для ряда синтезированных в настоящее время ОМК и нативной кости термические эффекты при нагревании, связанные с потерей адсорбированной воды, карбоната и выгоранием органической компоненты.

6. В условиях нагревания до 900 °С происходит образование мелкокристаллического (256 нм) ТКФ с размерами кристаллитов, близких к размерам агрегатов НК ГА, входивших в состав ОМК до нагревания.

7. На основании особенностей строения органической (КАР) и неорганической (ГА) фаз ОМК можно предположить влияние молекул КАР на кристаллизацию ГА из водного раствора. По-видимому, в построении кристаллической решетки ГА могут принимать участие гидроксильные  $\text{OH}^-$  и сульфатные группы КАР, создавая условия преимущественного образования дефектного ГА, разлагающегося при нагревании с образованием ТКФ.

8. Результаты биохимических исследований синтезированных ОМК ГА/КАР *in vivo* по реакци-

ям форменных элементов белой крови подопытных крыс свидетельствуют о достаточно закономерном и существенном изменении только в количестве форменных элементов лейкоцитарной системы, но не в их морфологии. На основании увеличения лейкоцитарных форм (палочко- и сегментоядерные нейтрофилы, моноциты) можно сделать вывод об активации механизмов неспецифической резистентности организма. Введение препарата на основе исследованного ОМК приводит к возрастанию в периферической крови зрелых (сегментоядерных) нейтрофилов, свидетельствуя о массивном выходе клеток из синусов костного мозга, при одновременном увеличении числа молодых (палочкоядерных) нейтрофилов, что, в свою очередь, иллюстрирует стимулирующее действие исследованного препарата на лейкопоэз, в частности, на агранулоцитопоэз и, конкретно, на моноцитопоэз. Отсутствие в форменных элементах белой крови в условиях введения ОМК типичных для патологии морфологических изменений (гиперсегментация ядер нейтрофилов, появление в их цитоплазме необычной зернистости, интенсивная вакуолизация цитоплазмы клеток и др.) позволяет охарактеризовать ОМК ГА/КАР как нетоксичное. По результатам анализа реакции белой крови на однократное внутрибрюшинное введение ОМК ГА/КАР можно сделать вывод о его значительной биологической активности. И наконец, исследованный препарат не является аллергеном и он не токсичен.

9. Полученные результаты могут представлять интерес для создания на основе синтезированных материалов костных имплантатов. Биокомпозиты ГА/КАР включают в свой состав нанокристаллическую неорганическую фазу, близкую по размерам, форме и составу биоапатиту (дефектность, вхождение в состав фазы карбоната). Органической фазой таких биокомпозитов является широко распространенный в природе биополимер (КАР) на основе морских водорослей, обладающий биосовместимостью и антисептическими свойствами.

Работа проведена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ № 06-04-08115) и Программами Фундаментальных исследований РАН «Фундаментальные науки — медицине» и ОХНМ РАН («Разработка научных основ получения нового поколения высокоэнергетических материалов», «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов»).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Hench L.L.* Bioceramics: from concept to clinic // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. № 7. P. 1487—1510.
2. *Касавина Б.С., Торбенко В.П.* Жизнь костной ткани. М.: Наука, 1979. 175 с.
3. *Zhao F., Yin Y., Lu W.W. et al.* Preparation and histological evaluation of biomimetic tree-dimensional hydroxyapatite/chitosan-gelatin network composite scaffold // *Biomaterials.* 2002. V. 23. P. 3227—3234.
4. *Murugan R., Panduranga Rao K.* Biodegradable coralline hydroxyapatite composite gel using natural alginate // *Biomaterials.* 2002. V. 15. P. 407—410.
5. *Wang X., Li Y., Wei J. et. al.* Development of biomimetic nano-hydroxyapatite/poly(hexamethylene adipamide) composites // *Biomaterials.* 2002. V. 23. P. 4787—4791.
6. *Murugan R., Panduranga Rao K.* Graft polymerization of glycidylmethacrylate onto coralline hydroxyapatite // *J. Biomater. Sci. Polym.* 2003. V. 14. P. 457—458.
7. *Murugan R., Panduranga Rao K.* Grafting of glycidylmethacrylate upon coralline hydroxyapatite in conjugation with demineralisation bone matrix using redox initiating system // *Macromol. Res.* 2003. V. 11. P. 14—18.
8. *Ishihara M., Nakanichi K., Oko K. et al.* Photocross-linkable chitosan as a dressing for wound occlusion and accelerator in healing process // *Biomaterials.* 2002. V. 23. P. 833—840.
9. *Yermak I.M., Khotimchenko Y.S.* Chemical properties, biological activities and applications of carrageenans from red algae // *Recent Advances in Marinetechnology.* 2003. V.9. P. 207—255.
10. *Rees D.A.* The carrageenans system of polysaccharides. 1. The relation between the  $\kappa$ - and  $\lambda$ -components // *J. Chem. Soc.* 1963. P. 1821—1823.
11. *Rees D.A.* Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks // *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 1969. V. 24. P. 267—332.
12. *Rees D.A., Scott W.E., Williamson F.B.* Correlation of optical activity with polysaccharide conformation // *Nature.* 1970. V. 227. P. 390—392.
13. *Chapman V.J., Chapman D.J.* Seaweeds and Their Uses. 3<sup>rd</sup> ed. London-N.Y. Chapman and Hall, 1980. 250 p.
14. *Falshaw R., Furneaux H., Wong M.-L., Liao A., Chandrkrachang B.S.* Structural analysis of carrageenans from Burmese and Thai samples of *Catenella nipa* Zanardini // *Carbohydr. Res.* 1996. V. 295. P. 81—98.
15. *Craigie J.S.* Biology of the Red Algae. Cambridge: Cambridge University Press, 1990. P. 221—257.
16. *Smith D.B., Cook W.H.* Fractionation of carrageenan // *Arg. Biochem. Biophys.* 1953. V. 45. P. 232—233.
17. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Рассторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: МИСиС, 2002. 360 с.
18. Powder diffraction file (inorganic phases). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) File № 9-432, International Centre of Diffraction Data, Newton Square, PA, 1980.
19. *Zakharov N.A., Ezhova Zh.A., Koval E. M., Kalinikov V. T., Chalykh A. E.* Hydroxyapatite-Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite Biomaterial // *Inorganic Materials.* 2005. V. 41. № 5, P. 509—515.
20. *Chen F., Wang Z.-C., Lin C.-J.* Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials // *Materials Letters.* 2002. V. 57. P. 858—861.
21. *Ежова Ж.А., Захаров Н.А., Коваль Е.М., Калинин В.Т.* Синтез и физико-химическое исследование гидроксипатита кальция, содержащего карбоксиметилцеллюлозу // *ЖНХ.* 2006. Т. 51. № 2. С. 375—379.
22. *Rey C., Miguel J.L., Faccini L., Legrand A.P., Glimcher M.J.* Hydroxyl groups in bone mineral // *Bone.* 1995. V.16. №5. P. 583—586.
23. *Ежова Ж.А., Захаров Н.А., Коваль Е.М., Калинин В.Т.* Синтез и физико-химическое исследование гидроксипатита кальция, содержащего карбоксиметилцеллюлозу // *ЖНХ.* 2006. Т. 51. № 2. С. 375—379.
24. *Калинников В.Т., Ежова Ж.А., Захаров Н.А., Коваль Е.М.* Синтез и физико-химическое исследование лизинсодержащего гидроксипатита кальция // *ЖНХ.* 2007. Т. 52. №1. С. 85—89.
25. *Greenfield D.F., Termine J.D., Eanes E.D.* A chemical study of apatites prepared by hydrolysis of amorphous calcium phosphate on carbonate containing solution // *Calcif. Tissue Res.* 1974. V. 14. P. 131—138.
26. *Legross R., Balmain N., Bonel G.* Structure and composition of the mineral phase of periosteal bone // *J. Chem. Res. (S)* 1986. P. 8—9.



## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КУПРАТА ИТТРИЯ БАРИЯ В СИСТЕМАХ $Y_2BaCuO_5$ - $BaCuO_2$ - $CuO$ И $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$

© 2007 Н. А. Каланда\*, Л. И. Гурский\*\*, В. М. Трухан\*, В. В. Паньков\*\*\*, В. А. Кецко\*\*\*\*

\* Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,

\*\* Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,

\*\*\* Белорусский государственный университет,

\*\*\*\* Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Поступила в редакцию 03.07.07

Изучена скорость роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в системах  $Y_2BaCuO_5$ - $BaCuO_2$ - $CuO$ ,  $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$  в интервале температур 1240—1270 К с использованием прекурсоров  $Y_2Cu_2O_5$  и  $Y_2BaCuO_5$  со средним диаметром зерен 10 мкм и 1 мм. Рассчитана энергия активации роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в системах  $Y_2BaCuO_5$ - $BaCuO_2$ - $CuO$  и  $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$  при различных размерах зерен в прекурсорах  $Y_2BaCuO_5$  и  $Y_2Cu_2O_5$ . Предложен и обоснован механизм кристаллизации  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в системах  $Y_2BaCuO_5$ - $BaCuO_2$ - $CuO$  и  $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Получение качественной керамики и структурно-совершенных монокристаллов купрата иттрия-бария ( $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) затруднено вследствие его перитектического характера кристаллизации, активного взаимодействия раствора-расплава с материалом технологической оснастки, недостатком кислорода в жидкой фазе, кристаллизацией побочных фаз и т.д. [1—3]. В связи с этим традиционные методы получения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  из жидкой фазы и твердофазный синтез, при которых используются в качестве исходных реагентов простые оксиды  $Y_2O_3$ ,  $BaO$  и  $CuO$ , оказались малоэффективными [4, 5]. При этом отдельные реагенты, из-за различных химических свойств, не успевают полностью прореагировать и поэтому могут присутствовать в купрате иттрия бария в виде отдельных включений, что существенно ухудшает его сверхпроводящие свойства. Использование прекурсоров в исходной шихте в виде соединений, например;  $Y_2BaCuO_5$  и  $Y_2Cu_2O_5$  позволяет избежать некоторых промежуточных реакций и провести прямой синтез  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [6]. Кроме того, применение сложных оксидов влияет на комплексообразование и содержание кислорода в растворе — расплаве при росте  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [4, 7]. Необходимо отметить, что скорость и механизм протекания процессов кристаллизации  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в системах  $Y_2BaCuO_5$ - $BaCuO_2$ - $CuO$ ,  $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$  зависит от дисперсности зерен составляющих этих систем;  $Y_2BaCuO_5$  и  $Y_2Cu_2O_5$ . В связи с

этим, для оптимизации условий выращивания монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  особую значимость имеет изучение влияния геометрических размеров зерен прекурсоров  $Y_2BaCuO_5$  и  $Y_2Cu_2O_5$  на скорость и механизм кристаллизации  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза соединений  $Y_2BaCuO_5$ ,  $Y_2Cu_2O_5$  и  $BaCuO_2$  использовались оксиды  $Y_2O_3$ ,  $BaO$  и  $CuO$  марки “О.С.Ч.”. Помол и перемешивание смеси исходных оксидов со спиртом проводились в вибромельнице в течение 3 часов. Полученная смесь сушилась при температуре 320 К и прессовалась в таблетки. Предварительный отжиг осуществляли на воздухе при 970 К ( $BaCuO_2$ ) и 1070 К ( $Y_2BaCuO_5$ ,  $Y_2Cu_2O_5$ ) в течение 24 часов. Для повышения степени гомогенизации шихты использовался вторичный помол. Окончательный отжиг смеси оксидов осуществлялся при 1240 К ( $BaCuO_2$ ) и 1270 К ( $Y_2BaCuO_5$ ,  $Y_2Cu_2O_5$ ) в течение 24 ч на воздухе. Температуру в термоустановках поддерживали с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ-101 и контролировали Pt-Pt/Rh(10%) термопарой с точностью  $\pm 0,5$  К. Особенности кристаллизации  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с участием вышеуказанных сложных оксидов изучались с использованием методов рентгенорадиометрического анализа (РРА), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа, электронной и оптической микроскопии. По изменению относительной интен-

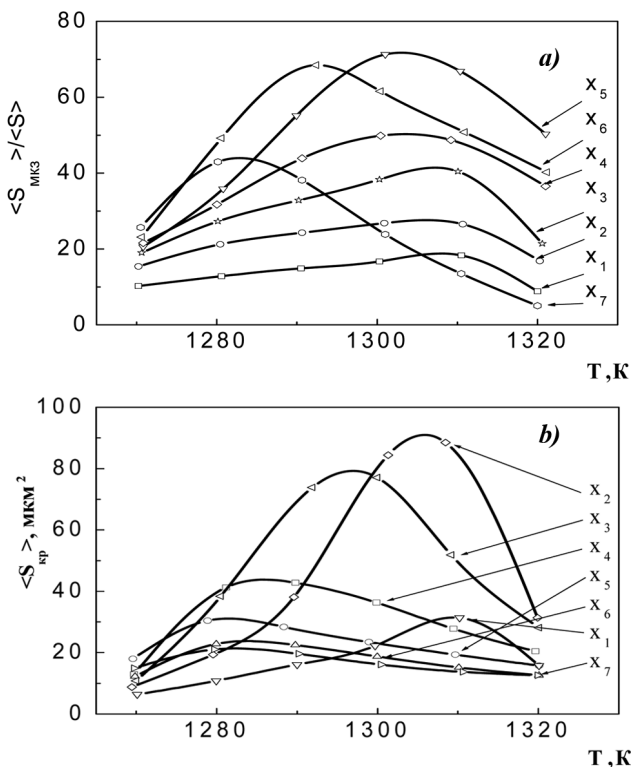
сивности рентгеновской линии (103) оценивалась кинетика роста купрата иттрия-бария.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

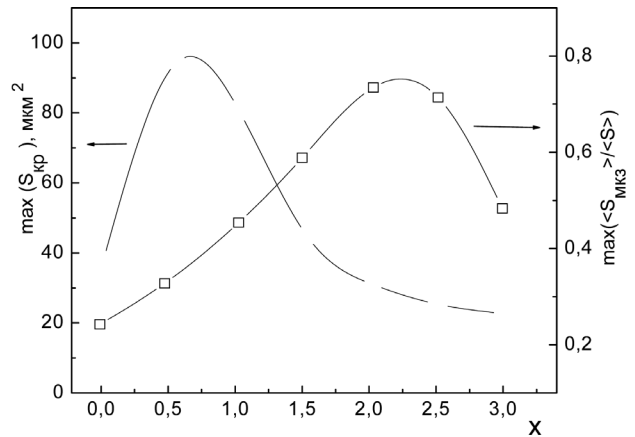
Исследование влияния геометрических размеров зерен прекурсоров  $Y_2BaCuO_5$ ,  $Y_2Cu_2O_5$  на кинетику и механизм кристаллизации  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  проводилось на образцах, состоящих из трех составов:

- (I) —  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2.3CuO$ ,
- (II) —  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0.6CuO$ ,
- (III) —  $Y_2Cu_2O_5 + 3.5BaCuO_2$ .

Поиск оптимального состава образцов, обеспечивающих получение максимального размера текстурированных макрозерн  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и кристаллитов в них, проводился с использованием результатов фазового состава, а также анализа микроструктуры нескольких шлифов таблетки после ее синтеза в интервале температур  $1270 < T_{\text{син}} < 1320$  К [8]. Установлено, что в образцах, полученных из составов  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$ , где



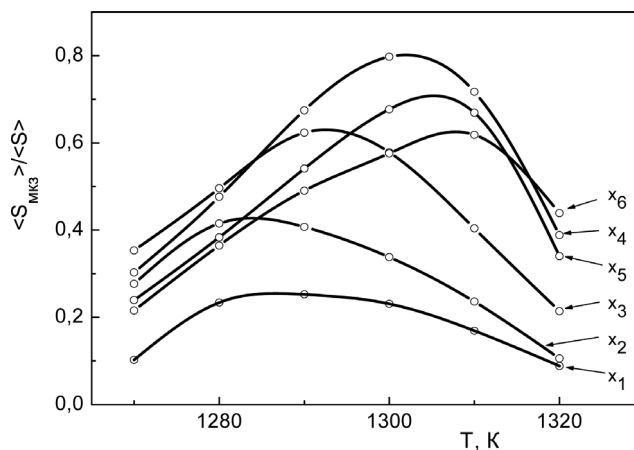
**Рис. 1.** Зависимость значений нормированной площади ( $\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle / \langle S \rangle$ ), где  $\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle$  — средняя площадь нескольких шлифов образца, занимаемая текстурированными макрозернами  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $\langle S \rangle$  — средняя площадь нескольких шлифов образца (а) и значений усредненной площади кристаллитов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\langle S_{\text{кр}} \rangle$ , мкм<sup>2</sup>), имеющих наибольшие размеры (б) от температуры отжига образцов составов  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$ , где  $x_1 = 0, x_2 = 0.5, x_3 = 1.0, x_4 = 1.5, x_5 = 2.0, x_6 = 2.5, x_7 = 3.0$ .



**Рис. 2.** Зависимость максимальных значений нормированной площади  $\{\max(\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle / \langle S \rangle)\}$  и максимальных значений усредненной площади ( $\max(\langle S_{\text{кр}} \rangle$ , мкм<sup>2</sup>) кристаллитов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  от состава образцов  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$ .

$x_1 = 0, x_2 = 0.5, x_3 = 1.0, x_4 = 1.5, x_5 = 2.0, x_6 = 2.5, x_7 = 3.0$ , при увеличении температуры начала синтеза до 1305 К нормированная площадь  $\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle / \langle S \rangle$ , где  $\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle$  — средняя площадь занимаемая текстурированными макрозернами  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  снятая с нескольких шлифов образца,  $\langle S \rangle$  — средняя площадь нескольких шлифов образца, увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры до 1320 К уменьшается (рис. 1а). На основании построенной зависимости  $\max(\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle / \langle S \rangle) = f(x)$  установлено, что наибольшая нормированная площадь соответствует составу  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2.3CuO$  (рис. 2). Оптимизация состава образцов  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$ , в которых величина средней площади  $\{\langle S_{\text{кр}} \rangle$ , (мкм<sup>2</sup>)} кристаллитов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , находящихся в текстурированных макрозернах, достигает наибольших размеров, осуществлялась по вышеописанной схеме (рис. 1б, 2). В образцах, состоящих из смеси фаз  $Y_2Cu_2O_5 + yBaCuO_2$  обнаружено, что наибольшие значения  $\max(\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle / \langle S \rangle) = f(y)$ , где  $y_1 = 2.0, y_2 = 2.5, y_3 = 3.0, y_4 = 3.5, y_5 = 4.0, y_6 = 4.5$ , соответствуют составу  $Y_2Cu_2O_5 + 3.5BaCuO_2$  (рис. 3, 4). Следует указать, что для всех составов в образцах  $Y_2Cu_2O_5 + yBaCuO_2$  после их синтеза структура текстурированных макрозерн была мелкозернистой, поэтому построение функции вида  $\max(\langle S_{\text{кр}} \rangle) = f(y)$  не проводилось. Таким образом, исходя из вышеизложенного, кинетика и механизм кристаллизации  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  исследовались на образцах составов:

- (I) —  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2.3CuO$ ,
- (II) —  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0.6CuO$ ,
- (III) —  $Y_2Cu_2O_5 + 3.5BaCuO_2$ .



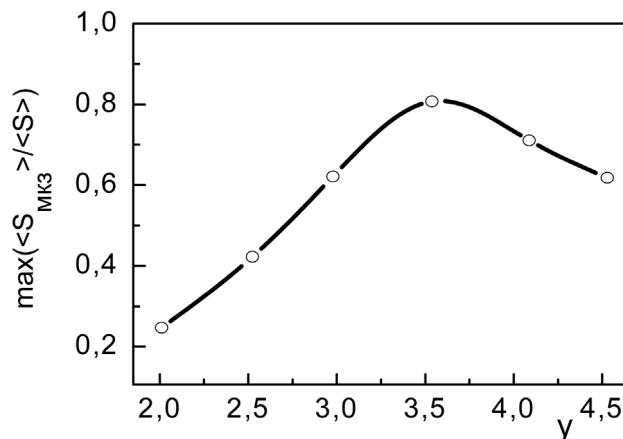
**Рис. 3.** Зависимость значений нормированной площади ( $\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle / \langle S \rangle$ ), где  $\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle$  — средняя площадь нескольких шлифов образца, занимаемая текстурированными макрозернами  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\langle S \rangle$  — средняя площадь нескольких шлифов от температуры отжига образцов составов  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + y\text{BaCuO}_2$ , где  $y_1 = 2.0, y_2 = 2.5, y_3 = 3.0, y_4 = 3.5, y_5 = 4.0, y_6 = 4.5$ .

По данным изменения величины относительной интенсивности рентгеновской линии (103) установлено, что при использовании прекурсоров  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  и  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  со средним размером зерен  $d_{\text{ср}} \sim 10$  мкм скорость роста  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в системах (I)–(III) хорошо описывается параболической зависимостью:

$$(I/I_{\text{max}})^2 = \kappa(t - t_0) \quad (1),$$

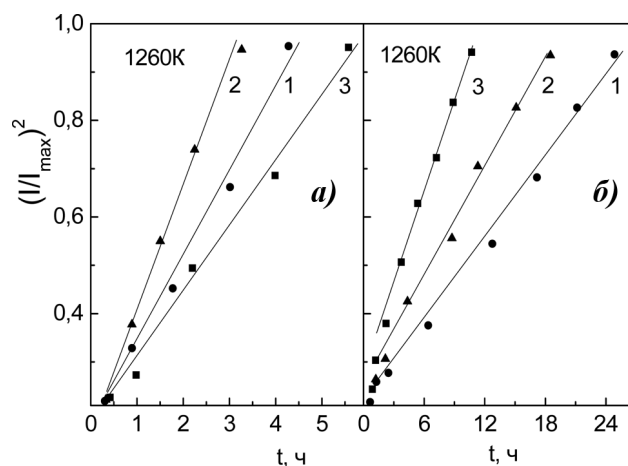
где  $\kappa$  — константа скорости роста  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $I$  — интенсивность рефлекса (103), измеряемая через промежутки времени  $\Delta t = 1$  ч,  $I_{\text{max}}$  — максимальная интенсивность рефлекса (103),  $t$  — время синтеза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $t_0$  — промежуток времени с начала отжига шихты и до появления в ней  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (рис. 5а). Установлено, что максимальная скорость роста  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  была в системе (II). Энергии активации роста  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , рассчитанные по формуле  $\kappa = \kappa_0 \exp(-E/RT)$ , имели значения 31–54 КДж/моль для систем (I)–(III), где  $\kappa_0$  — постоянная скорости роста при  $t = t_0$  и  $R$  — газовая постоянная (8.31 Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>).

Для установления причин, определяющих различные значения скорости роста  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в образцах систем (I)–(III) со средним размером зерен  $d_{\text{ср}} \sim 10$  мкм  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  и  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , рассмотрим особенности механизма кристаллизации купрата иттрия-бария в них. На основании данных локального рентгеноспектрального микроанализа закаленных образцов с 1270–1240 К установлено, что средняя концентрация иттрия ( $\langle C_Y \rangle$ ) в растворе-

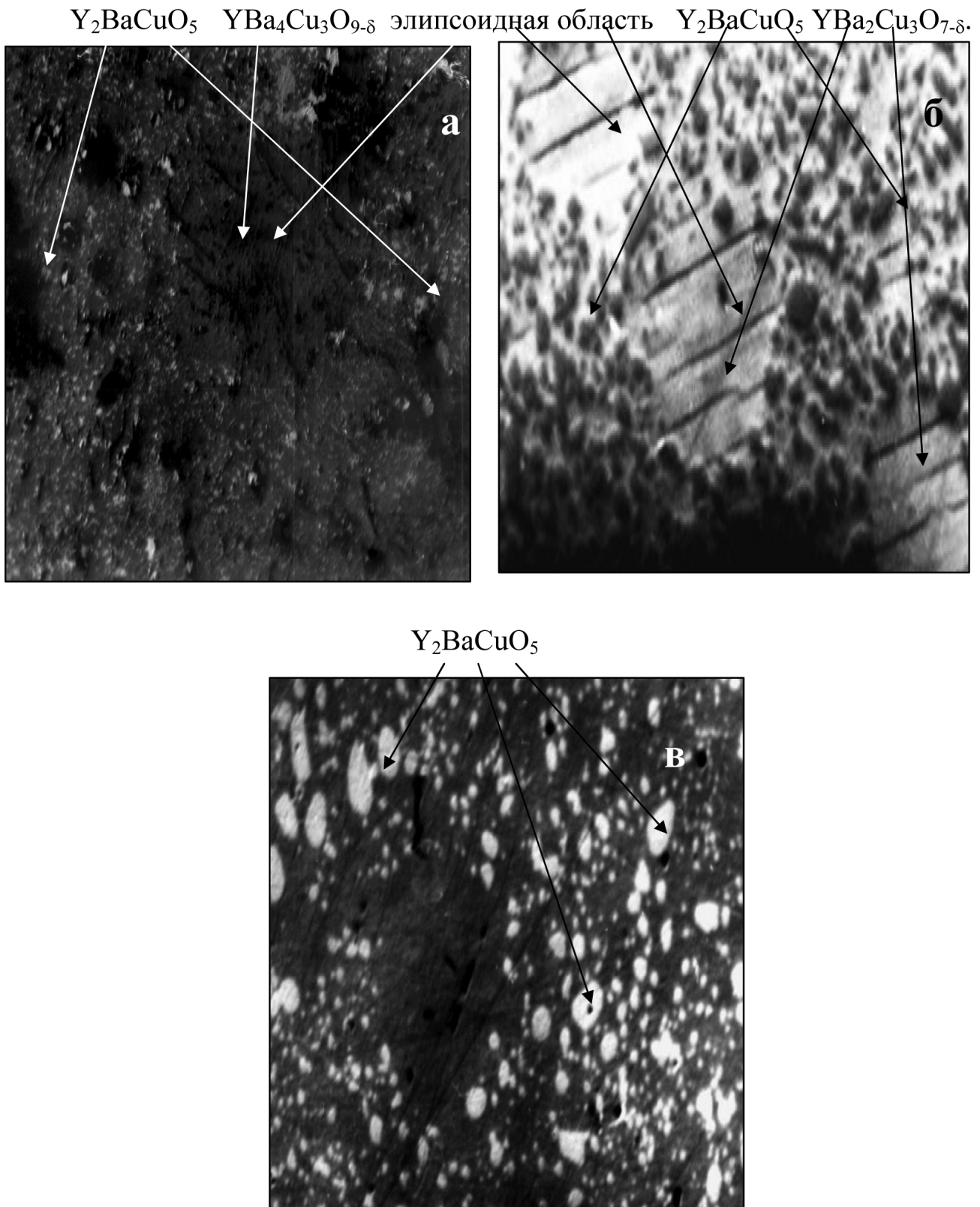


**Рис. 4.** Зависимость максимальных значений нормированной площади  $\{\max(\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle / \langle S \rangle)\}$  от состава образцов  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + y\text{BaCuO}_2$ , где  $y_1 = 2.0, y_2 = 2.5, y_3 = 3.0, y_4 = 3.5, y_5 = 4.0, y_6 = 4.5$ .

расплаве не превышает 3 ат. %. Можно предположить, что  $\max C_Y$  будет на границе зерен  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  и раствора-расплава, а гетерогенное зарождение и рост  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  должны происходить на поверхности зерен указанных твердых фаз [10, 11]. Однако, при исследовании микроструктуры закаленных образцов, образование  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  выявлено не на поверхности зерен  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  и  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , а в эллипсоидных областях закристаллизовавшегося раствора-расплава (рис. 6). В этом

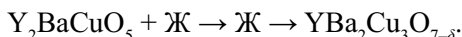


**Рис. 5.** Кинетические зависимости изменения  $(I/I_{\text{max}})^2$ , где  $I$  и  $I_{\text{max}}$  — относительная и максимальная интенсивность рентгеновской линии (103) соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  систем;  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + 3.5\text{BaCuO}_2$  (1),  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 0.6\text{CuO}$  (2) и  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 2.3\text{CuO}$  (3), а)  $d_{\text{ср}} \sim 10$  мкм, б)  $d_{\text{ср}} \sim 1$  мм.

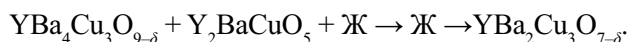


**Рис. 6.** Эллипсоидные области закаленного раствора-расплава образцов систем  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0.6CuO$  (а),  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2.3CuO$  (б) и  $Y_2Cu_2O_5 + 3.5BaCuO_2$  (в), где происходит зарождение и рост фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

случае реакция перитектического превращения происходит по схеме:



В системе (II) при аналогичных условиях, кроме  $Y_2BaCuO_5$  обнаружено и соединение  $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ . Так как при кристаллизации  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  уменьшается содержание  $Y_2BaCuO_5$  и  $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ , то схема перитектического превращения следующая:



Таким образом, кристаллизация  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в системах (I), (II) и (III) с размером зерен  $d_{cp} \sim 10$  мкм прекурсоров  $Y_2BaCuO_5$  и  $Y_2Cu_2O_5$  происходит в растворе расплаве. В этом случае вследствие относительно малой величины  $\langle C_Y \rangle \sim 3$  ат. % в растворе-расплаве скорость роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в системах (I) и (III) лимитирована скоростью поступления Y от зерен  $Y_2BaCuO_5$  к растущим зернам  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  через жидкость, а в системе (II) также и от зерен промежуточной фазы  $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ .

Известно, что плотность потока кристаллообразующего вещества иттрия ( $J_Y$ ) к поверхности зерен  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  пропорциональна градиенту его концентрации ( $\Delta C_Y$ ) в жидкой фазе, которую можно условно разделить на две области с различной концентрацией Y [3]. Первая область ( $\Delta C_{Y1}$ ) расположена на границе зерен  $Y_2BaCuO_5/Ж$ , а вторая ( $\Delta C_{Y2}$ ) на границе зерен  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ж$ . Концентрацию кристаллообразующего вещества в растворе-расплаве считаем постоянной ( $C_{Y0}$ ). Поток вещества с единицы поверхности зерен  $Y_2BaCuO_5$ , согласно первому закону Фика, описывается формулой:

$$J_{Y1} = k_1 D_{Y1} / \delta_1 \Delta C_{Y1},$$

где  $D_{Y1}$  — коэффициент химической диффузии иттрия через пограничный слой,  $\delta_1$  — толщина пограничного слоя между поверхностью зерен  $Y_2BaCuO_5$  и условной границей, вне которой состав раствора-расплава считаем постоянным. При кристаллизации  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  поток иттрия на единицу поверхности кристалла составляет:

$$J_{Y2} = k_2 D_{Y2} / \delta_2 \Delta C_{Y2},$$

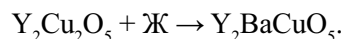
где  $D_{Y2}$  — коэффициент химической диффузии иттрия через пограничный слой,  $\delta_2$  — толщина пограничного слоя между поверхностью кристалла  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и условной границей, за которой состав раствора-расплава не изменяется. В системах (I) и (III) при квазиравновесных условиях кристаллизации  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , потоки равны  $J_{Y1} = J_{Y2}$ , и уравнение скорости роста принимает вид:

$$v_{2(крисст.)} = v_{1(разл.)} \Delta C_2 / \Delta C_1,$$

где  $v_{2(крисст.)} = kD_{2Ж} / \delta_2$  — скорость роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $v_{1(разл.)} = kD_{1Ж} / \delta_1$  — скорость разложения зерен  $Y_2BaCuO_5$ . В системе (II) скорость роста купрата иттрия бария определяется потоками кристаллообразующего вещества от зерен  $Y_2BaCuO_5$  — ( $J_{Y3}$ ) и  $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$  — ( $J_{Y4}$ ) через жидкую фазу к поверхности кристаллита  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Уравнение скорости роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  имеет вид:

$$v_{(крисст.)} = \Delta C_2 \{ v_{3(разл.)} / \Delta C_3 + v_{4(разл.)} / \Delta C_4 \},$$

где  $v_{3(разл.)}$ ,  $v_{4(разл.)}$  — скорость разложения зерен  $Y_2BaCuO_5$  и  $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ ,  $\Delta C_3$ ,  $\Delta C_4$  — градиент концентрации иттрия на границе раздела  $Y_2BaCuO_5/Ж$  и  $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}/Ж$ . Таким образом, скорость роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в (I) и (III) определяется как скоростью разложения зерен  $Y_2BaCuO_5$ , а в (II) — дополнительно скоростью разложения зерен  $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$  и обогащением жидкой фазы веществом, требуемым для кристаллизации  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , так и степенью пересыщения на границе раздела твердая фаза — жидкость, которая при отсутствии искусственной гомогенизации раствора-расплава определяется подвижностью Y в нем. Можно предположить, что наибольшая скорость роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в системе (II) обусловлена двумя потоками кристаллообразующего вещества к поверхности кристалла. Образование и последующее разложение  $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$  обеспечивает, на наш взгляд, химическую гомогенизацию реагентов в растворе-расплаве. В системе (III) образование и рост зерен  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  происходит также, как и в (I), но при большей скорости роста, что объясняется химической гомогенизацией, обусловленной перитектической реакцией (рис. 5а):



При увеличении размеров зерен  $Y_2Cu_2O_5$  и  $Y_2BaCuO_5$  в 100 раз с  $d_{cp} \sim 10$  мкм  $d_{cp} \sim 1$  мм, изменение скорости роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в системах (I)—(III) можно разделить на две стадии, которые описываются квазилинейным и параболическим зависимостями (рис. 5б). Наибольшая скорость роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  наблюдалась в системе (I), а значения энергии активации роста купрата иттрия-бария увеличивались от 97—115 КДж/моль до 183—211 КДж/моль на первой и второй стадиях соответственно. Для объяснения данных особенностей был выполнен следующий эксперимент. Поликристаллические таблетки  $Y_2BaCuO_5$  помещали в жидкость составов  $Ж(BaCu_{1.8}O_z)$ ,  $Ж(BaCu_{1.2}O_z)$ , а  $Y_2Cu_2O_5$  в  $Ж(BaCuO_z)$  при 1240—1290 К и после

выдержки в течение 48 ч проводили закалку. С помощью рентгеноспектрального и рентгенорадиометрического анализов установлено, что при 1240—1270 К итрий в жидкой фазе отсутствовал, а при 1270—1290 К обнаружен вблизи таблеток  $Y_2BaCuO_5$  и  $Y_2Cu_2O_5$ . Согласно данным микроструктурного анализа на таблетке  $Y_2BaCuO_5$ , закаленной из расплава  $J(BaCu_{1.8}O_2)$  от температур 1240—1270 К, обнаружен текстурированный слой  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

(рис. 7). При использовании  $J(BaCu_{1.2}O_2)$ , на таблетке  $Y_2BaCuO_5$  первоначально образовывался текстурированный слой  $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ , а затем —  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (рис. 8). Кристаллиты  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и  $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$  росли перпендикулярно торцевой поверхности образца. Для таблетки  $Y_2Cu_2O_5$ , помещенной в расплав  $BaCuO_2$  при 1240—1270 К, установлена последовательность кристаллизации слоев  $Y_2Cu_2O_5/Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/J$  (рис. 9).

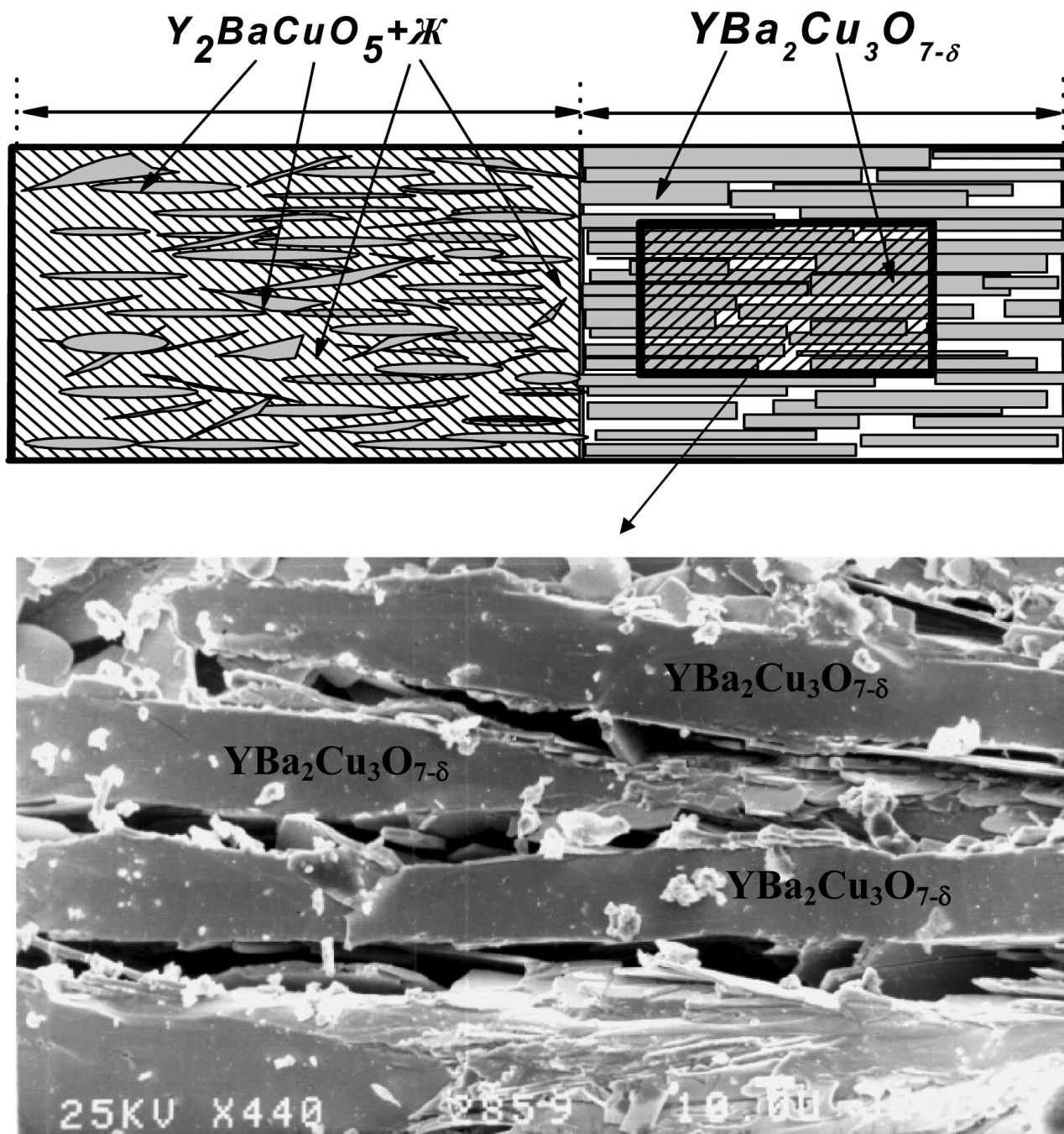


Рис. 7. Схематическое изображение диффузионных слоев, синтезированных в системе  $Y_2BaCuO_5 + J(BaCu_{3.3}O_2)$  при 1260 К в течение 48 ч и микроструктура отдельных участков слоев.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Для изучения кинетики и механизма кристаллизации  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с учетом величины нормированной площади текстурированных макрозерен и средней площади кристаллитов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  были выбраны три системы составов:

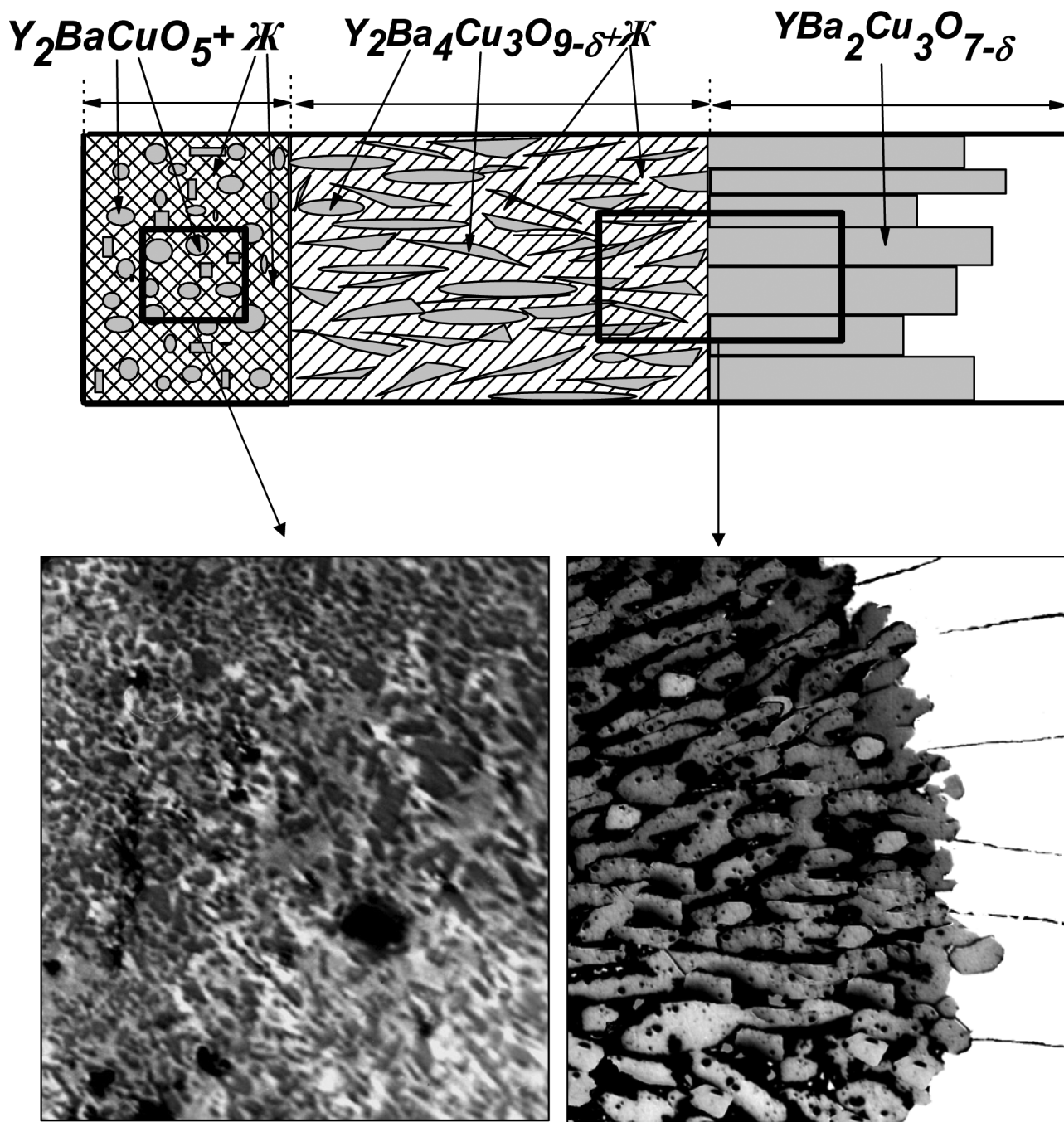
- $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2.3CuO$ ,
- $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0.6CuO$ ,
- $Y_2Cu_2O_5 + 3.5BaCuO_2$

с учетом размеров зерен прекурсоров  $Y_2BaCuO_5$  и  $Y_2Cu_2O_5$  ( $d_{cp} \sim 10$  мкм,  $d_{cp} \sim 1$  мм).

При анализе скорости роста купрата иттрия-бария в системах:

- $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2.3CuO$ ,
- $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0.6CuO$ ,
- $Y_2Cu_2O_5 + 3.5BaCuO_2$ ,

в которых размер зерен твердых фаз  $Y_2BaCuO_5$  и  $Y_2Cu_2O_5$  соответствовал  $d_{cp} \sim 10$  мкм, установлено,



**Рис. 8.** Схематическое изображение диффузионных слоев, синтезированных в системе  $Y_2BaCuO_5 + Ж(BaCu_{1.6}O_2)$  при 1260 К в течение 48 ч и микроструктура отдельных участков слоев.

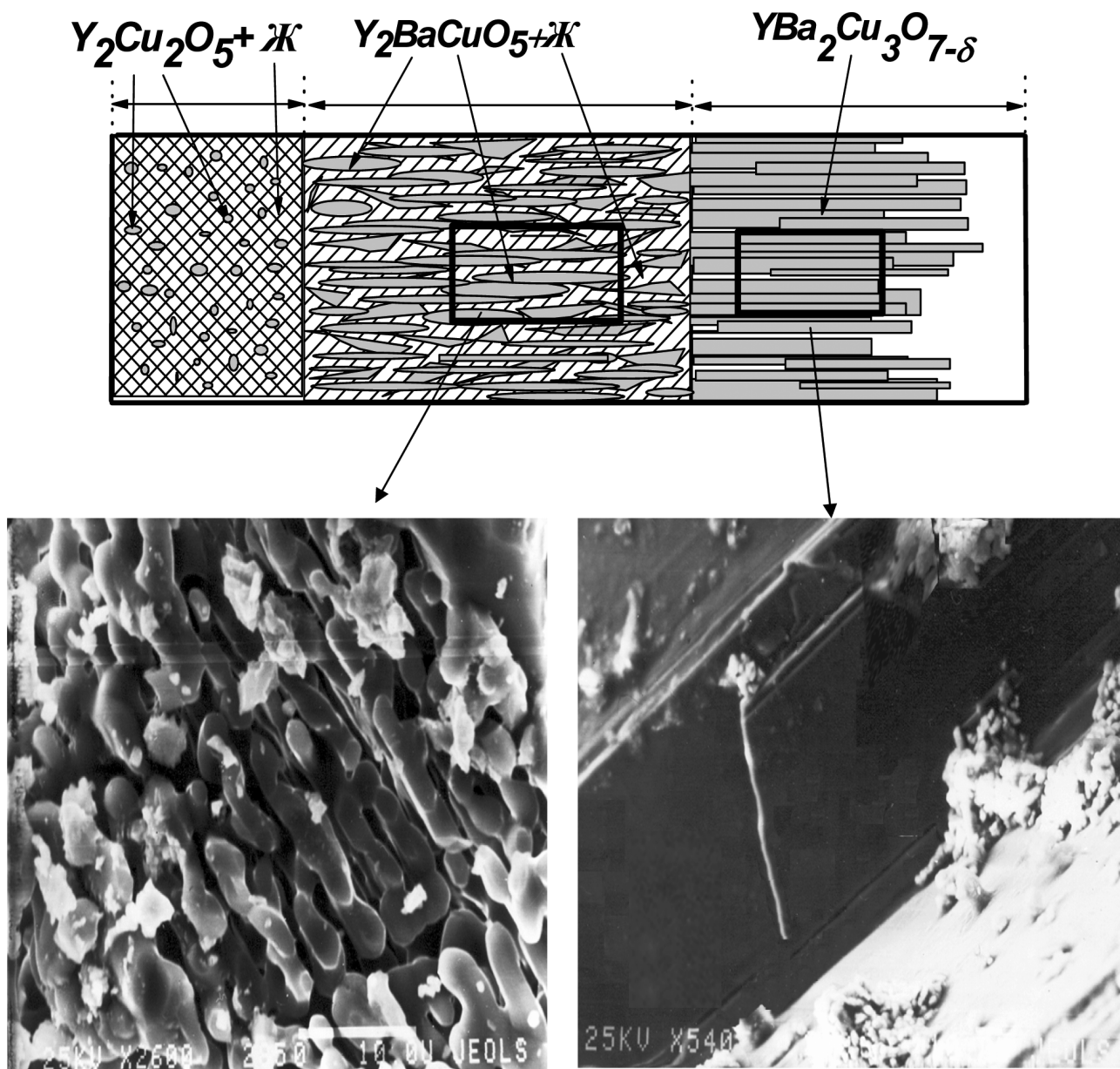


Рис. 9. Схематическое изображение диффузионных слоев, синтезированных в системе  $Y_2Cu_2O_5 + Ж(BaCuO_2)$  при 1260 К в течение 48 ч, и микроструктура отдельных участков слоев.

что наибольшая скорость роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  имеет место в  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0.6CuO$ , обусловленная, на наш взгляд, двумя потоками кристаллообразующего вещества иттрия от зерен  $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$  и  $Y_2BaCuO_5$  к поверхности растущего кристаллита  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и химической гомогенизацией реагентов.

При увеличении размера зерен твердых фаз  $Y_2BaCuO_5$  и  $Y_2Cu_2O_5$  до  $d_{cp} \sim 1\text{ мкм}$ , наибольшая скорость роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  наблюдалась в системе  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2.3CuO$ , так как лимитиру-

ющей стадией скорости роста  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  является взаимная диффузия реагентов через слой твердой фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , тогда как для систем  $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0.6CuO$  и  $Y_2Cu_2O_5 + 3.5BaCuO_2$  взаимная диффузия реагентов происходит через слои твердых фаз  $Y_2BaCuO_5/YBa_4Cu_3O_{9-\delta}/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ж$  и  $Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ж$  соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yasunao O., Masashi H., Humihiko T. Kinetic analysis on growth of oxide superconductor crystal  $YBa_2Cu_3O_x$  // J. of crystal Growth. 1994. V. 143. P. 200—205.



2. Dico P., Takebayashi S. Murakami M. Origin of subgrain formation in melt-grown Y-Ba-Cu-O bulks // *Physica C*. 1998. V. 297. P. 216—222.
3. Y. Shiohara, A. Endo. Crystal growth of bulk high- $T_c$  superconducting oxide materials // *Materials Science and Engineering*, 1997. V. 19. P. 1—86.
4. С.Р. Ли, Н.Н. Олейников, Е.А. Гудилин. Проблемы и перспективы развития методов получения ВТСП материалов из расплава // *Неорганические материалы*. 1993. Т. 29. № 1. С. 3—17.
5. Aristianti M.M., Barus, Taylor A.T. Quench study investigation of the peritectic reaction as a function of crystallite size in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  // *Physica C*. 1998. V. 297. P. 211—214.
6. Chigareva O.G., Mikirticheva G.A., Grebenshikov V.I. Sequence of formation during solid-state synthesis in the  $Y_2O_3$ -BaO-CuO system // *Mat. Res. Bull.* 1990. V. 25. P. 1435—1442.
7. Ryelandt L., Schewebach A., Willot I. and et. al., Reactive Growth of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  layers on  $Y_2BaCuO_5$  substrates // *J. of Allous and Compaunds*, 1993. № 195. P. 227—230.
8. Каланда Н.А., Трухан В.М., Кецко В.А. Выращивание монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в системах  $Y_2BaCuO_5 - x''Ba_3Cu_5O_8''$  и  $Y_2BaCuO_5 - \{''Ba_3Cu_5O_8'' + xBaCuO_2\}$  // *Инженерная физика*. 2002. № 3. С. 39—43.
9. Mari-Ann Einarsrud, Anne Marie Mardal Moe, Stein Yulsrud. Growth and characterisation of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  high  $T_c$  superconducting crystals // *J. of crystal Growth*. 1997. V. 182. P. 363—374.
10. Alarco J.A., Olsson E. Microstructural characterization of quenched melt-textured  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  materials // *J. Mater. Res.* 1997. V. 12. № 3. P. 624—635.
11. Yuichi Nakamura, Tsuyoshi Kawase, Teruo Izumi, Kiyoshi Murata, Yuh Shiohara. Crystal growth of  $ReBa_2Cu_3O_x$  superconductive oxides from semi-solid melt // *J. of crystal Growth*. 2001. V. 229. P. 369—373.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ВОДНОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА ЦИНКА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

© 2007 С. И. Лазарев, С. В. Ковалев, О. А. Абоносимов, Г. С. Кормильцин

Тамбовский государственный технический университет

*Поступила в редакцию 21.05.07*

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований по влиянию концентрации сульфата цинка в водном растворе и температуры на сорбционные свойства обратноосмотических мембран МГА-95, ESPA и ОПМ-К. Исследования проводились при изменении концентраций сульфата цинка в исходном растворе от 0,05 кг/м<sup>3</sup> до 0,4 кг/м<sup>3</sup> и при температуре в диапазоне от 22 до 45 °С. Эти результаты могут быть использованы для расчетов мембранных процессов при очистке воды и объяснении механизма сорбции солей из водных растворов полимерными мембранами.

### ВВЕДЕНИЕ

Увеличивающиеся масштабы потребления воды и повышение требований к ее качеству диктуют поиск все более эффективных способов очистки природных вод от растворенных в ней солей и обработки производственных стоков с целью организации оборотного водоснабжения. Среди методов, успешно применяющихся для решения этих задач, мембранная очистка воды и промышленных стоков является одним из перспективных и требующих детальных исследований данных процессов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Одним из важных показателей процесса мембранного разделения водных растворов неорганических солей является коэффициент диффузии. Для определения коэффициента диффузии растворенного вещества в полимерной мембране необходимы данные по сорбционной емкости мембран, т. е. необходимо знать коэффициент распределения растворенного вещества между мембраной и раствором. В данной работе в качестве объектов исследований использовались полимерные мембраны и модельный водный раствор сульфата цинка.

Коэффициенты распределения рассчитываются на основе концентраций растворенного вещества в образцах мембран и в исходных растворах сульфата цинка по следующей зависимости [1]:

$$K_p = C_m / C_{исх}, \quad (1)$$

где  $K_p$  — коэффициент распределения;  $C_m$  — концентрация растворенного вещества в полимерной мембране;  $C_{исх}$  — концентрация растворенного вещества в исходном растворе сульфата цинка.

Концентрацию растворенного вещества в полимерной мембране определяли по зависимости:

$$C_m = m_m / V_m, \quad (2)$$

где  $m_m$  — масса растворенного вещества в полимерной мембране;  $V_m$  — объем опытного образца мембраны.  $V_m$  определяли следующим образом:

$$V_m = a \cdot b \cdot \delta, \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  — длина и ширина опытного образца мембраны;  $\delta$  — толщина исследуемого образца мембраны.

Исследования сорбции растворенных веществ мембранами проводились на установке, основными элементами которой являлись: термостат с регулированием температуры, принадлежности для измерения линейных размеров образцов мембран и стеклянная тара.

В качестве стеклянной тары применяли герметичные бюксы ( $V = 50$  мл), в которые помещали исследуемые образцы мембран и раствор, колбы ( $V = 250$  мл) с растворами различной концентрации растворенного вещества. Для измерения линейных размеров: длины, ширины и толщины исследуемого образца мембраны, применялись штангенциркуль, линейка и микрометр.

Исследования сорбции растворенного вещества мембранами проводились по методике описан-

ной в работе [1] и сводилась к следующему. Из листов полимерных мембран вырезались образцы размером  $(14 \times 4) \times 10^{-2}$  м, помещались в герметичные бюксы и заливались приготовленными заранее водными растворами сульфата цинка различных концентраций. В случае обнаружения дефектов в образцах: повреждений, сжатия или утолщений мембраны и отклонений размеров, образцы заменялись. Затем бюксы с растворами и образцами мембран помещали в предварительно выведенный на заданный температурный режим термостат. После достижения равновесия (не менее чем через 24 часа), мембраны извлекали из бюксов, снимали остатки раствора с поверхности мембран фильтровальной бумагой и измеряли их геометрические размеры: длину, ширину и толщину. Затем образцы мембран помещали в герметичные бюксы с дистиллированной водой для вымывания растворенного вещества из мембран. Через каждые 24 часа воду в бюксах обновляли и при этом всю промывную воду сливали в отведенные для этой цели колбы. Как правило, четырехкратной смены воды было достаточно для полной десорбции растворенного вещества из мембран. Далее измеряли суммарный объем промывной воды и концентрацию в ней десорбированного из мембраны вещества.

По объемам промывной воды, концентрациям в них десорбированного вещества и объемам образцов мембран рассчитывали концентрации растворенного вещества в образцах полимерных мембран.

Необходимо отметить, что принятая методика наиболее проста и доступна, но она имеет ряд недостатков. Наиболее значимыми причинами, вызывающими погрешности измерений, являются следующие.

Во-первых, это проблема надежного и качественного удаления фильтровальной бумагой пленки раствора с мембран, так как, несмотря на тщательность и аккуратность, с которой проводились эти эксперименты, нет гарантии, что во всех опытах достигалось одинаковое и полное удаление пленки раствора с поверхности мембран.

Во-вторых, из-за малого количества сорбированного вещества, вызванного ограниченным объемом исследуемой мембраны, возникает погрешность измерений концентраций вещества в вымываемом растворе.

Третья причина заключается в том, что исследуемые мембраны асимметричны, т.е. состоят из активного слоя и подложки, структуры которых существенно отличаются, поэтому трудно оценить степень сорбции каждого из них.

Четвертая причина та, что определенное влияние на достоверность изменений концентраций вещества в мембране оказывает точность тарировочной зависимости оптической плотности модельного водного раствора сульфата цинка от исходной концентрации его.

Перечисленные причины погрешности измерений существенным образом снижают точность экспериментальных данных по сорбции, но, несмотря на это, полученные результаты вполне могут быть использованы для анализа механизма переноса и инженерных расчетов, а также для оценки отдельных массопереносных характеристик мембран.

Нами исследовались сорбционные характеристики полимерных мембран МГА-95, ESPA и ОПМ-К, в зависимости от концентраций и температур водного раствора сульфата цинка.

На рисунках 1—6 приведены зависимости концентрации растворенного вещества в мембранах

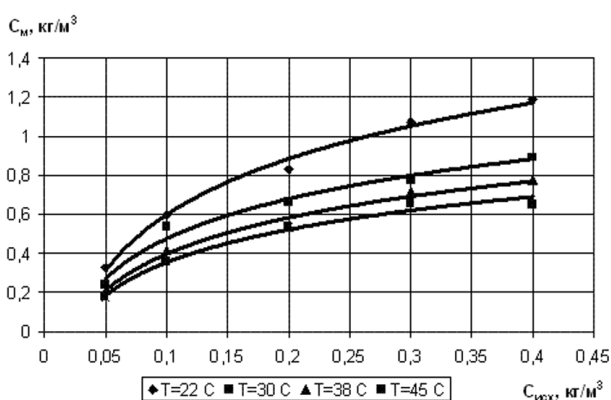


Рис. 1. Зависимость сорбции мембраны МГА-95 от концентрации раствора сульфата цинка при различных температурах.

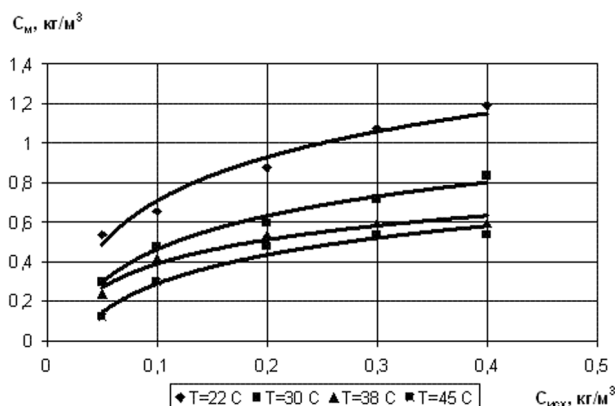
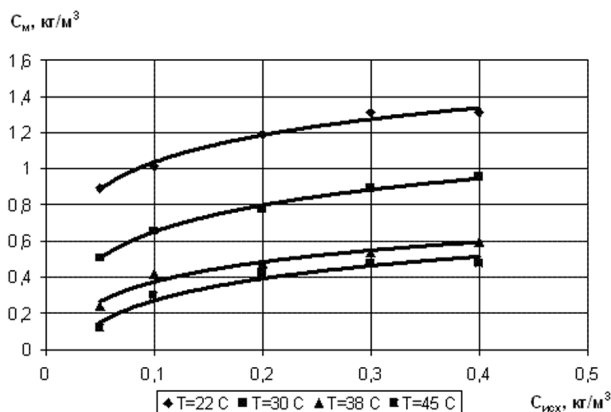
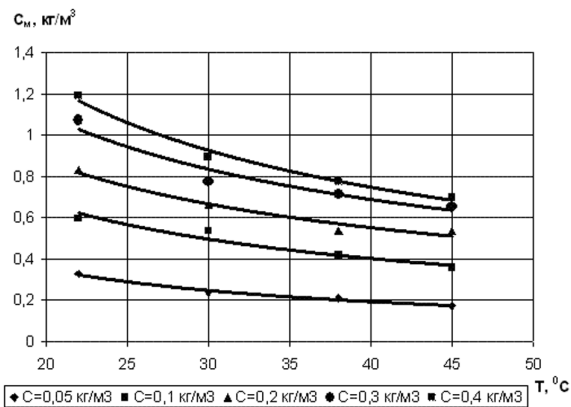


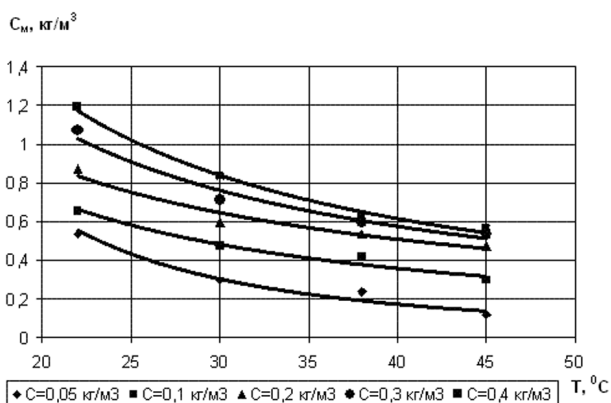
Рис. 2. Зависимость сорбции мембраны ESPA от концентрации раствора сульфата цинка при различных температурах.



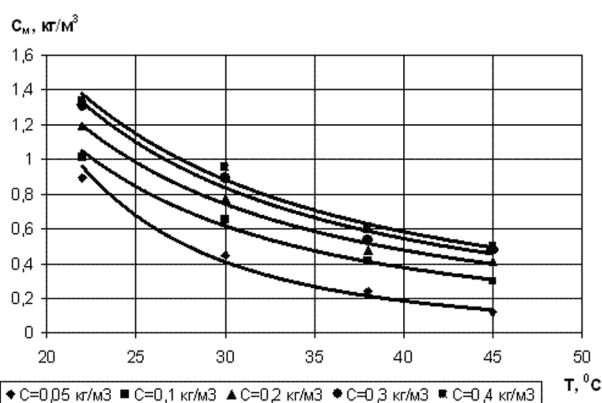
**Рис. 3.** Зависимость сорбции мембраны ОПМ-К от концентрации раствора сульфата цинка при различных температурах.



**Рис. 4.** Зависимость концентрации сульфата цинка в мембране МГА-95 от температуры.



**Рис. 5.** Зависимость концентрации сульфата цинка в мембране ESPA от температуры.



**Рис. 6.** Зависимость концентрации сульфата цинка в мембране ОПМ-К от температуры.

МГА-95, ESPA, и ОПМ-К от концентрации исходного раствора сульфата цинка и температуры.

Как видно из этих рисунков, с ростом концентрации исходного раствора сорбционная способность полимерных мембран по сульфату цинка возрастает. Но сорбционная способность полимерных мембран по сульфату цинка убывает при росте температуры раствора.

Из данных рисунков следует, что мембрана ОПМ-К обладает большей сорбционной емкостью по сравнению с мембранами ESPA и МГА-95 в исследованном интервале концентраций.

В общем случае, как отмечается в работах [2—3], при сорбции из растворов поверхность адсорбента взаимодействует как с молекулами растворенных веществ, так и с молекулами растворителя. При этом установлено, что чем больше растворимость вещества в воде, тем слабее оно адсорбируется поверхностью адсорбента [2—3].

Также отмечается, что при адсорбции за счет заполнения объема пор сорбента веществом, их сечение (через которое возможен транспорт воды) может существенно уменьшаться, а наиболее узкие поры могут быть полностью заблокированы адсорбированными молекулами вещества, и не могут быть доступными для молекул воды. Все это имеет большое значение для объяснения поведения отдельных кинетических характеристик массопереноса при мембранном разделении.

Выпуклые участки изотерм сорбции указывают на наличие в сорбентах микропор, что соответствует общим классификационным признакам сорбции из жидкой фазы ( $C_{мит}$ ), а по характеру кривых они похожи на изотерму (L-типа) Ленгмюра, соответствующую I и III типам классификации БЭТ (Брунауэр, Эммет и Теллер) [2].

Влияние температуры на сорбцию из водных растворов далеко не однозначно. Дело в том, что

при сорбции микропористыми сорбентами веществ, размеры молекул которых близки к эффективным размерам пор, проникновение этих молекул в поры зависит от их кинетической энергии. При достаточной энергии (температуре) молекулы сорбата проникают в поры и сорбируются. В противном случае происходит лишь незначительное поглощение их поверхностью мезо- и макропор [2]. Иными словами, сорбционная емкость повышается с ростом температуры. Это явление получило название «активированной адсорбции», но в тоже время физическая сорбция, как любой экзотермический процесс, в целом ухудшается с ростом температуры. Из этого можно сделать вывод о том, что суммарное проявление этих двух явлений (активированной и физической адсорбции) иногда может иметь экстремум (максимум) при определенной температуре [2].

Данного эффекта следовало ожидать, исходя из различия физико-химических свойств мембран, различной пористости и заряда поверхностей (ацетатцеллюлозные мембраны несут отрицательный, а полиамидные — положительный заряды) [3—5].

## ВЫВОДЫ

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований по влиянию концентрации сульфата цинка в водном растворе и температуры на сорбционные свойства обратноосмотических мембран МГА-95, ESPA и ОПМ-К. Исследования проводились при изменении концентраций сульфата цинка в исходном растворе от 0,05 кг/м<sup>3</sup> до 0,4 кг/м<sup>3</sup> и при температуре в диапазоне от 22 до 45 °С.

Эти результаты могут быть использованы для расчетов мембранных процессов при очистке воды и объяснении механизма сорбции солей из водных растворов полимерными мембранами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. Пер. с англ. Под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1981. 464 с.
2. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
3. Адсорбция растворенных веществ / А.М. Когаковский, Т.М. Левченко, В.А. Кириченко и др. К.: Наукова думка, 1977. 223 с.
4. *Волюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. Изд. 2-е. М.: Химия, 1976. 512 с.
5. *Брык М.Т., Цатюк Е.А.* Ультрафильтрация. К.: Наукова думка, 1989. 288 с.

## АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ. III. ХЛОРИДНО-ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

© 2007 И. К. Маршаков, Н. Н. Лесных, Н. М. Тутукина, Л. Е. Волкова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.07.07

На основе представлений о конкурирующей адсорбции ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$  дано объяснение ускорению анодного процесса на меди в хлоридно-щелочных растворах, первой и второй пассивности и локальной активации пассивного электрода, приводящей к образованию питтингов.

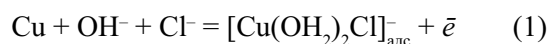
### ВВЕДЕНИЕ

В [1] показано, что введение сульфат-ионов в щелочные растворы существенно изменяет анодное поведение меди. В присутствии ионов хлора следует ожидать значительного влияния на кинетику анодного окисления меди в щелочных средах. Прежде всего, хлор-ионы являются, как правило, сильными активаторами анодного процесса [2], и поэтому можно предполагать ускорение анодного процесса из-за способности ионов  $\text{Cu}^+$  с хлорид-ионами давать прочные растворимые комплексы типа  $\text{CuCl}_2^-$  ( $K_{\text{нест.}} = 3,2 \cdot 10^{-6}$ ), поэтому должна возрастать доля растворимых продуктов окисления меди, но в то же время возможность образования труднорастворимой соли  $\text{CuCl}$  ( $L_{\text{CuCl}} = 1,72 \cdot 10^{-7}$ ) может вызвать затруднения в протекании анодной реакции. Высказанные соображения обусловили постановку исследования анодного поведения меди в щелочных средах, содержащих хлориды.

Методика исследования описана в [3].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рассмотрения циклических вольтамперограмм на рис. 1 следует, что при введении в 0,1M NaOH хлоридов возрастают анодные пики, причем потенциалы пика  $A_1$  смещаются в отрицательную сторону. Другими словами, токи пассивации возрастают, а потенциалы пассивации уменьшаются. Также можно отметить, что скорость анодного процесса при потенциалах восходящей ветви пика  $A_1$  увеличивается. Видимо, также как и в присутствии сульфат-ионов [1] имеет место одновременная адсорбция на поверхности медного электрода ионов гидроксида и хлора и в то же время осуществляется отрыв электрона:



Образующийся при этом смешанный хлорогидроксидный адсорбционный комплекс имеет более высокую способность к гидратации и растворению, чем комплексы  $\text{CuOH}_{\text{адс}}^-$  и  $\text{CuOH}(\text{SO}_3)_{\text{адс}}^{2-}$ , которые возникают в чисто-щелочном и сульфатно-щелочном растворах [1, 3]. Поэтому скорость анодного

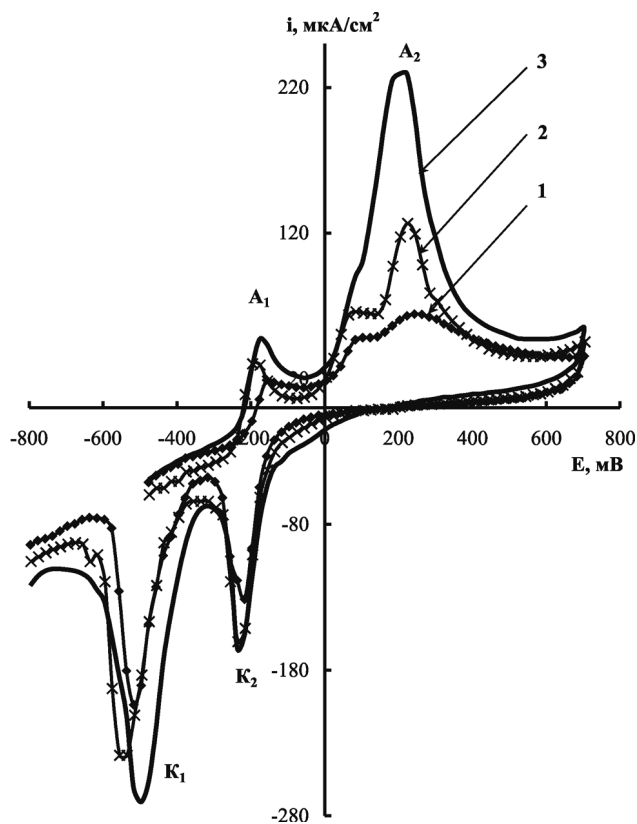
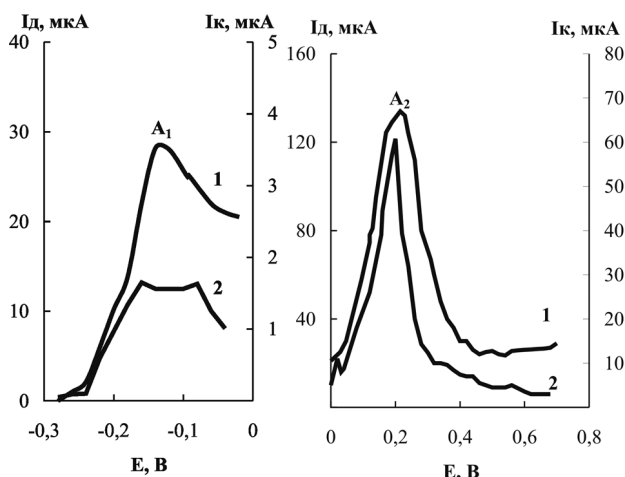


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (0,10 В/мин) статичного Cu-электрода в 0,1 M NaOH + x M NaCl, где x = 0 (1); 0,1 (2); 0,5 M (3).



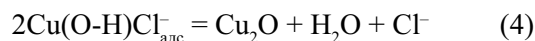
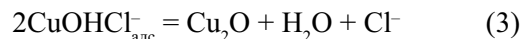
**Рис. 2.** Анодные потенциодинамические кривые (0,20 В/мин) медного диска (I) в 0,1 М NaOH + 1 М NaCl (деаэрированный) и соответствующие токи кольца (2) при потенциалах пиков  $A_1$  и  $A_2$ .

процесса на этом участке анодной кривой возрастает.

Сдвиг потенциала пассивации в присутствии хлор-ионов в сторону отрицательных значений объясняется тем, что фтор-ион и, видимо, другие галлиды оказывают стабилизирующее действие на адсорбцию гидроксид-ионов [4]. Можно полагать, что образующиеся комплексы типа  $\text{CuOHCl}_{\text{алс}}^-$  уже при меньших анодных потенциалах так изменяют свою электронную структуру, что пассивация меди в присутствии хлор-ионов облегчается [5]. Такие комплексы плохо растворимы, они блокируют активные участки поверхности электрода и вызывают пассивацию. Будем по аналогии с [6] блокирующие комплексы представлять формулой  $\text{Cu}(\text{O-H})\text{Cl}_{\text{алс}}^-$ . В этом допущении стадия, приводящая к пассивности, может быть записана следующим образом:



Поверхностные комплексы  $\text{CuOHCl}_{\text{алс}}^-$  и  $\text{Cu}(\text{O-H})\text{Cl}_{\text{алс}}^-$  дегидратируются при потенциалах пика  $A_1$  и в последующей области пассивности с образованием оксида:



Соотношение количества оксидов и растворимых продуктов окисления меди должно зависеть от концентрации хлоридов в щелочном растворе, так как хлориды с медью (I) образуют прочные комплексы типа  $\text{CuCl}_{n-n}^{+}$  [7]. Исследования на вращающемся дисковом электроде с кольцом показали, что ток на медном кольце (катод), который обусловлен восстановлением растворимых продуктов окисления медного диска, значительно возрастает в присутствии хлор-ионов (рис. 2). Если в 0,1 М NaOH в присутствии 1М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  доля растворимых продуктов окисления меди возрастает с 0,03 до 0,11, то при наличии в растворе 1 М NaCl их доля достигает 0,14 и выше (табл. 1). Причем максимальное количество растворимых продуктов наблюдается при потенциалах пиков  $A_1$  и  $A_2$ , а в области пассивного состояния их количество весьма невелико. Ток на кольце в этом случае не превышает 5—7 мкА/см<sup>2</sup>.

В области анодного пика  $A_2$ , как и в чисто-щелочных растворах, в присутствии хлор-ионов идет окисление  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$  и стадийное окисление меди до +2. Поверхностные смешанные комплексы, в этом случае обозначим как комплексы типа  $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Cl}]_{\text{алс}}^-$ . Они, видимо, хорошо растворимы, а при определенных потенциалах так изменяют свою электронную структуру, что в результате образуются труднорастворимые комплексы и происходит вторая пассивность электрода:

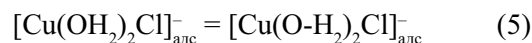


Таблица 1

*Доли электричества от общего его количества, пошедшие на образование растворимых продуктов окисления меди в области потенциалов пиков  $A_1$  и  $A_2$  (по данным ВДЭК)*

№	Раствор	Пик $A_1$ (-0,20—0,00В) $Q_k/Q_a$	Пик $A_2$ (0,02—0,70 В) $Q_k/Q_a$
1.	0,1 М NaOH	0,03	0,43
2.	0,1 М NaOH + 0,5 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,11	0,50
3.	0,1 М NaOH + 1 М NaCl	0,14	0,53

На образование оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , а не каких-либо других соединений, при анодном окислении меди в щелочном растворе, содержащем хлориды, указывают два катодных пика  $K_1$  и  $K_2$  при тех же потенциалах, при которых эти же пики возникают в чисто-щелочном растворе (рис. 1). Образование же оксидов меди в последнем случае подтверждено неоднократно электрохимическими и также рентгено-спектральными методами [8, 9].

При уменьшении pH щелочного раствора, или при увеличении в нем концентрации хлорида, наряду с облегчением анодного процесса при потенциалах пиков  $A_1$  и  $A_2$  в области пассивного состояния за пиком  $A_2$  наблюдается локальная активация, приводящая к появлению питтингового разрушения электрода (рис. 3). При этом циклическая вольтамперограмма после потенциала инверсии не смещается в катодную, а остается в анодной области и ток продолжает расти. И только при достижении 0,2 В ток становится катодным и наблюдается очень большой пик  $K_3$  и два меньших размера  $K_2$  и  $K_1$ . Наличие трех катодных пиков свидетельствует о том, что в анодный период появились три индивидуальных труднорастворимых соединения. Пики  $K_2$  и  $K_1$  находятся при тех же потенциалах, что и пики  $K_1$  и  $K_2$  в чисто-щелочном растворе. Это говорит о том, что в области потенциалов этих пиков восстанавливаются соответственно оксиды  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При потенциалах пика  $K_3$ , видимо, происходит восстановление  $\text{CuCl}$ . Равновесный потенциал электрода  $\text{Cu}/\text{CuCl} + 0,1 \text{ M Cl}^-$  равен 0,22 В, то есть он более положителен, чем потенциалы, при которых располагается пик  $K_3$ . Следовательно, термодинамика допускает при потенциалах пика  $K_3$  восстановление  $\text{CuCl}$ . Кроме того, рентгено-спек-

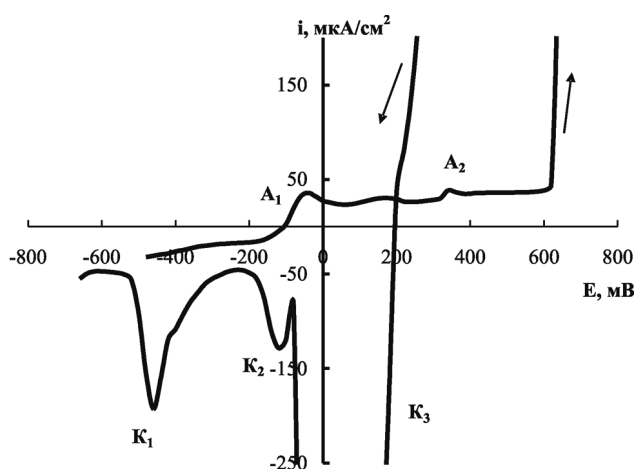
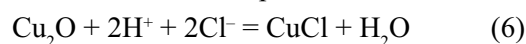


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма (0,10 В/мин) статичного Cu-электрода в 0,01 М NaOH + 0,1 М NaCl.

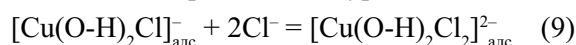
ральные исследования пленки на медном электроде при появлении на нем питтингов неоднократно указывали на присутствие в ней как  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuOH}$ , так и  $\text{CuCl}$  [10]. Но в то же время в щелочном растворе стабильными являются оксиды меди, а появление хлоридов меди возможно по реакциям:



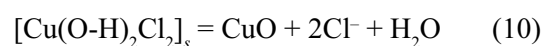
Константы равновесия этих реакций по расчету из стандартных свободных энергий [11] соответственно равны  $5,5 \cdot 10^{11}$  и  $5,1 \cdot 10^{-3}$ . При одновременном существовании оксидов и хлоридов значения pH раствора и содержание в нем хлорида определяется соотношением:

$$2\text{pH} = \lg K_p + 2\lg c_{\text{Cl}^-} \quad (8)$$

В нашем случае  $c_{\text{Cl}^-} = 0,1 \text{ M}$ , поэтому равновесное сосуществование оксидов и хлоридов по реакции (6) будет при pH 4,7, а по реакции (7) при pH -0,15. Последние значения pH вряд ли достижимы при анодной поляризации меди даже в очень глубоких порах оксидного слоя и в закрытых питтингах. Подкисление внутрипорового раствора до pH 4,7 вполне достижимо и поэтому появление  $\text{CuCl}$  в осадках реально. Следовательно, образование  $\text{CuCl}$  при возникновении питтингов связано с тем, что раствор электролита в закрытых питтингах и, может быть, в порах осадка на электроде подкисляется до этих значений pH 4,7 или даже меньше, и тогда становится возможным образование  $\text{CuCl}$ . Подкисление связано с тем, что при этих потенциалах идет анодное окисление меди с образованием оксидов. Возможно также увеличение концентрации хлоридов в питтингах за счет их миграции из объема [2]. Интересно отметить, что катодный пик  $K_3$  соответствующий восстановлению  $\text{CuCl}$  не появляется при концентрациях хлоридов, не вызывающих питтингового разрушения электрода (рис. 4). Следовательно, наличие в осадке на поверхности электрода соли  $\text{CuCl}$  является результатом питтинговой коррозии, а не наоборот [12]. Стадия, обуславливающая локальную депассивацию, может быть представлена уравнением:

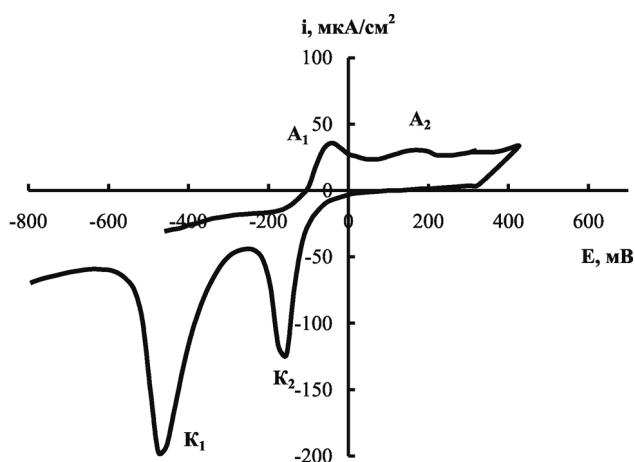


Возникший комплекс, видимо, гидратируется, переходит в раствор и разрушается с образованием оксида  $\text{CuO}$ :



При активации медного электрода существенно изменяется морфология осадка на его поверхности.





**Рис. 4.** Циклическая вольтамперограмма меди в 0,01 М NaOH + 0,1 М NaCl при инверсии потенциала до локальной активации электрода.

Если в пассивном состоянии поверхность электрода гладкая с достаточно плотной оксидной пленкой, то после активации появляются язвы с практически обнаженной поверхностью и обильно образуются хлопья продуктов анодного растворения, которые представляют собой CuCl. На дне ячейки скапливается большое количество осадка, который по исследованию методом рентгеновской дифракции представляет Cu<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub>, а также незначительное количество CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub> [10].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вольтамерометрическое исследование показало, что конкурентная адсорбция OH<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> на меди в щелочном растворе приводит к весьма специфическим явлениям при анодной поляризации. При концентрации хлор-ионов до 0,5 М в 0,1 М NaOH наблюдается ускорение анодного процесса в активных областях. Токи пассивации при этом возрастают, а потенциалы пассивации уменьшаются. Нерастворимыми продуктами анодного окисления как и в чисто-щелочном растворе, остаются оксиды Cu<sub>2</sub>O и CuO, но доля растворимых продуктов возрастает. Ускорение анодного процесса и увеличение доли растворимых продуктов окисления объясняется тем, что хлор-ионы внедряются в координационную сферу адсорбционных гидроксидных комплексов и образованием смешанных комплексов типа [CuOHCl]<sup>-</sup><sub>адс</sub> (пик A<sub>1</sub>) или [Cu(OH)<sub>2</sub>Cl]<sup>-</sup><sub>адс</sub> (пик A<sub>2</sub>), которые более гидрофильны. Пассивация электрода связана с изменением электронной структуры этих комплексов при определенных потенциалах и образования, в связи с этим трудно-растворимых комплексов.

При уменьшении pH раствора адсорбция хлор-ионов возрастает и они в значительной степени вытесняют гидроксид-ионы из комплексов. При определенных потенциалах второй пассивной области происходит разрушение пассивирующих комплексов и происходит активация электрода. Полученные данные говорят, что депассивация происходит не за счет реакции (1), как это ранее полагали [2, 13], а из-за разрушения комплекса [Cu(O-H)Cl]<sup>-</sup><sub>адс</sub>, вызывающие пассивацию при потенциалах за пиком A<sub>2</sub>.

Депассивация происходит на дне пор оксидной пленки на поверхности электрода, поэтому имеет локальный характер. В связи с тем, что анодный процесс в порах оксидной пленки и в питтингах идет с образованием оксидов, то среда в местах активации подкисляется и в результате становится возможным равновесное сосуществование оксидов меди и соли CuCl. Это позволяет утверждать, что обнаруживаемый в осадке при питтингообразовании CuCl не является результатом проникновения хлор-ионов через оксидную пленку, а представляет собой вторичную реакцию анодного растворения меди в питтинге из-за подкисления в нем раствора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 1. С. 36—41.
2. Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939.
3. Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 417—423.
4. Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K. // J. of Electroanalytical chemistry. 1997. V. 430. P. 47—56.
5. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М: Наука, 1966. 223 с.
6. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л: Химия, 1973. 263 с.
7. Алтухов В.К., Воронцов И.С., Маршаков И.К., Клепичина Т.Н. // Защита металлов. 1978. № 4. С. 477—480.
8. Gennero de Chivavlo M.R., Marchiano S.L., Arvia A.J. // J. of Applied Electrochemistry. 1984. V. 14. № 2. P. 165.
9. Gennero de Chivavlo M.R., Zerbino J.O., Marchiano S.L. // J. of Applied Electrochemistry. 1986. V. 16. P. 517—526.
10. Drogowska M., Brossard L., Menard H. // Corrosion, 1987. V. 43. № 9. P. 549—552.
11. Каранетьянц М.К. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 582 с.
12. Pourbaix M. // J. of Electrochemical Society. 1976. № 2. P. 25—36.
13. Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1987. № 5. С. 739—747.

**МЕХАНИЗМ АНТИСТОКСОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
В МИКРОКРИСТАЛЛАХ  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$   
СО СПЕКТРАЛЬНЫМ СЕНСИБИЛИЗАТОРОМ  
(СОЛЬ 1.1'-ДИЭТИЛ-2,2'-ХИНОЦИАНИН  
43,3'-ДИ(Р-СУЛЬФАТПРОПИЛА)-9 ЭТИЛ 4,5-БЕНЗО-4',5'  
-[4'', 5'']-ДИМЕТИЛТИЕНО-(2'', 3'')]-ТИА-ИЗОКАРБОЦИАНИНБИТАИН)**

© 2007 Л. В. Плетнева, В. Г. Клюев, О. В. Овчинников

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 25.04.07

Данная статья посвящена выяснению механизма передачи возбуждения от спектрального сенсibilизатора к кристаллу в системе  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  — спектральный сенсibilизатор (соль 1.1'-диэтил-2,2'-хиноцианин 43,3'-ди (р-сульфапропила)-9 этил 4,5-бензо-4',5'-[4'',5'']-диметилтиено-(2'',3'')]-тиа-тизокарбоцианинбитаин). Получены экспериментальные зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции от интенсивности возбуждающего света и от концентрации спектрального сенсibilизатора. Концентрация спектрального сенсibilизатора менялась в пределах  $10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-5}$  моль спектрального сенсibilизатора на 1 моль  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ . Рассмотрены модели возможной передачи энергии возбуждения от спектрального сенсibilизатора к кристаллу, учитывающие как параметры спектрального сенсibilизатора, так и параметры кристалла. Показано, что результаты эксперимента наиболее хорошо описываются моделью кооперативной сенсibilизации с переносом энергии от спектрального сенсibilизатора к кристаллу. Эту модель можно рассматривать, как наиболее вероятный способ преобразования инфракрасного излучения в видимый свет в  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ , сенсibilизированных данным спектральным сенсibilизатором.

**ВВЕДЕНИЕ**

Под действием света в ряде веществ наблюдается излучение, энергия квантов которого существенно больше, чем энергия квантов поглощаемого при этом света. К этим явлениям относится такой процесс, как спектральная сенсibilизация. Она нашла широкое применение в различных областях техники. С ее помощью можно создавать системы преобразования световой энергии в электрическую, химическую и т.д. Сенсibilизация фотоэлектрической и фотохимической чувствительности в материалах используется для регистрации информации. Кроме того, явление сенсibilизации фотофизических и фотохимических процессов лежит в основе фотосинтеза и цветного зрения.

Энергетика процессов сенсibilизации доказала их многоквантовый характер. Имеется ряд работ, в которых обсуждается два альтернативных механизма передачи возбуждения от сенсibilизатора к кристаллу [1—6]: механизм передачи энергии

возбуждения и механизм передачи электрона. В настоящее время считается установленным, что преобладающим является механизм передачи энергии возбуждения [1]. Однако механизм суммирования энергии квантов, участвующих в процессе сенсibilизации, может быть разным для разных пар кристалл-сенсibilизатор.

В частности, двухквантовые процессы могут происходить путем последовательного поглощения двух квантов, один из которых переводит систему в некоторое промежуточное возбужденное состояние. Время жизни в нем должно быть достаточно длительным. Из этого состояния в результате поглощения второго кванта система переходит в состояние с энергией, достаточной для испускания более коротковолнового, чем возбуждающее излучение, кванта. Однако, как выяснилось в результате экспериментов [3], в ряде систем суммирование энергии осуществляется не путем такого последовательного поглощения квантов, а посредством специфического механизма взаимодействия воз-

бужденных частиц, приводящего к кумуляции энергии возбуждения на одной из них.

В. В. Овсянкин и П. П. Феофилов в своих работах рассмотрели возможные модели ступенчатого и кооперативного возбуждения и критерии их различия [4—6]. При моделировании они пришли к выводу, что существует либо линейная зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции (АСЛ) от интенсивности возбуждающего света, либо квадратичная зависимость. При этом наличия одной из двух зависимостей не достаточно для однозначного выбора последовательного механизма суммирования энергии возбуждения или кооперативного. Для выяснения механизма передачи энергии ими применялись методы исследования кинетики затухания, спектры поглощения молекул сенсibilизатора в основном и возбужденном состоянии и т.д. При этом они не учитывали параметры кристалла и считали, что возбуждение ему передается автоматически.

Наши эксперименты показали, что для пары кристалл  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  — спектральный сенсibilизатор (СС), указанный в названии статьи, такие зависимости не являются ни линейными, ни квадратичными.

В связи с этим, данная работа посвящена выяснению механизма передачи электронного возбуждения от СС кристаллу с помощью решения кинематической модели кристалла со СС, учитывающей как параметры СС, так и параметры кристалла.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент проводился на микрокристаллах (МК)  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ , сенсibilизированных красителем № 5483 (соль 1.1'-диэтил-2,2'-хиноцианин 4,3,3'-ди (p-сульфапропила)-9 этил 4,5-бензо-4',5'-[4'',5''-диметилтиено-(2'',3'')]-тиа-тизокарбодиаинбитаин) — СС.

Концентрация СС менялась в пределах  $2 \cdot 10^{-6}$  —  $6 \cdot 10^{-5}$  моль на 1 моль  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ . В данном концентрационном интервале, с одной стороны, СС обеспечивает высокий квантовый выход АСЛ, а с другой стороны, образует слой мономеров (агрегация начинается с концентрацией большей  $10^{-4}$  моль СС/моль  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  [7]). МК  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  получались методом сливания водных растворов  $\text{KI}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgNO}_3$ . Концентрация красителя получалась методом последовательного разбавления спиртового раствора красителя СС. Люминесценция измерялась при 77 К. В качестве меры интенсивности излучения, возбуждающего АСЛ МК

$\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ , принималась величина тока лампы накаливания — источника длинноволнового излучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

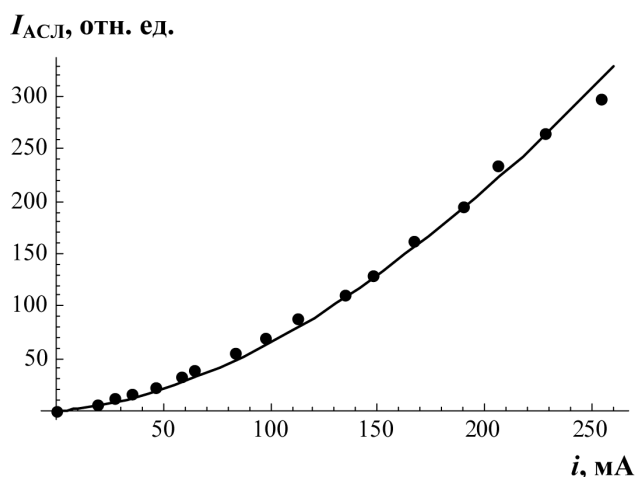
Получены зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света для МК  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ , сенсibilизированных СС. Концентрация красителя изменялась в следующих пределах:  $2 \cdot 10^{-6}$ ,  $4 \cdot 10^{-6}$ ,  $6 \cdot 10^{-6}$ ,  $8 \cdot 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 10^{-5}$ ,  $6 \cdot 10^{-5}$  моль СС на моль МК.

Такая зависимость для концентрации  $6 \cdot 10^{-6}$  моль СС на моль МК представлена на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что экспериментальная зависимость хорошо аппроксимируется степенной функцией. Зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света для других концентраций СС аналогичны.

В таблице 1 представлены результаты аппроксимации функцией  $I = A \cdot \alpha^x$  экспериментальных зависимостей интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света МК  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ , сенсibilизированных СС различной концентрации. Из таблицы видно, что показатель степени  $x$  один и тот же для всех концентраций красителя и равен 1.7. Это говорит о том, что при данных концентрациях агрегация не наступает и механизм передачи возбуждения один и тот же.

Также была получена зависимость интенсивности АСЛ от концентрации СС, нанесенного на поверхность МК  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ . Эта зависимость пред-



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности АСЛ  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  от тока лампы — источника возбуждающего света, где точки соответствуют экспериментальным результатам, а линия — результатам аппроксимации функцией  $I = A \cdot \alpha^x$ .

Таблица 1

$N$ , моль/моль	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
A	0.0046	0.014	0.026	0.064	0.19	0.50	0.60	0.88
x	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7

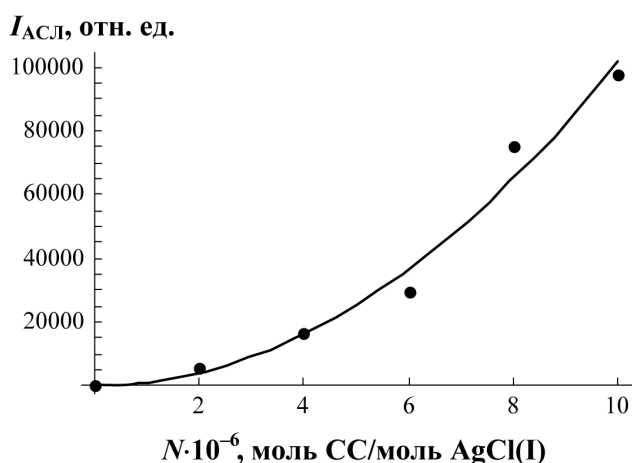
ставлена на рис. 2 (концентрационная зависимость снималась при токе возбуждения 254 мА). На рис. 2 зависимость интенсивности АСЛ от концентрации СС описывается степенной функцией, где  $A = 1000$ ,  $x \approx 2$ , т.е. зависимость имеет практически квадратичный вид.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [8] были рассмотрены следующие возможные модели передачи возбуждения от СС к кристаллу, учитывающие не только параметры СС, но и параметры кристалла, а так же взаимодействие кристалла с СС:

1) Последовательная сенсбилизация с переносом электрона. В этом случае электрон СС под действием первого кванта света переходит на первый возбужденный уровень СС и затем, подвергаясь воздействию второго кванта, переходит на второй возбужденный уровень СС и далее — в зону проводимости кристалла.

2) Последовательная сенсбилизация с переносом энергии. Сущность процесса заключается в



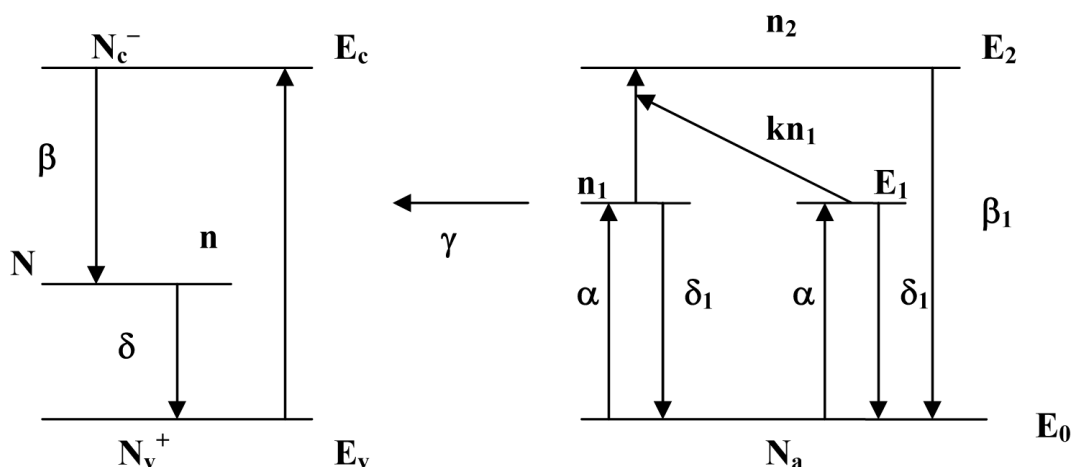
**Рис. 2.** Зависимость интенсивности АСЛ  $AgCl_{0,95}I_{0,05}$  от концентрации СС, где точки соответствуют экспериментальным результатам, а линия — результатам аппроксимации функцией  $I = A \cdot N^x$ .

последовательном поглощении двух квантов света молекулой СС, после чего она переходит во второе возбужденное состояние. Далее энергия возбуждения передается от СС к кристаллу, молекула СС переходит в основное состояние, а в кристалле рождается электронно-дырочная пара.

3) Кооперативная сенсбилизация с переносом электрона. В этом случае два кванта возбуждают две рядом расположенные молекулы СС, энергии возбуждения суммируются на одном из возбужденных электронов и он через второе возбужденное состояние переходит в зону проводимости кристалла.

4) Кооперативная сенсбилизация с переносом энергии: а) случай кумуляции энергии на одной из двух молекул красителя и б) случай кумуляции энергии двух возбужденных молекул красителя на кристалле.

Моделирование показало, что говорить о том или ином способе передачи возбуждения от СС к кристаллу можно, исходя из зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света и зависимости интенсивности АСЛ от концентрации СС, нанесенного на поверхность МК. Для этих зависимостей были получены аналитические выражения. Зависимость интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света является линейной для случая последовательной сенсбилизации с переносом электрона. Для остальных моделей, рассмотренных в [8], эта зависимость имеет более сложный вид. В предельных случаях зависимость интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света для последовательной и кооперативной (случай а) сенсбилизации с переносом энергии представляет собой либо линейную, либо квадратичную функцию. Для кооперативной сенсбилизации с переносом электрона в предельных случаях эта зависимость либо линейная, либо интенсивность АСЛ вообще не зависит от интенсивности возбуждающего света. Для кооперативной сенсбилизации с переносом энергии (случай б) интенсивность АСЛ в предельных случаях является либо линейной, либо субли-



**Рис. 3.** Схема электронных переходов при кооперативной сенсбилизации с переносом энергии, когда энергия кумулируется на одной из двух молекул СС, а затем передается кристаллу.

нейной функцией от интенсивности возбуждающего света. Зависимость интенсивности АСЛ от концентрации молекул красителя является линейной для моделей последовательной сенсбилизации с переносом электрона и энергии. Для остальных моделей эта зависимость имеет более сложный вид. В предельных случаях для кооперативной сенсбилизации с переносом электрона и энергии (случай а) эта зависимость вырождается либо в линейную, либо в квадратичную. Для кооперативной сенсбилизации с переносом энергии (случай б) зависимость интенсивности АСЛ от концентрации в предельных случаях имеет либо линейный, либо сублинейный вид.

Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами моделирования показали, что зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света и от концентрации СС можно аппроксимировать аналитической функцией, описывающей модель кооперативной сенсбилизации с переносом энергии (случай а). Эта модель представлена на рис. 3.

Параметры на схеме имеют смысл:

$N_a$  — концентрация молекул СС,

$\alpha$  — вероятность перехода электрона на первый возбужденный уровень, которая пропорциональна числу поглощенных квантов возбуждающего света,

$\delta_1$  — вероятность перехода электрона с первого возбужденного уровня СС на основной,

$\beta_1$  — вероятность перехода электрона со второго возбужденного уровня СС на основной,

$k$  — вероятность кумуляции энергии,

$\gamma$  — вероятность передачи энергии от возбужденной молекулы СС кристаллу,

$E_0, E_1, E_2$  — основной, 1<sup>й</sup> и 2<sup>й</sup> возбужденные уровни СС соответственно,

$n_1, n_2$  — концентрация электронов на 1<sup>м</sup> и 2<sup>м</sup> возбужденных уровнях СС соответственно,

$E_v, E_c$  — валентная зона и зона проводимости кристалла соответственно,

$N_c^-, N_v^+$  — концентрация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне кристалла,

$N$  — концентрация центров люминесценции,

$n$  — концентрация дырок на этих центрах.

В этой модели энергия одного из электронов, перешедших на первые возбужденные уровни СС, передается находящемуся рядом другому электрону. Затем электрон, передавший свою энергию другому, возвращается в основное состояние СС, а электрон, получивший дополнительную энергию, переходит во второе возбужденное состояние СС, передает энергию возбуждения кристаллу и возвращается в основное состояние. В результате в кристалле рождается электронно-дырочная пара.

Полученная при расчете зависимость интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света, которая входит в  $\alpha$ , и от концентрации молекул СС имеет вид:

$$I = \frac{\gamma \delta_1^2}{16k\beta_1} \left( \sqrt{1 + \frac{8N_a \alpha k}{\delta_1^2}} - 1 \right)^2.$$

На рисунке 4 представлена аппроксимация экспериментальной зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света для концентрации  $6 \cdot 10^{-6}$  моль СС на моль МК, функцией  $I = A \cdot (\sqrt{1 + B_1 \cdot \alpha} - 1)^2$ , где  $A = \gamma \delta_1^2 / 16k\beta_1$ ,  $B_1 = 8N_a k / \delta_1^2$ .

Здесь  $A = 400$ , а  $B_1 = 0.01$ .

Таблица 2

$N$ , моль/моль	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
$A$	71	220	400	990	2920	2470	2900	4300
$B_1$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02

Результаты аппроксимации зависимостей интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света функцией  $I = A \cdot (\sqrt{1 + B_1 \cdot \alpha} - 1)^2$  для разных концентраций СС представлены в табл. 2.

На рисунке 5 приведены результаты аппроксимации зависимости интенсивности АСЛ от концентрации красителя, адсорбированного на поверхности МК, полученной экспериментально, функцией  $I = A \cdot (\sqrt{1 + B_2 \cdot N} - 1)^2$ , где  $B_2 = 8\alpha k / \delta_1^2$  (концентрационная зависимость снималась при токе возбуждения 254 мА). Здесь  $A = 4.2 \cdot 10^7$ , а  $B_2 = 0.01$ .

### ВЫВОДЫ

1. Получены зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции от интенсивности возбуждающего света для микрокристаллов  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ , сенсibilизированных спектральным сенсibilизатором различных концентраций. Они хорошо аппроксимируются степенными функциями  $I = A \cdot \alpha^x$ , где  $x = 1.7$ .

2. Получена зависимость интенсивности АСЛ от концентрации красителя, адсорбированного на поверхность микрокристалла для максимальных интенсивностей возбуждения, которая аппроксимируется функцией, близкой к квадратичной.

3. Сравнение экспериментальных результатов с результатами моделирования позволяет рассматривать модель кооперативной передачи энергии от красителя к кристаллу, как наиболее вероятный способ преобразования инфракрасного излучения в видимый свет в микрокристаллах  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ , сенсibilизированных данным спектральным сенсibilизатором.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. А. Акимов, И. Ю. Денисюк, А. М. Мешков // Сборник Кем. ГУ. 2004. Т. 2. С. 124—148.
2. И. А. Акимов, Ю. А. Черкасов, М. И. Черкашин. «Сенсibilизированный фотоэффект». Наука 1980.
3. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // ЖПС. Т. 7. В.4. С. 498—504.
4. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // ДАН СССР. 1967. Т. 174. С. 787—790.
5. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // Молекулярная фотоника. Наука. 1970.
6. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // ФТТ. 1975. В 4. Т. 17. С. 1075—1079.
7. О. В. Овчинников, Р. П. Воробьева, А. Б. Евлев, Н. В. Квашина, А. Н. Латышев, А. Н. Утехин, С. В. Черных, М. С. Смирнов // ЖПС. 2006. Т. 73. В. 5. С. 592—596.
8. Л. В. Плетнева, А. М. Холкина, В. Г. Ключев // Труды молодых ученых. 2006. В. 1—2. С. 74—82.

$I_{\text{АСЛ}}$ , отн. ед.

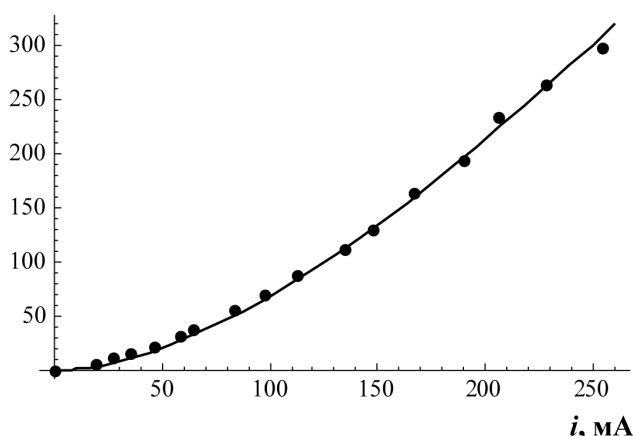


Рис. 4. Зависимость интенсивности АСЛ  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  от тока лампы — источника возбуждающего света, где точки соответствуют экспериментальным результатам, а линия — результатам аппроксимации функцией  $I = A \cdot (\sqrt{1 + B_1 \cdot \alpha} - 1)^2$ .

$I_{\text{АСЛ}}$ , отн. ед.

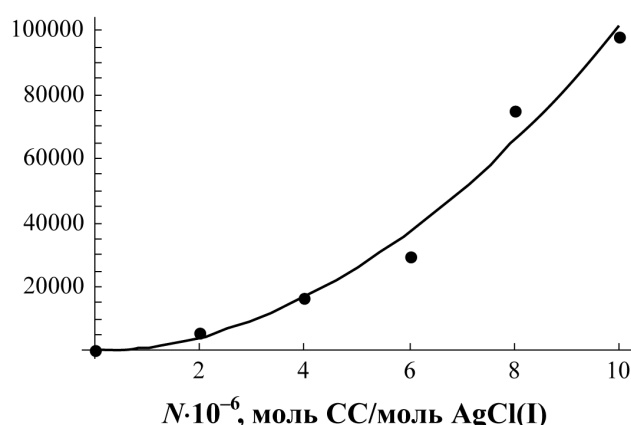


Рис. 5. Зависимость интенсивности АСЛ  $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  от концентрации красителя, где точки соответствуют экспериментальным результатам, а линия — результатам аппроксимации функцией  $I = A \cdot (\sqrt{1 + B_2 \cdot N} - 1)^2$ .

## ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ — ПАР ДЛЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ СПИРТ — ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2007 А. М. Рудаков, Д. С. Скоробогатько, В. В. Сергиевский

Московский инженерно-физический институт (государственный университет)

*Поступила в редакцию 30.05.07*

С использованием кластерных представлений проведен анализ влияния молекулярной ассоциации одного из компонентов на активность компонентов бинарных смесей растворителей, проявляющих положительные отклонения от закона Рауля. Обосновано уравнение связи давления пара над раствором с его составом, которое содержит два параметра (число ассоциации и дисперсия распределения ассоциатов по стехиометрическим коэффициентам в стандартном состоянии). На примере смесей некоторых алифатических спиртов с органическими растворителями (галоидалкилы, простые и сложные эфиры органических кислот) установлено, что уравнение модели описывает зависимости давления пара от состава лучше, чем уравнение Ван Лаара. Обсуждены закономерности влияния температуры и длины алифатического радикала на ассоциацию спиртов.

### ВВЕДЕНИЕ

Данные по равновесиям жидкость-пар необходимы для разработки методов разделения компонентов растворов и расчета их коэффициентов активности. На основе различных допущений разработаны термодинамические модели растворов, позволяющие проводить описание зависимостей давления пара от состава растворов [1, 2]. Уравнения этих моделей часто имеют большое число эмпирических параметров. На примере растворов, образованных спиртами и сложными эфирами органических кислот, установлена связь молекулярных характеристик компонентов с термодинамическими свойствами растворов [3]. В неидеальных растворах неэлектролитов существуют надмолекулярные структуры. В простейших случаях образования сольватов или молекулярных ассоциатов одного из компонентов они наблюдаются в виде отрицательных или положительных отклонений от закона Рауля соответственно. Учет вклада молекулярной ассоциации одного из компонентов проводят в рамках моделей идеальных ассоциированных растворов [4] и UNIQUAC [5, 6].

В последние годы при рассмотрении свойств растворов все большее внимание уделяют рассмотрению образования кластеров как основных формальных единиц. В рамках кластерных представ-

лений предполагают, что молекулярная ассоциация приводит к образованию ассоциатов как ансамблей мало устойчивых стехиометрических соединений, содержащих различное количество вещества компонента. Целью настоящей работы явилось использование этих представлений для анализа влияния образования кластеров одного из компонентов на давление насыщенного пара бинарных растворов неограниченно смешивающихся неэлектролитов с положительными отклонениями от закона Рауля. Проверка соответствия уравнений модели экспериментальным данным [3, 7—11] проведена на примере бинарных смесей спиртов с органическими растворителями, неидеальность которых главным образом обусловлена молекулярной ассоциацией спиртов.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В системах с положительными отклонениями от закона Рауля образование кластеров с  $i$  молекулами растворенного вещества  $B$  можно описать реакцией:



Для идеального ассоциированного раствора [4] выражение термодинамической константы равновесия  $k_i$  процесса (1) имеет вид:

$$k_i = \frac{x_i}{x_0^i}, \quad (2)$$

где  $x_i$  — мольная доля кластера, содержащего  $i$  молекул ассоциирующего вещества. При определении числа стехиометрической ассоциации соотношением:

$$A_i = i - 1 \quad (3)$$

для среднего числа ассоциации с учетом (2) можно записать:

$$A = \frac{\sum A_i x_i}{\sum x_i} = \frac{\sum A_i k_i x_0^i}{\sum k_i x_0^i} = \frac{\sum A_i k_i x_0^{A_i}}{\sum k_i x_0^{A_i}}. \quad (4)$$

Легко убедиться в том, что:

$$\frac{d \ln A}{d \ln x_0} = \frac{D}{A}, \quad (5)$$

где  $D$  — дисперсия распределения кластеров по числам ассоциации. Обозначим  $D/A = r$ .

Из (5) при  $r = const$  получаем:

$$A = A_1 \left( \frac{x_0}{x_0^0} \right)^r, \quad (6)$$

где  $A_1 = A(x=1)$ ,  $x_0^0 = x_0(x=1)$ . Можно показать, что при  $x \approx 1$ :

$$A = A_1 x^r. \quad (7)$$

Путем простых преобразований с учетом (7) было установлено, что для коэффициентов активности компонентов справедливы следующие соотношения:

$$\ln f_s = A_1 x_s^{r+1} \quad (8)$$

для растворителя ( $f_s$ ) и

$$\ln f = \frac{A_1}{r} (1 - x^r (1 + r x_s)) \quad (9)$$

для ассоциированного ( $f$ ) вещества.

Если пренебречь неидеальностью паровой фазы, то выражение зависимости общего давления пара ( $P$ ) от состава системы при фиксированной температуре имеет вид:

$$P = P^0 a + P_s^0 a_s, \quad (10)$$

где  $P^0$  и  $P_s^0$  — давление пара над чистыми растворенным веществом и растворителем,  $a_s = f_s x_s$  и  $a = f x$  — активности растворителя и растворенного вещества в растворе. Подставив (8) и (9) в (10) имеем:

$$P = P^0 x \exp(A_1 (1 - x_s)^{r+1}) + P_s^0 x_s \exp\left(\frac{A_1}{r} (1 - (1 + r x_s)(1 - x_s)^r)\right). \quad (11)$$

При тестировании уравнения (11) использовали экспериментальные данные по давлению насы-

щенных паров, для бинарных смесей некоторых алифатических спиртов с галоидалкилами [7—9] и эфирами [3,10,11] и во всей области изменения их составов. Качество описания данных сопоставляли с полученным при использовании уравнения Ван Лаара:

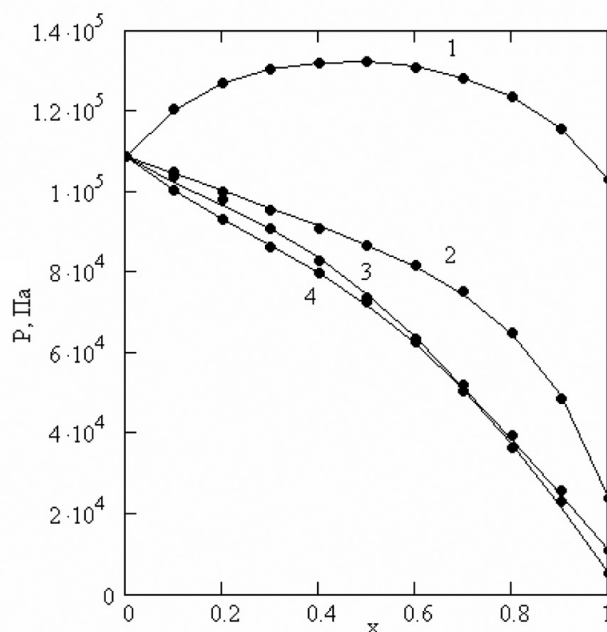
$$P = P_s^0 x_s \exp(-B x^2) + P^0 x \exp(-B x_s^2), \quad (12)$$

где  $B$  — параметр уравнения Ван Лаара, с использованием среднеквадратичного отклонения  $\sigma$ , %, рассчитываемого по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i \left( \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{mod}}}{P_i^{\text{exp}}} \cdot 100 \right)^2}{v - 2}}. \quad (13)$$

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

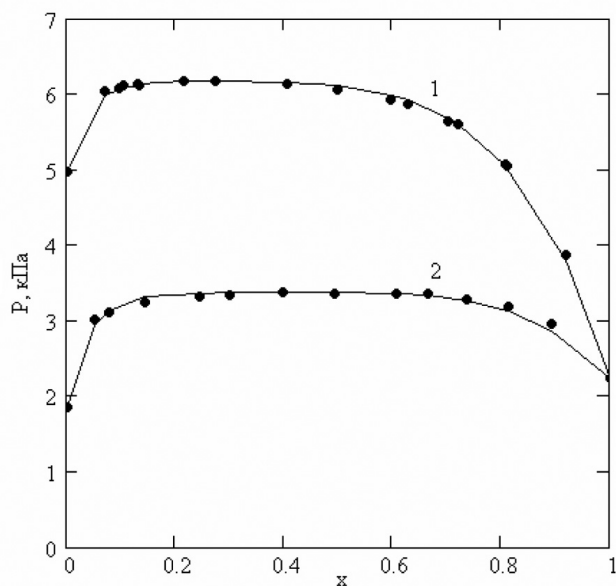
Результаты, приведенные на рис. 1 и 2, показывают, что уравнение (11) описывает зависимости давления пара над бинарными растворами рассматриваемых смесей, которые имеют различный вид. Это уравнение позволяет проводить описание равновесия при выборе в качестве растворителя любого из компонентов. В исследуемых системах



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость давления пара для систем (1) этанол — метилпропанол, (2) этанол — пропилпропанол, (3) этанол — бутилпропанол, (4) этанол — амилпропанол (растворитель сложный эфир) при 353 К. Сплошные линии — результаты расчета по уравнению (11) при выборе в качестве растворителя сложного эфира.



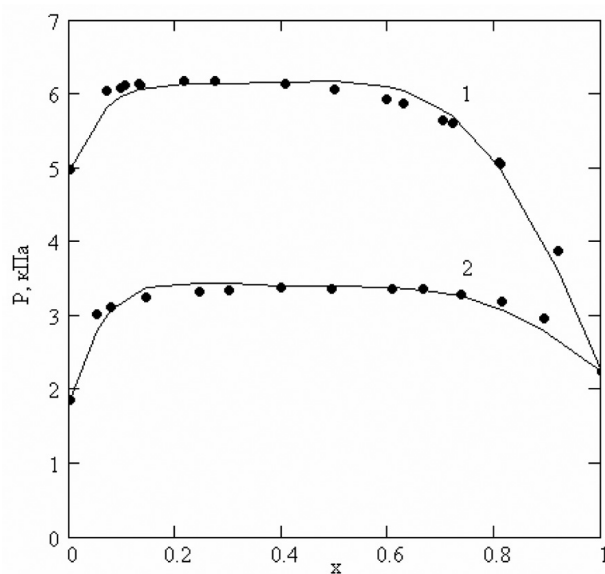
кластеры образуются за счет ассоциации спиртов. Поэтому равновесие описывается более качественно при выборе в качестве растворителя галоидалкила, что иллюстрирует сопоставление данных рис. 2 и 3. Этот вывод подтверждают данные рис. 4, на котором на примере системы этанол — 1-хлорбензол при 278,15 К приведены зависимости от состава относительных отклонений ( $S$ , %) результатов описания равновесия уравнением (11) от экспериментальных данных при различном выборе растворителя.



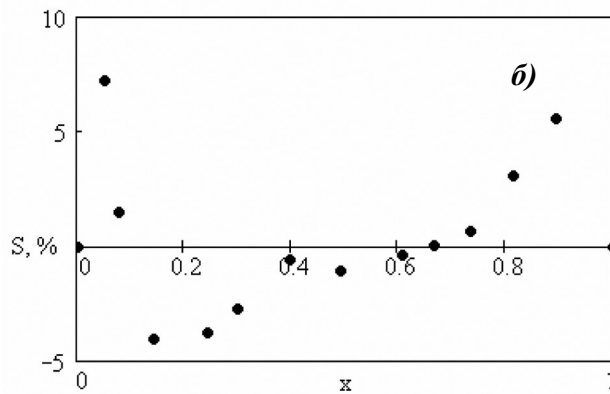
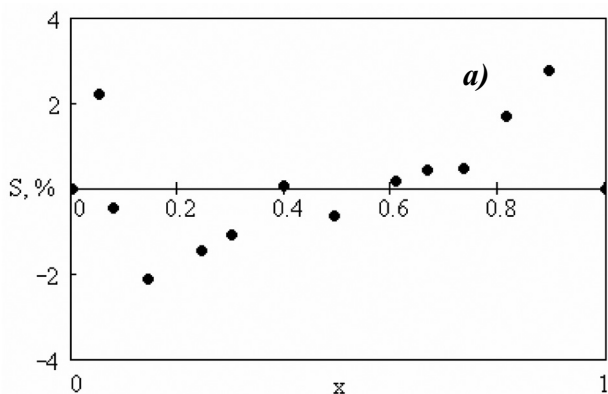
**Рис. 2.** Концентрационная зависимость давления пара для систем (1) 1-хлоробутан — этанол и (2) 1-бромобутан — этанол при 278,15 К. Сплошные линии — результаты расчета по уравнению (11) при выборе в качестве растворителя галоидалкила.

Параметры уравнений (11) и (12), полученные при описании данных для смесей спирт — галоидалкил и спирт — простой или сложный эфир при выборе спирта в качестве растворенного вещества, приведены в табл. 1 и 2. Можно видеть, что во всех случаях уравнение (11) описывает равновесие с меньшей погрешностью, чем уравнение Ван Лаара.

Значения числа ассоциации в стандартном состоянии  $A_1$  для всех систем невелики, что свидетельствует об образовании небольших кластеров



**Рис. 3.** Концентрационная зависимость давления пара для систем (1) 1-хлоробутан — этанол и (2) 1-бромобутан — этанол при 278,15 К. Сплошные линии — результаты расчета по уравнению (11) при выборе в качестве растворителя этанола.



**Рис. 4.** Отклонение результатов моделирования уравнением (11) от экспериментальных данных для системы 1-бромобутан — этанол при 278,15 К: а) растворитель 1-бромобутан, б) растворитель этанол.

Таблица 1

Параметры уравнений (11) и (12) при описании равновесий жидкость — пар в бинарных смесях алифатических спиртов с галоидалкилами

T, К	Уравнение (12)			Уравнение (12)	
	$A_1$	$D$	$S, \%$	$B$	$S, \%$
1-хлорбутан — этанол [7]					
278.15	1.64	0.79	0.8	-1.98	5.6
288.15	1.62	0.81	0.8	-1.94	5.1
293.15	1.60	0.82	0.8	-1.92	5.0
298.15	1.60	0.84	0.7	-1.90	4.7
303.15	1.59	0.86	0.7	-1.88	4.4
308.15	1.57	0.86	0.7	-1.86	4.3
313.15	1.56	0.87	0.6	-1.83	4.1
318.15	1.55	0.90	0.5	-1.82	3.9
323.15	1.54	0.92	0.6	-1.80	3.8
1-хлорбутан — гексанол-1 [7]					
278.15	1.00	0.27	0.6	-1.38	11.6
283.15	1.00	0.29	0.3	-1.37	11.4
288.15	1.00	0.27	0.5	-1.35	11.4
293.15	1.00	0.29	0.5	-1.33	10.9
298.15	1.00	0.29	0.4	-1.30	10.6
303.15	0.99	0.30	0.4	-1.28	10.1
308.15	0.96	0.30	0.4	-1.24	9.7
313.15	0.94	0.31	0.6	-1.21	9.5
318.15	0.92	0.30	0.5	-1.18	9.0
323.15	0.90	0.31	0.5	-1.15	8.7
1-бромбутан — этанол [8]					
278.15	1.71	0.83	1.5	-2.01	6.8
283.15	1.70	0.84	1.4	-2.00	6.7
288.15	1.69	0.86	1.4	-2.00	6.5
293.15	1.68	0.87	1.2	-2.00	6.4
298.15	1.67	0.88	1.4	-1.98	6.3
303.15	1.66	0.90	1.3	-1.96	6.0
308.15	1.65	0.92	1.3	-1.93	5.8
313.15	1.64	0.94	1.2	-1.90	5.6
318.15	1.63	0.98	1.2	-1.88	5.2
323.15	1.63	1.00	1.1	-1.85	4.9

Таблица 1 (продолжение)

Параметры уравнений (11) и (12) при описании равновесий жидкость — пар в бинарных смесях алифатических спиртов с галоидалкилами

T, К	Уравнение (12)			Уравнение (12)	
	$A_1$	$D$	$S, \%$	$B$	$S, \%$
1-бромбутан — гексанол-1 [8]					
278.15	1.10	0.25	1.0	-1.50	10.9
283.15	1.09	0.27	0.5	-1.49	10.9
288.15	1.01	0.28	0.3	-1.46	10.3
293.15	1.06	0.30	0.2	-1.44	9.8
298.15	1.04	0.30	0.3	-1.40	9.3
303.15	1.03	0.31	0.2	-1.38	8.9
308.15	1.00	0.31	0.2	-1.35	8.5
313.15	0.98	0.32	0.2	-1.30	8.2
318.15	0.96	0.33	0.2	-1.28	7.8
323.15	0.94	0.33	0.1	-1.25	7.4
1-хлорбутан — 2-бутанол [9]					
278.15	1.37	0.65	1.9	-1.68	6.0
283.15	1.34	0.66	1.7	-1.63	5.4
288.15	1.31	0.65	1.5	-1.60	5.2
293.15	1.28	0.65	1.4	-1.55	4.9
298.15	1.25	0.65	1.2	-1.52	4.5
303.15	1.21	0.65	1.1	-1.46	4.1
308.15	1.19	0.65	0.9	-1.42	3.8
313.15	1.15	0.63	0.8	-1.37	3.6
318.15	1.12	0.62	0.7	-1.34	3.3
323.15	1.09	0.61	0.6	-1.30	3.1
1-хлорбутан — 2-метил-1-пропанол [9]					
278.15	1.33	0.48	0.8	-1.69	9.5
283.15	1.32	0.53	1.1	-1.66	8.0
288.15	1.31	0.55	1.0	-1.64	7.4
293.15	1.30	0.56	0.9	-1.60	7.0
298.15	1.28	0.57	0.9	-1.58	6.6
303.15	1.25	0.59	0.7	-1.54	6.0
308.15	1.23	0.59	0.6	-1.50	5.7
313.15	1.20	0.59	0.6	-1.47	5.3
318.15	1.18	0.59	0.5	-1.43	5.0
323.15	1.15	0.59	0.5	-1.40	4.6

Таблица 2

Параметры уравнений (11) и (12) при описании равновесий жидкость — пар в бинарных смесях алифатических спиртов с простыми и сложными эфирами

T, К	Уравнение (11)			Уравнение (12)	
	$A_1$	$D$	$S, \%$	$B$	$S, \%$
дипропиловый эфир — пропанол [10]					
278.15	1.23	0.74	0.7	-1.44	3.4
288.15	1.22	0.78	0.5	-1.40	2.8
293.15	1.22	0.82	0.4	-1.39	2.6
298.15	1.19	0.78	0.4	-1.36	2.4
303.15	1.18	0.78	0.3	-1.35	2.4
308.15	1.18	0.83	0.2	-1.33	2.0
313.15	1.17	0.82	0.1	-1.32	1.9
323.15	1.14	0.82	0.2	-1.27	1.6
дипропиловый эфир — 1-гексанол [11]					
288.15	0.88	0.38	1.0	-1.12	8.0
293.15	0.85	0.36	1.0	-1.08	7.9
298.15	0.83	0.35	1.3	-1.05	7.7
303.15	0.82	0.36	1.0	-1.04	7.4
308.15	0.80	0.36	0.8	-1.02	6.8
313.15	0.79	0.36	0.8	-1.00	6.7
323.15	0.76	0.35	0.8	-0.95	6.2
дипропиловый эфир — 1-октанол [11]					
293.15	0.71	0.28	2.5	-0.93	9.5
298.15	0.68	0.24	1.7	-0.91	9.2
303.15	0.67	0.23	2.3	-0.90	10.0
308.15	0.65	0.23	1.0	-0.87	8.3
313.15	0.64	0.25	1.5	-0.85	8.3
323.15	0.62	0.26	1.5	-0.80	7.5
метилпропаноат — этанол [3]					
353.15	0.91	0.98	0.1	-0.89	0.2
пропилпропаноат — этанол [3]					
353.15	1.07	0.94	0.9	-1.10	1.0
бутилпропаноат — этанол [3]					
353.15	1.11	4.00	2.1	-0.70	6.9
пентилпропаноат — этанол [3]					
353.15	0.96	2.00	2.1	-0.78	5.7

спиртов. Наблюдается ожидаемое снижение значений  $A_1$ , то есть уменьшение ассоциации, с ростом температуры, поскольку кластеры спиртов образуются за счет образования водородных связей. Ассоциация н-спиртов уменьшается с ростом их молярной массы, что согласуется с результатами физико-химических исследований. Для большинства систем с ростом температуры четко выражена тенденция к росту дисперсии распределения ассоциатов по стехиометрическим числам.

## ВЫВОДЫ

1. На основе кластерных представлений обоснованы уравнения связи активности компонентов с составом бинарных смесей взаимно смешивающихся неэлектролитов с одним ассоциированным компонентом. Уравнения содержат два эмпирических параметра: число ассоциации и дисперсию распределения ассоциатов по стехиометрическим коэффициентам в стандартном состоянии.

2. На примере бинарных смесей спиртов с галоидалкилами, дипропиловым эфиром и алкилпропионатами установлено, что уравнения модели адекватно описывают зависимости от состава давления пара над растворами. При этом закономерности влияния температуры и длины алифатического радикала спиртов на параметры ассоциации согласуются с установленными в литературе независимыми методами и общими для термодинамических систем представлениями.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский А.Г. и др. Термодинамика равновесий жидкость — пар. Л.: Химия, 1989. 343 с.
2. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. Т. 1. 302 с.
3. Суңцов Ю.К. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 1. С. 88—96.
4. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Наука. Новосибирск, 1966. 502 с.
5. Brandani, V., Evangelista F. // Fluid Phase Equilibria. 1984. V. 17. P. 281.
6. Pessôa Filho P. A., Mohamed R. S., Maurer G. // Brazilian J. Chem. Eng. 2005. V. 22. P. 471—487.
7. Martinez S. // J Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 535—540.
8. Garriga R., Martinez S., Perez P., Gracia M. // Fluid Phase Equilibria. 2003. V. 207. P. 97—109.
9. Garriga R., Martinez S., Perez P., Gracia M. // Fluid Phase Equilibria. 2001. V. 181. P. 203—214.
10. Carriga R., Sanchez F., Perez P., Gracia M. // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 138. P. 131—144.
11. Garriga R., Martinez S., Perez P., Gracia M. // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 147. P. 195—206.

## СВОЙСТВА ПЛЕНОК СИСТЕМЫ CdS — ZnS, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ СМЕШАННЫХ ТИОМОЧЕВИННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2007 Т. В. Самофалова\*, Ю. В. Метелева\*\*, А. В. Наумов\*,  
В. Н. Семенов\*, Г. Ф. Новиков\*\*

\* Воронежский государственный университет,

\*\* Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка)

Поступила в редакцию 28.05.07

Исследованы СВЧ-фотопроводимость и оптическая ширина запрещенной зоны пленок CdS — ZnS, осажденных из водных растворов смешанных координационных соединений  $[Me(thio)_2Cl_2]$  и  $[Me(thio)_2(CH_3COO)_2]$  ( $Me = Cd, Zn$ ). Свойства пленок связываются с природой «наследственных» дефектов и кристаллическим строением сульфидов, полученных из различных координационных соединений.

### ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы квазибинарной системы CdS — ZnS являются одними из наиболее важных в практическом отношении материалов группы  $A^{I-VI}$ . При решении задач получения тонких пленок твердых растворов CdS — ZnS нетривиальные результаты дает метод, основанный на разложении тиомочевинных координационных соединений (ТКС) кадмия и цинка. В частности, с помощью смешанных соединений, содержащих одновременно координированные тиомочевину (thio) и ацидолиганды, можно вводить в пленки сульфидов определенные примеси и направленно создавать дефекты, активные в процессах люминесценции и электрической проводимости. Поэтому представляет интерес исследование полупроводниковых свойств смешанных пленок CdS — ZnS, полученных из различных тиомочевинных координационных соединений.

Целью данной работы являлось получение пленок системы CdS — ZnS и исследование их свойств в зависимости от природы исходного координационного соединения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки получали методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений кадмия и цинка. Для синтеза использовали соли  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ ,  $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2,5H_2O$  и  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2,5H_2O$  марки «ч.д.а.», а также тиомочевину  $SC(NH_2)_2$  марки «о.с.ч.». В качестве под-

ложек использовали ситалловые и кварцевые пластины, нагретые до 300—400 °С. Термообработка осажденных слоев осуществлялась последовательно при температурах 370 и 420 °С.

Метод СВЧ-фотопроводимости применяли для исследования реакций с участием заряженных частиц. Для регистрации изменений СВЧ-поглощения образцов под действием света использовали резонаторный метод в трехсантиметровом диапазоне [1, 2]. Образцы размещали в ампуле в центре резонатора. СВЧ-сигнал фиксировали по изменению СВЧ-поглощения резонатора с образцом при импульсном освещении азотным лазером ЛГИ-505 ( $\lambda = 337$  нм) с длительностью импульса  $\sim 10$  нс и средней мощностью  $\sim 1$  МВт. Согласно [1, 2], при слабых возмущениях амплитуда СВЧ-фотоотклика пропорциональна концентрации зарядов, и, изучая кинетику спада фотоотклика, можно получить сведения о реакциях заряженных частиц и дефектов.

Спектры пропускания пленок для определения оптической ширины запрещенной зоны были получены на спектрофотометре VSU-2P. Для этой цели использовали пленки, напыленные на кварцевые подложки. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием медного излучения  $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1,5418$  Å.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждению сульфидов металлов при использовании тиомочевинны в качестве сульфидизирующего агента предшествует образование в растворе

тиомочевинных координационных соединений. Метод пиролиза аэрозоля состоит в том, что при распылении раствора ТКС на нагретую подложку эти соединения подвергаются термической деградации, причем на подложке осаждается наиболее термически устойчивый продукт. В случае ТКС кадмия и цинка этим продуктом является сульфид соответствующего металла.

Природа исходного координационного соединения оказывает существенное влияние на свойства пиролитических пленок [3, 4]. Так, пленки сульфидов кадмия и цинка легируются хлором при использовании хлоридных ТКС  $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ . При этом одним из основных типов дефектов является атом хлора в анионной подрешетке ( $\text{Cl}_s^-$ ). Напротив, в случае ацетатных ТКС  $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$ , содержащих ацетат-ион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $\text{Ac}^-$ ) во внутренней сфере, наиболее вероятно замещение анионного узла атомом кислорода с образованием нейтральных дефектов  $\text{O}_s^\times$ . Такие «наследственные» дефекты всегда обуславливают электрические и люминесцентные свойства пленок. Строение ТКС имеет определяющее влияние на кристаллическую структуру осаждающихся сульфидов. Ранее было показано, что в зависимости от ацидолигандов (галогенид-ионы,  $\text{Ac}^-$  и др.), входящих в состав ТКС, сульфид кадмия может выделяться либо в модификации со структурой вюрцита ( $w$ -CdS), либо в модификации со структурой сфалерита ( $s$ -CdS) [3].

Рентгенофазовый анализ, проведенный в настоящей работе, показал, что из растворов  $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$  осаждаются слои  $w$ -CdS, тогда как распыление растворов  $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$  приводит к преимущественному выделению  $s$ -CdS, что подтверждает результаты [3]. Сульфид цинка независимо от исходного ТКС выделяется в сфалеритной модификации.

Анализ кинетики СВЧ-фотоотклика пленок системы CdS — ZnS, полученных из хлоридных комплексов  $[\text{Me}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$  ( $\text{Me} = \text{Cd}, \text{Zn}$ ) при низкой температуре (300—350 °С) и подвергнутых термообработкам, позволил выделить три группы образцов. Первая группа — это образцы с составами, близкими к сульфиду кадмия — от 0 до 30 мол. % ZnS. Для этой группы характерно сходство с кинетикой для чистого сульфида кадмия (рис. 1) [4]. Вторая группа — срединные составы, от 30 до 60 мол. % ZnS, имеющие в большинстве случаев двухэкспоненциальную кинетику:

$$A = A_1^0 e^{-\tau/\tau_1} + A_2^0 e^{-\tau/\tau_2},$$

и существенно большую концентрацию межузельных дефектов. Как показано в [5], такие пленки

склонны к образованию кластеров металла под действием интенсивного ультрафиолетового облучения. К третьей группе относятся составы, близкие к сульфиду цинка: от 70 мол. % ZnS до чистого ZnS. Эти пленки не показывают активности в исследованном волновом диапазоне. Это, возможно, подтверждает высказанное в [6] предположение о том что в структуре сфалерита, в которой кристаллизуются эти пленки, регистрируется чрезвычайно малый СВЧ-сигнал. Такое влияние состава на кинетику фотоотклика свидетельствует о более дефектной структуре пленок с большим содержанием цинка.

Последовательное проведение двух термообработок при 370 и 450 °С показало, что из пленок с сильнодефектной структурой можно получить образцы, по свойствам близкие к осаждаемым при более высокой температуре (рис. 2). Таким образом, важнейшим фактором при напылении пленок методом пиролиза аэрозоля раствора тиомочевинных координационных соединений является температура осаждения.

Слои CdS, полученные из ацетатного комплекса  $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$ , показали фотоотклик малой амплитуды, которая увеличивалась с ростом температуры осаждения выше 400 °С. При этом пленки CdS, полученные при тех же условиях из хлоридного комплекса  $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ , имели на порядок большую амплитуду. Время полуспада СВЧ-фотоотклика в первом случае практически не зависело от температуры получения, а во втором наблюдалось уменьшение этого времени с ростом темпера-

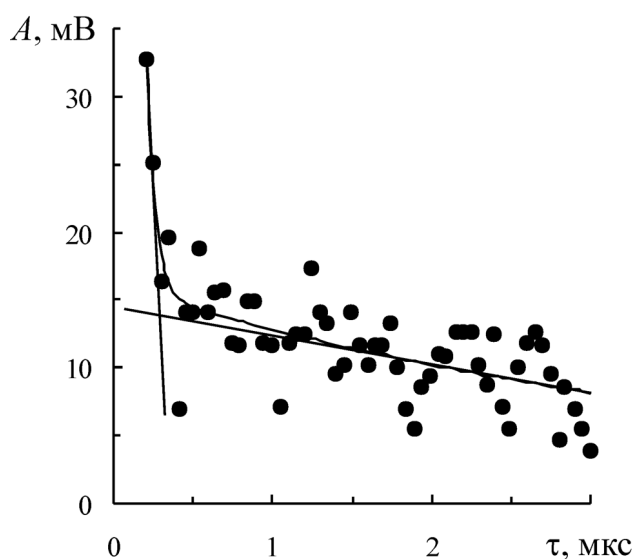
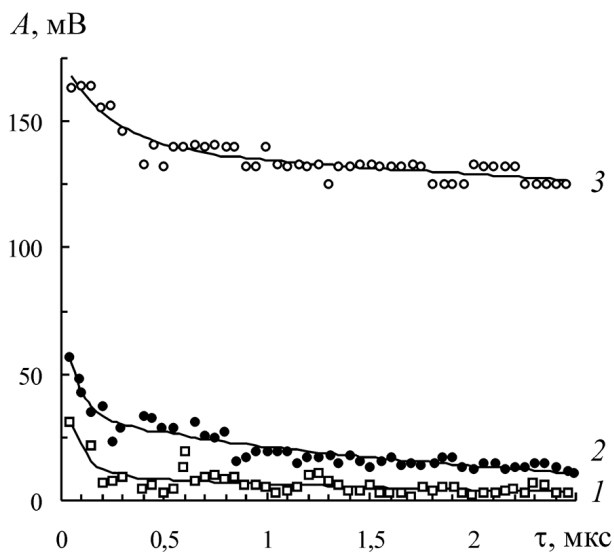
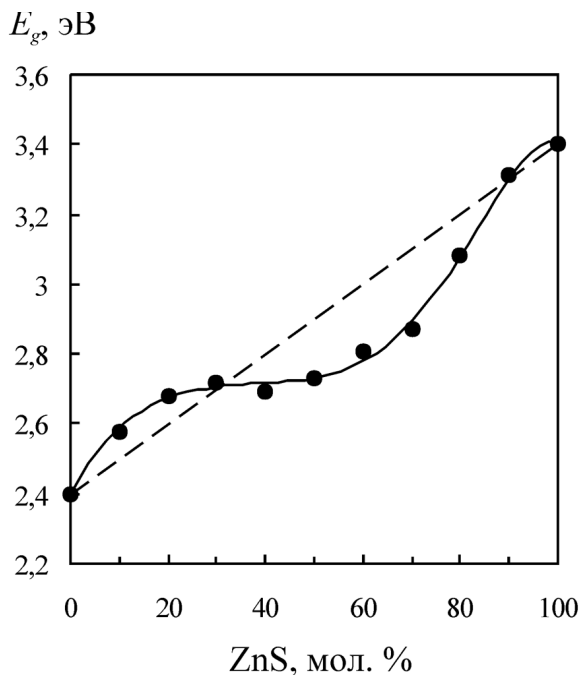


Рис. 1. Спад фотоотклика для образца CdS, полученного при 350 °С после термообработки.



**Рис. 2.** Спад фотоотклика для образца  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}S$ : 1 — до термообработки, 2 — после первой термообработки ( $370\text{ }^{\circ}C$ ), 3 — после второй термообработки ( $420\text{ }^{\circ}C$ ).

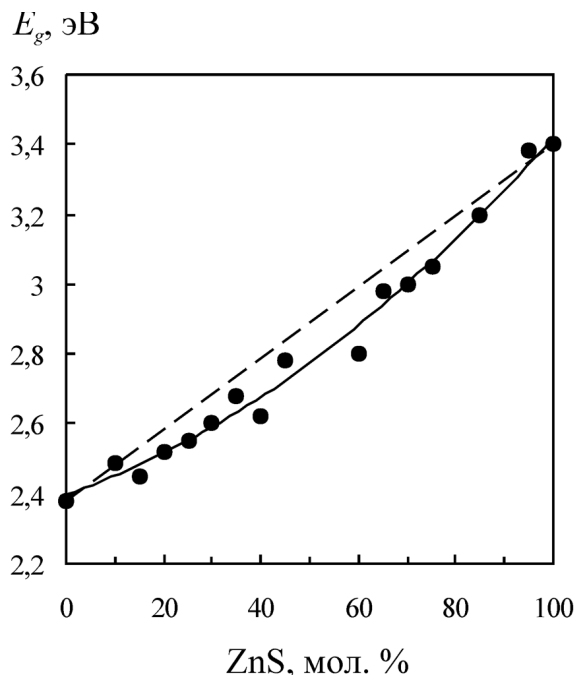
туры. Такое поведение свидетельствует о том, что природа дефектов «ацетатных» пленок, и, по-видимому, их концентрация, практически не меняются с ростом температуры, в то время как для пленок с примесью хлора наблюдается преобразование дефектов в связи с удалением хлора (например, в виде  $HCl$ ) в процессе термодеструкции при высокой температуре.



**Рис. 3.** Зависимость ширины запрещенной зоны от состава для пленок  $CdS - ZnS$ , полученных из координационных соединений  $[Me(thio)_2Cl_2]$ .

Изменение состава слоев  $CdS - ZnS$  приводит к закономерному изменению оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ). На рис. 3 и 4 приведены зависимости этой величины от состава для пленок, полученных из хлоридных и ацетатных ТКС. Для пленок, осажденных из хлоридных ТКС, наблюдается отклонение зависимости ширины запрещенной зоны от аддитивной прямой (рис. 3), причем эта зависимость дважды меняет характер при 30—40 и 70—80 мол. %  $ZnS$ . Эти данные позволяют предположить, что здесь наблюдается ограниченная растворимость сульфидов кадмия и цинка друг в друге, а в области 40—70 мол. %  $ZnS$  имеется гетерофазная смесь твердых растворов на основе  $w-CdS$  и  $s-ZnS$ . В случае пленок, осажденных из ацетатных ТКС, с повышением содержания сульфида цинка происходит плавное увеличение ширины запрещенной зоны (рис. 4), что косвенно говорит об образовании непрерывного ряда твердых растворов  $Cd_xZn_{1-x}S$ . Последнее должно быть обусловлено подобием кристаллических решеток  $CdS$  и  $ZnS$ , имеющих структуру сфалерита.

Отклонение значений  $E_g$  пленок чистых сульфидов в меньшую сторону по сравнению со значениями, известными в литературе (2,4 эВ для  $CdS$  и 3,5—3,6 эВ для  $s-ZnS$ ), можно объяснить образованием твердых растворов замещения с кислородом ( $O_s^{\times}$ ), что особенно характерно для сульфида цинка



**Рис. 4.** Зависимость ширины запрещенной зоны от состава для пленок  $CdS - ZnS$ , полученных из координационных соединений  $[Me(thio)_2(Ac)_2]$ .

[7]. Пленки, осаждаемые из водных растворов на воздухе, всегда содержат кислород как, вероятно, вследствие окисления, так и вследствие частичного гидролиза исходных солей. Кроме того, в случае ацетатных КС кислородные центры образуются при термической деструкции координированных ацетат-ионов. Этим объясняется, что ширина запрещенной зоны «ацетатных» пленок (2,30—2,38 эВ для CdS, 3,4 эВ для ZnS) всегда несколько меньше, чем для пленок, полученных их галогенидных КС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Г.Ф., Голованов Б.И., Чукалин А.В. и др. Изучение вторичных электрон-ионных процессов в напыленных слоях и порошках бромида серебра методом двухимпульсной микроволновой фотопроводимости // Журн. научной и прикладной фотографии. 1997. Т. 42. № 4. С. 1—7.
2. Грабчак С.Ю., Новиков Г.Ф., Моисеева Л.С. и др. Фотодиэлектрический эффект и фотопроводимость в порошкообразном бромиде серебра (300 К) // Журн. научной и прикладной фотографии. 1990. Т. 35. № 2. С. 134—140.
3. Наумов А.В., Семенов В.Н., Гончаров Е.Г. Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевинной // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 647—652.
4. Метелева Ю.В., Наумов А.В., Сермакашева Н.Л. и др. СВЧ-фотопроводимость и люминесценция сульфидов кадмия и цинка, полученных из тиомочевинных координационных соединений // Химическая физика. 2001. Т. 20. № 9. С. 39—45.
5. Метелева Ю.В., Семенов В.Н., Клюев В.Г. и др. Люминесцентные свойства дефектов в поликристаллических пленках  $Cd_xZn_{1-x}S$ , полученных из тиомочевинных координационных соединений // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 12. С. 1435—1438.
6. Новиков Г.Ф., Метелева Ю.В., Сермакашева Н.Л. и др. Иницированные светом реакции заряженных частиц и дефектная структура кадмий-цинк сульфидных пленок, полученных из тиомочевинных координационных соединений // Журн. научной и прикладной фотографии. 2003. Т. 48. № 5. С. 23—28.
7. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1987. 200 с.

## РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКАПЕЛЬ

© 2007 Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, А. Н. Базулев,  
Д. А. Кульпин, Д. М. Соловьев

Тверской государственный университет  
Поступила в редакцию 11.07.07

В связи с бурным развитием нанотехнологии зависимость физико-химических свойств, в том числе, термодинамические характеристики, от размера исследуемого объекта становится все более актуальной и приобретает в последнее время технологический характер. В соответствии с методом термодинамической теории возмущений (ТТВ), развитым в нашей предыдущих работах, произведена оценка избыточной свободной энергии малых объектов. Одним из преимуществ рассматриваемого нами метода ТТВ является возможность его применения не только к молекулярным системам, но и металлическим частицам. В нашей работе получены размерные зависимости поверхностного натяжения и теплоты испарения для нанокапель аргона и алюминия.

### ВВЕДЕНИЕ

С бурным развитием нанотехнологии исследование зависимости физико-химических, в частности термодинамических характеристик, от размера объекта становится все более актуальным и приобретает технологический характер. Как отмечалось в [1], метод поверхностных фаз Гиббса [2] может быть распространен на малые объекты, включая нанокапли, если корректно учесть размерную зависимость основных термодинамических характеристик. Вместе с тем, к настоящему времени исследовалась в основном размерная зависимость лишь поверхностного натяжения. Размерным зависимостям других термодинамических свойств, в частности теплоты испарения уделялось гораздо меньше внимания. Вместе с тем, знание зависимости удельной (в расчете на единицу массы) теплоты испарения от радиуса капли необходимо для корректного рассмотрения атмосферных процессов и решения ряда других прикладных задач. Вместе с тем, дальнейшее изучение проблемы размерной зависимости поверхностного натяжения сохраняет свою актуальность, поскольку поверхностная энергия непосредственно связана с размерными зависимостями ряда других термодинамических характеристик малых объектов.

### ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ К ИССЛЕДОВАНИЮ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ МАЛЫХ КАПЕЛЬ

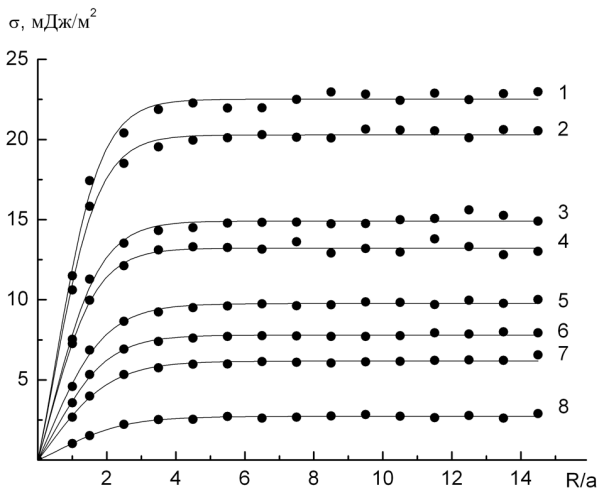
В соответствии с методом термодинамической теории возмущений (ТТВ) [3, 4] избыточная свободная энергия малого объекта может быть представлена в виде:

$$\Psi = -\frac{1}{2}(n_l - n_g)^2 \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 g_0(r) \Phi(r), \quad (1)$$

где  $\Phi(r)$  — парный потенциал,  $V_2$  — объем, граничащий со сферической областью объемом  $V_1$  и выбранный с учетом радиуса действия потенциала в массивной фазе,  $g_0(r)$  — радиальная функция распределения невозмущенной массивной фазы,  $n_l, n_g$  — плотность числа молекул (ионов) в жидкой и парогазовой средах соответственно.

Одним из преимуществ рассматриваемого нами метода ТТВ является возможность его применения не только к молекулярным системам, но и металлическим частицам. Следует однако отметить, что эффективные парные потенциалы, предложенные различными авторами для металлических расплавов получены для массивной фазы и только для нее адекватно учитывают вклады электрон-ионного,

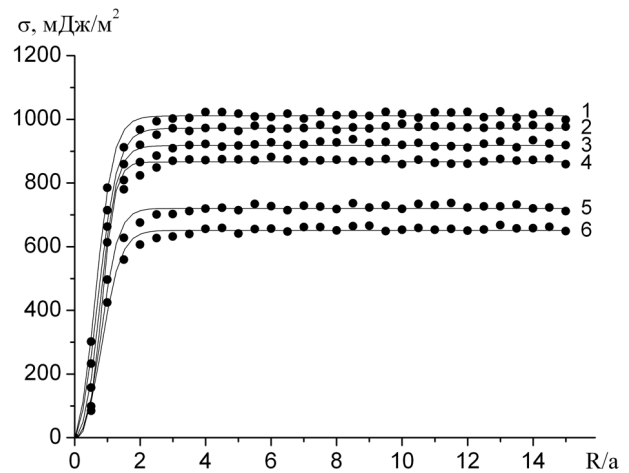




**Рис. 1.** Размерная зависимость поверхностного натяжения жидкого аргона при различных значениях температуры и плотности для потенциала Леннарда-Джонса в приближении «ступенька».

ион-ионного и электрон-электронного взаимодействий. Таким образом, непосредственное применение этих потенциалов к очень малым объектам не является вполне корректным. Однако, алгоритм, основывающийся на ТТВ, предполагает, что при нахождении энергии возмущений используется невозмущенная функция распределения (радиальная функция). Поскольку радиальная функция распределения непосредственно связана с парным потенциалом, из требования невозмущенности функции распределения, в качестве следствия, вытекает требование невозмущенности парного потенциала, т.е. потенциала найденного для массивной фазы расплава.

В данной работе для молекулярных систем (инертные газы) в качестве радиальной функции использовалось простейшее приближение «ступенька». Как было показано в [5] использование реалистической радиальной функции, например из работы [6], практически не меняет расчетных характеристик для всех исследованных нами молекулярных систем. В отличие от молекулярных флюидов, расчетные значения поверхностного натяжения металлических расплавов существенно зависят от выбора радиальной функции распределения. Как отмечалось в [5] радиальную функцию распределения для металлического расплава  $g(r)$  можно найти по радиальной функции леннард-джонсовской системы  $g_{LD}(r)$  [6] при той же температуре  $T$ :



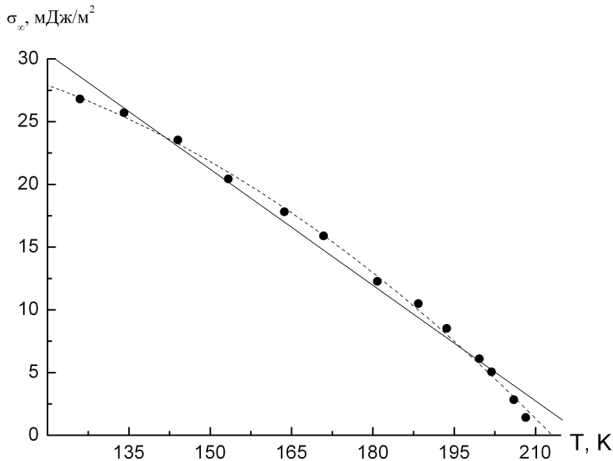
**Рис. 2.** Размерная зависимость поверхностного натяжения жидкого алюминия при различных значениях температуры и плотности (см. табл. 1) для потенциала Шиффа с использованием реалистической функции распределения.

$$g(r)/g_{LD}(r) = \exp\left[-(\Phi(r) - \Phi_{LD}(r))/kT\right]. \quad (2)$$

В нашей работе получены размерные зависимости поверхностного натяжения наночапель аргона и расплава алюминия в широком температурном интервале (см. рис. 1, 2). Для жидкого аргона расчет был произведен с использованием потенциала Леннарда-Джонса в приближении «ступенька», а в случае алюминия — потенциала Шиффа [7] с реалистической радиальной функцией распределения. Плотности  $n_1, n_g$  для расчета по формуле (4) были взяты из [8, 9]. В работе также исследовалась температурная зависимость предельного значения поверхностного натяжения. На рис. 3, 4 представлены температурные зависимости предельного значения поверхностного натяжения аргона и алюминия. Как видно из рис. 4 расчетные значения ( $\bullet$ ) в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными ( $\blacktriangle$ ) [10].

### РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ НАНОКАПЕЛЬ

Очевидно, после Срезневского [11], Гельмгольца [12] и Уллевида [13], размерная зависимость теплоты испарения исследовалась лишь Л.М. Щербаковым и В.И. Рыковым [14], причем в указанной работе при рассмотрении зависимости  $\lambda(R)$  было использовано понятие поверхностной энтальпии  $H_s$ , введенное Гуггенгеймом [15]. Учитывая, что изменение энтальпии при испарении капли равно:



**Рис. 3.** Температурная зависимость предельного значения поверхностного натяжения аргона от температуры (• — расчетные значения, сплошная кривая — линейная аппроксимация, пунктирная кривая — параболическая аппроксимация).

$$\Delta H = H'' - (H' + H_S), \quad (3)$$

где  $H''$  и  $H'$  — энтальпии данной массы, отвечающие пару и жидкости, то, согласно [16], дифференцируя (3) по массе, для удельной теплоты испарения находим:

$$\lambda = h'' - h' - \partial H_S / \partial m, \quad (4)$$

где  $h''$  и  $h'$  — соответствующие удельные энтальпии массивных фаз.

Соотношение (4) можно рассматривать как определение удельной теплоты испарения малой капли  $\lambda(R)$ , использованное в работе Щербакова и Рыкова [14] и приводящее к соотношению:

$$\Delta \lambda = -v'_\infty \left[ \frac{2\varepsilon}{R} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial R} \right] \quad (5)$$

для  $\Delta \lambda = \lambda(R) - \lambda_\infty$ , где  $\lambda_\infty = h'' - h'$  — удельная теплота испарения для массивной фазы,  $v'_\infty$  — удельный объем жидкости,  $\varepsilon$  — удельная полная поверхностная энергия.

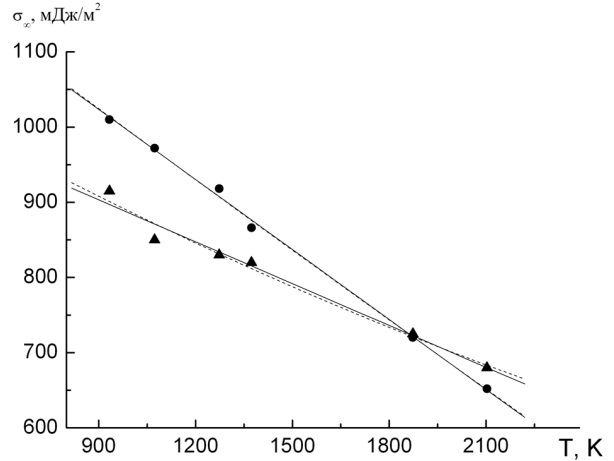
В работе [16] мы исходим из того, что более корректное определение теплоты испарения  $\lambda_0(R)$  малой капли радиуса  $R$  и массы  $m_0$  отвечает соотношению:

$$\lambda_0 = h'' - h' - H_S / m_0, \quad (4')$$

которое вместо (2) дает

$$\Delta \lambda_0 = \lambda_0 - \lambda_\infty = -v'_\infty \frac{3\varepsilon(R)}{R} + v'_\infty \left( \frac{\sigma}{R} - \frac{\partial \sigma}{\partial R} \right), \quad (5')$$

где  $\sigma$  — удельная свободная поверхностная энергия, совпадающая для эквимолекулярной разделяющей поверхности с поверхностным натяжением.



**Рис. 4.** Температурная зависимость предельного значения поверхностного натяжения алюминия от температуры (• — расчетные значения, ▲ — экспериментальные данные, сплошные кривые — линейные аппроксимации, пунктирные кривые — параболические аппроксимации).

Однако можно заключить, что формулы (4) и (4') одинаково корректны и речь идет лишь о различных определениях удельной теплоты испарения. Действительно, согласно (4) под  $\lambda$  понимается отношение теплоты, необходимой для уменьшения массы капли на  $dm$ , к величине указанной массы, тогда как  $\lambda_0$  отвечает удельной теплоте, необходимой для полного испарения капли. Нетрудно убедиться, что

$$\lambda_0 = \bar{\lambda} = m_0^{-1} \int_0^{m_0} \frac{\partial H}{\partial m} dm = h'' - h' - m_0^{-1} \int_0^{m_0} \frac{\partial H_S}{\partial m} dm. \quad (6)$$

Учитывая, что последнее слагаемое в правой части (4) отвечает малой поправке к макроскопическому значению  $\lambda_\infty = h'' - h'$ , можно заключить, что различие величин  $\lambda(R)$  и  $\lambda_0(R)$  не должно быть существенным.

На рис. 5 представлена размерная зависимость теплоты испарения нанокapель аргона и алюминия. Макроскопическое значение удельной теплоты испарения может быть найдено по формуле [16]:

$$\lambda_\infty = (n_2/n_1 - 1)u_1 + kT, \quad (7)$$

где внутренняя энергия жидкости в расчете на одну частицу  $u_1$  определяется соотношением:

$$u_1 = 2\pi n_1 \int_0^\infty g_0(r) \Phi(r) r^2 dr. \quad (8)$$

Нами были проведены расчеты молярной теплоты испарения для аргона в широком температурном интервале (см. табл. 1 и рис. 6). Анализ показывает, что расчетные значения теплоты испарения

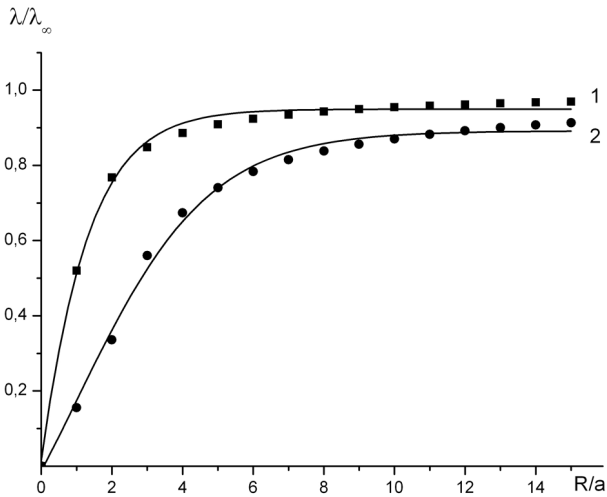


Рис. 5. Приведенные размерные зависимости теплоты испарения для аргона (кривая 1) и алюминия (кривая 2).

аргона находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [9]. В расчетах по формуле (8) мы использовали потенциал Леннард-Джонса с параметрами, взятыми из работы [17], радиальная функция распределения рассчитывалась согласно работе [6].

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Результаты проведенных нами расчетов удельной свободной поверхностной энергии  $\sigma(R)$  для малых капель жидких инертных газов и металлических расплавов показывают, что в достаточно хорошем приближении зависимость  $\sigma$  от  $R$  можно аппроксимировать двумя линейными участками, т.е. представить в виде:

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, & \text{при } R \leq R_c \\ \sigma_\infty, & \text{при } R > R_c \end{cases}, \quad (9)$$

т.е. при радиусах  $R$ , меньших некоторого характерного (критического) значения  $R_c$ , поверхностное натяжение  $\sigma(R)$  описывается линейной формулой Русанова [18], а при  $R > R_c$  практически совпадает с предельным значением  $\sigma_\infty$ , отвечающим  $R \rightarrow \infty$ , т.е. плоской макроскопической границе раздела.

Так же как и размерная зависимость поверхностной энергии размерная зависимость удельной теплоты испарения может быть аппроксимирована двумя линейными участками:

$$\lambda(r) = \begin{cases} K_\epsilon R, & \text{при } R \leq R_c \\ \lambda_\infty, & \text{при } R > R_c \end{cases}, \quad (5)$$

т.е. при  $R \leq R_c$  теплота испарения  $\lambda(R)$  линейно уменьшается с уменьшением размера частицы, а при  $R > R_c$  практически совпадает с предельным значе-

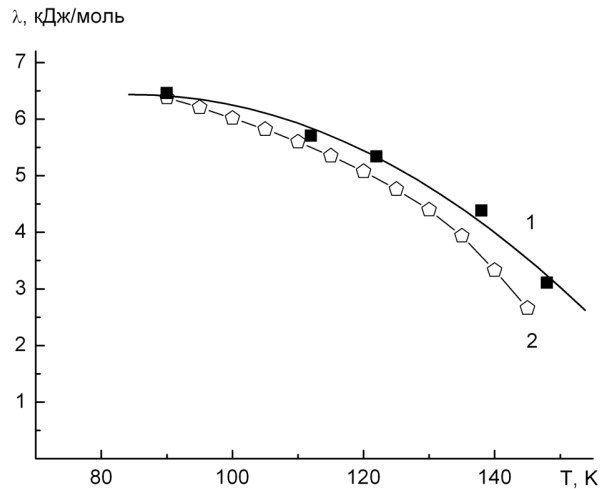


Рис. 6. Сравнение расчетных (кривая 1) и экспериментальных (кривая 2) значений теплоты испарения аргона.

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по теплоте испарения

T, К	$\lambda$ , Дж/моль	
	расчет	эксперимент [9]
90	6458	6386
112	5703	5499
122	5337	4919
138	4384	3567
148	3107	2103

нием  $\lambda_\infty$ , отвечающим  $R \rightarrow \infty$ , т.е. плоской макроскопической границе раздела. Здесь  $K_\epsilon = K_\epsilon(p, T)$  — коэффициент пропорциональности для удельной полной поверхностной энергии, аналогичный введенному коэффициенту пропорциональности А. И. Русановым для поверхностного натяжения нанообъектов [18]. Используя линейную аппроксимацию для теплоты испарения наночастиц в пределе  $R \rightarrow 0$  можно получить соотношение для оценки макроскопического значения теплоты испарения:

$$\lambda_\infty = 3K_\epsilon v'_\infty. \quad (6)$$

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N. Yu. // Central European Journal of Physics. 2003. V. 1. № 3. P. 474—484.

2. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.-Л.: ГИТТЛ. 1950. С. 303.
3. *Базулев А.Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю.* // Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2073—2077.
4. *Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Базулев А.Н.* // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1971—1976.
5. *Сдобняков Н.Ю.* Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: Дисс. канд. физ.-мат. наук. — Тверь, 2003.
6. *Matteoli E., Mansoori G.* // Journal of Chemical Physics. 1995. V. 103. № 11. P. 4672—4677.
7. *Schiff D.* // Physical Review Series II. —1969. V. 186. № 1. P. 151—159.
8. Справочник химика. Т. 1. М.-Л.: Химия. 1971. С. 558—563; 1006—1023.
9. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука. 1963. С. 100.
10. Физические величины. Справочник. М.: Энергия. 1991. С. 335.
11. *Срезневский Б.* // Журнал русского физического общества. 1883. Т. 15. С. 39.
12. *Helmholtz H.* // Ann. Physics. 1886. V. 27. P. 508.
13. *Houllévigie V.L.* // J. phys. theor. et appliq. 1896. V. 3. P. 159.
14. *Щербаков Л.М., Рыков В.И.* // Коллоидный журнал. 1961. Т. 23. № 2. С. 221—227.
15. *Guggenheim E.A.* Modern Thermodynamics by the Methods of Willard Gibbs. Methuen & Ltd, London. 1933. ch. 12.
16. *Samsonov V.M.* // Proceedings HTC-97. 1998. P. 240—245.
17. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978. 792 с.
18. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия. 1967. 388 с.

## ОПИСАНИЕ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ СУСПЕНЗИЙ ГИДРОКСИДА ХРОМА (III) И МАГНЕТИТА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2007 И. В. Скворцова, И. Г. Горичев, И. В. Соколов, В. А. Кецко, М. А. Федченко

Московский педагогический государственный университет

Поступила в редакцию 29.05.07

Кислотно-основные свойства поверхности оксидов металлов определяют характеристики, которые регулируют протекание равновесных и кинетических процессов на границе оксид/раствор. Методы потенциометрического титрования суспензий оксидов позволяют рассчитать константы равновесий, устанавливающихся на границе оксид/раствор. Используемые ранее классические методы описания кривых титрования не достаточно точно описывают данные потенциометрического титрования, поэтому нами предлагаются методы расчета кислотно-основных равновесий с учетом строения двойного электрического слоя (ДЭС).

### ВВЕДЕНИЕ

При описании кривых титрования раствора слабой кислоты или кислого раствора суспензий оксида щелочью обычно применяется уравнение:

$$pH = pK_1 + \lg \frac{[An^-]}{[HAn]} = pK_1 + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации одноосновной кислоты:  $HAn \leftrightarrow H^+ + An^-$  или кислотного центра на оксиде;  $[An^-]$ ,  $[HAn]$  — концентрации аниона и кислоты соответственно [1].

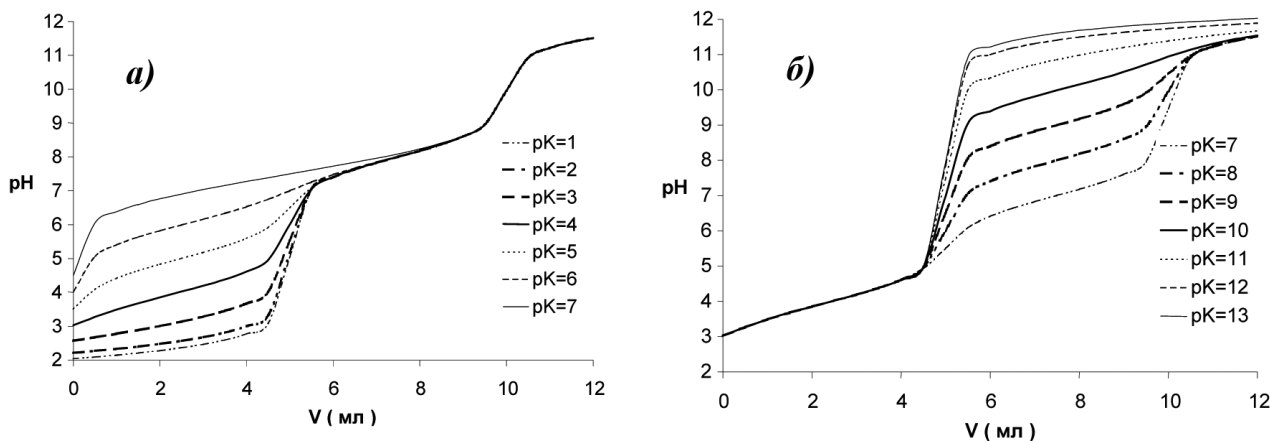
При титровании многоосновных кислот или оксидов с несколькими кислотно-основными центрами, характеризующимися разной энергией адсорбции ионов водорода, выражение усложняется. Классическая теория титрования описывает кривую титрования следующим уравнением [2]:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \frac{C_{\text{кон}}}{(V_0 + V_i)} \cdot \gamma \cdot [V_e K_n - V_i] - K_w = 0 \quad (2)$$

где  $a_{H^+}$  — активность ионов водорода;  $V_0$  — объем исходного раствора,  $V_e$  — объем раствора щелочи, соответствующий точке эквивалентности,  $V_i$  — объем добавленной щелочи,  $\gamma$  — коэффициент активности ионов водорода,  $K_w$  — ионное произведение воды;  $K_n$  — константа, которая, например, для двухосновной кислоты будет равна:

$$K_n = \frac{K_1 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right] + 2K_1 K_2}{K_1 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right] + K_1 K_2 + \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right]} \quad (3)$$

Кривые титрования, рассчитанные по уравнению (2) и (3) представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Зависимость pH от объема добавленной щелочи при титровании двухосновных кислот, имеющих различные значения  $pK_1$  от 1 до 7 при  $pK_2 = 8$  (а) и  $pK_2$  от 7 до 13 при  $pK_1 = 4$  (б).

В зависимости от соотношения значений  $pK_1$  и  $pK_2$  форма кривых значительно изменяется, но математическая модель позволяет количественно охарактеризовать особенности кривых титрования  $pH-V_i$  многоосновной кислоты сильным основанием. Расчет констант диссоциации кислот  $K_i$  по экспериментальным кривым титрования осуществляется по программам, использующим принципы нелинейных методов наименьших квадратов (МНК) с минимизацией суммы квадратов отклонений [3, 4]:

$$\sigma^2 = \frac{1}{M - K_i} \sum_{m=1}^M (pH_m^{эксп} - pH_m^{расч})^2 \sigma^2 m \quad (4)$$

где  $M$  — количество экспериментальных точек,  $m$  — номер точки.

Цель работы: исследовать кислотно-основные свойства и определить значения констант равновесия гидроксида хрома (III) и магнетита методом потенциометрического титрования с учетом теории строения двойного электрического слоя Грэма-Парсонса.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны порошкообразные  $CrOON$  и  $Fe_3O_4$ ; препараты с целью идентификации анализировали с помощью термоанализа, масс-спектрологии, РФА, ИК-спектрологии [5, 6]. Найденные экспериментальные характеристики гидроксида хрома и магнетита соответствуют литературным данным. Поверх-

ность определяли по методу БЭТ ( $160 \text{ м}^2/\text{г}$  —  $CrOON$ ;  $5,44 \text{ м}^2/\text{г}$  —  $Fe_3O_4$ ).

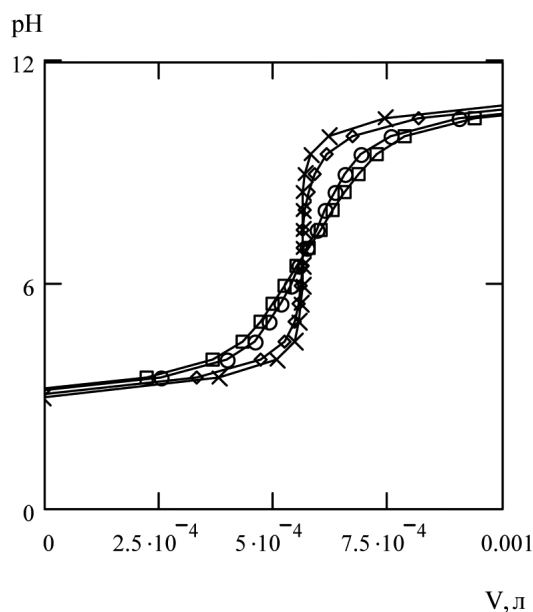
### Методика проведения потенциометрического титрования суспензий гидроксида хрома (III) и магнетита

Магнетит  $Fe_3O_4$  был выбран в качестве контроля. Гидроксид  $\alpha-CrOON$  и оксид  $Fe_3O_4$  (квалификации «х.ч.») отмывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид и сульфат ионы, затем высушивали в течение суток при  $T = 378 \text{ К}$ . Для фонового раствора использовали перекисталлизованный хлорид калия квалификации «х.ч.». Подкисление раствора проводили с помощью  $HCl$ , приготовленного из фиксаля. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

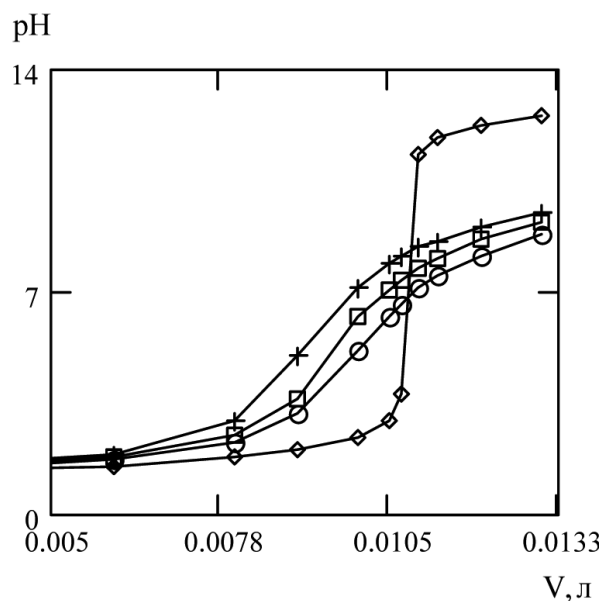
Титрование проводили раствором  $KOH$ , предварительно очищенным, от карбонатов по методике, изложенной в [1], в герметичной термостатированной ячейке при  $298 \text{ К}$ . Растворы деаэрировали аргоном, предварительно очищенным от  $O_2$  и  $CO_2$  и постоянно перемешивали магнитной мешалкой. Масса навески составляла  $4 \text{ г}$  на  $50 \text{ мл}$  раствора. Измерение  $pH$  осуществляли с использованием иономера И-130, с хлорсеребряным электродом.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2. и рис. 3. представлены экспериментальные данные по титрованию суспензий магнетита и гидроксида хрома (III). Из анализа данных



**Рис. 2.** Кривые титрования магнетита  $0,1 \text{ М KOH}$  при различной концентрации фонового электролита  $KCl$  (моль/л):  $x$  — фоновая кривая ( $0,001 \text{ М KCl}$  и  $0,001 \text{ М HCl}$ );  $\diamond$  —  $0,001$ ;  $o$  —  $0,1$ ;  $\square$  —  $1$ .



**Рис. 3.** Кривые титрования гидроксида хрома (III)  $0,5 \text{ М KOH}$  при различной концентрации фонового электролита  $KCl$  (моль/л):  $\diamond$  — фоновая кривая ( $0,1 \text{ М KCl}$  и  $0,1 \text{ М HCl}$ );  $+$  —  $0,05$ ;  $\square$  —  $0,1$ ;  $o$  —  $0,5$ .

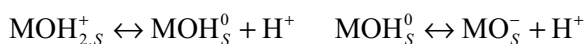
следует, что на величину  $pH_0$  ( $pH$  точки нулевого заряда) при титровании суспензий гидроксида хрома влияет концентрация фонового электролита, в отличие от магнетита.

Представляет интерес дать количественное описание кривых титрования и рассчитать константы кислотно-основных равновесий.

#### Классическое описание кривых титрования суспензий

Для описания кривых титрования, представленных на рис. 2 и рис. 3 в координатах  $pH-V_i$  можно использовать уравнения кривых титрования от двухосновных до четырехосновных кислот [2].

Двухосновная кислота описывается уравнениями (2)—(3), которые соответствуют равновесию вида:



При увеличении основности кислоты выражение  $K_n$  усложняется.

Для трехосновной кислоты уравнение кривой титрования принимает вид:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \frac{C_{\text{КОН}}}{(V_0 + V_i)} \cdot \gamma \cdot [V_e K_n - V_i] - K_w = 0, \quad (5)$$

где

$$K_{n_3} = \frac{K_1 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right]^2 + 2K_1 K_2 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right] + 3K_1 K_2 K_3}{\left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right]^3 + K_1 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right]^2 + K_1 K_2 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right] + K_1 K_2 K_3}$$

для четырехосновной кислоты:

$$K_{n_3} = \frac{K_1 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right]^3 + 2K_1 K_2 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right]^2 + 3K_1 K_2 K_3 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right] + 4K_1 K_2 K_3 K_4}{\left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right]^4 + K_1 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right]^3 + K_1 K_2 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right]^2 + K_1 K_2 K_3 \left[ \frac{a_{H^+}}{\gamma} \right] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (6)$$

Совместное применение уравнения (2) и выражений (5) и (6) позволяет полностью охарактеризовать кривые титрования щелочью растворимых кислот в гомогенной среде. Однако при титровании дисперсных систем (иониты, угольные и оксидные суспензии), применяя уравнение (2) в сочетании с (3), (5) или (6) наблюдается существенное отклонение

Таблица

Значения констант кислотно-основных равновесий (7)—(10) для магнетита и гидроксида хрома (III)

Оксид	$pH_0$	$pK_1^0$	$pK_2^0$	$pK_3^0$	$pK_4^0$
CrOOH	4.25	0.77	7.73	3.07	5.43
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6.70	4.40	9.00	6.33	7.07

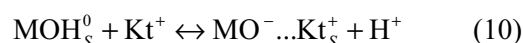
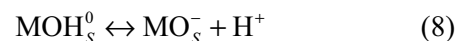
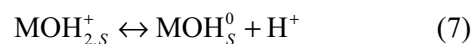
экспериментальных данных от расчетной зависимости.

В ряде работ [1] эти отклонения объяснялись тем, что на поверхности дисперсных частиц существует несколько функциональных групп (центров) с различной величиной  $pK$ . Керном [1] было предложено ввести поправки в выражение для  $K_i$  и показано, что для простой модели, описываемой уравнением (1) зависимость  $pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$  может

быть представлена прямой линией, если принять, что  $\lg$  константы диссоциации линейно зависят от  $pH$  раствора. В этом случае кривая титрования дисперсии находилась в достаточно хорошем согласии с математической моделью. Однако введение такой поправки не дало полного объяснения.

Расчет кислотно-основных констант, с использованием уравнений (2, 4, 5, 6) и кривых титрования (рис. 2, рис. 3), показал, что найденные значения не соответствуют определенным другими методами. Величина  $pH_0$  отличается от принятых значений [7—10].

Для приведения констант к согласованному виду в литературе широко используются представления, что на границе оксид/электролит возникает 2-х основная кислота, которая характеризуется четырьмя равновесиями [10—13]:



где  $MOH_S^0$  — концентрация активных центров на незанятой поверхности (моль/см<sup>2</sup> или Кл/см<sup>2</sup>);  $[MOH_{2,S}^+]$ ,  $[MOH_2^+ \dots An_S^-]$ ,  $[MO^- \dots Kt_S^+]$  и  $[MO_S^-]$  — поверхностные концентрации адсорбированных частиц. Таким образом, на поверхности оксида находятся пять различных частиц, которые

характеризуют кислотно-основные свойства границы оксид/раствор. Для вывода зависимости рН- $V_i$  для многоосновных кислот использовали методику, разработанную Батлером [2]. Для этого, вводили понятие  $n$  — среднее число ионов водорода, связанное с поверхностью оксидной фазы,  $N$  — основность кислоты. Согласно (7)—(10) поверхностные частицы, способные быть источником ионов водорода являются ассоциатами  $[\text{MOH}_S^0]$ ,  $[\text{MOH}_{2,S}^+]$ ,  $[\text{MOH}_2^+ \dots \text{An}_S^-]$  и величина  $n$  равна:

$$n = \frac{[\text{MOH}_{2,S}^+] + [\text{MOH}_2^+ \dots \text{An}_S^-] + [\text{MOH}_S^0]}{N_S} \quad (11)$$

где  $N_S$  — аналитическая концентрация всех адсорбционных центров на поверхности оксида.

Используя выражение (11), можно представить  $n$  в единицах  $\alpha$ ; где  $\alpha$  — мольная доля поверхности, занятой адсорбированной частицей:

$$n = 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3 \quad (12)$$

Условие материального баланса можно записать следующим образом:

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 = 1 \quad (13)$$

где  $\alpha_1 \dots \alpha_5$  — доля частиц соответственно:  $[\text{MOH}_{2,S}^+]$ ,  $[\text{MOH}_2^+ \dots \text{An}_S^-]$ ,  $[\text{MOH}_S^0]$ ,  $[\text{MO}_S^-]$ ,  $[\text{MO}^- \dots \text{Kt}_S^+]$ .

По теории кислотно-основных равновесий, представленных уравнениями (7)—(10), оксидную фазу можно выразить как двухосновную кислоту ( $N = 2$ ). В этом случае величина  $(N - n)$  будет равна:

$$2 - n = \alpha_3 + 2\alpha_4 + 2\alpha_5$$

Согласно методике Батлера [2] кривые титрования двухосновной кислоты (зависимость рН от  $V_i$ ) описываются уравнениями:

$$a_{\text{H}^+}^2 - \frac{C_{\text{КОН}}}{(V_0 - V_i)} \gamma [V_e(2 - n) - V_i] - K_w = 0 \quad (14)$$

или

$$a_{\text{H}^+}^2 - \frac{C_{\text{КОН}}}{(V_0 - V_i)} \gamma [(V_e - V_i) + (K_n - 1)V_e] - K_w = 0 \quad (15)$$

Величина  $(K_n - 1) = (1 - n) = \alpha_3 + 2\alpha_4 + 2\alpha_5 - 1$ . Подставив значения  $\alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$  равные:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{MOH}_{2,S}^+]}{N_S} = \frac{K_3 [\text{H}^+]^2}{B}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{MOH}_2^+ \dots \text{An}_S^-]}{N_S} = \frac{K_1 [\text{H}^+]^2 c}{B}$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{MOH}_S^0]}{N_S} = \frac{K_1 K_2 [\text{H}^+]}{B}$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{MO}_S^-]}{N_S} = \frac{K_1 K_2 K_3}{B}$$

$$\alpha_5 = \frac{[\text{MO}^- \dots \text{Kt}_S^+]}{N_S} = \frac{K_1 K_3 K_4 c}{B}$$

где

$$B = K_3 [\text{H}^+]^2 + c K_1 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3 + K_1 K_3 K_4 c \quad (16)$$

Получим основное уравнение зависимости рН- $V_i$ :

$$a_{\text{H}^+}^2 - a_{\text{H}^+} \gamma \cdot \left[ c_{\text{КОН}} \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} + \frac{(K_n - 1) \cdot V_e c_{\text{КОН}}}{(V_0 + V_i)} \right] - K_w = 0 \quad (17)$$

где

$$(K_n - 1) = \frac{(K_3 c_{\text{H}^+}^2 + K_1 c_{\text{H}^+}^2 c) - (K_3 K_2 K_1 + K_4 K_3 K_1 c)}{K_3 c_{\text{H}^+}^2 + K_1 c_{\text{H}^+}^2 c + K_1 K_2 c_{\text{H}^+} + K_4 K_3 K_1 c}$$

Анализ кривых титрования суспензии магнетита и гидроксида хрома (III) по уравнению (17) показал, что кривые плохо отражают экспериментальные данные рН- $V_i$ . Положение кривых практически не зависит от концентрации фонового электролита ( $c$ ). Кривые рН- $V_i$  заметно искажены по сравнению с экспериментальными зависимостями.

Кривые титрования существенно изменяются, если учесть влияние скачка потенциала (заряда), который всегда возникает на границе двух фаз.

#### **Учет строения ДЭС на границе оксид/электролит для описания кривых титрования**

При контакте оксидов металлов с раствором электролита происходит адсорбция потенциалопределяющих ионов  $\text{H}^+$ , образующихся, в том числе, и в результате диссоциативной хемосорбции воды [7—13].

Адсорбция потенциалопределяющих ионов всегда сопровождается адсорбцией анионов и десорбцией катионов электролита. В результате устанавливаются кислотно-основные равновесия,



которые определяют заряд поверхности оксида ( $q$ ) и потенциал ( $\varphi_0$ ) ионной части ДЭС (7)—(10).

В этом случае константы равновесий из (7)—(10) могут быть выражены следующими уравнениями:

$$K_1 = K_1^0 \exp \left[ \frac{\varphi_0 F}{RT} \right] = \frac{[\text{MOH}_s^0][\text{H}^+]}{[\text{MOH}_{2,s}^+]} \quad (18),$$

$$K_2 = K_2^0 \exp \left[ \frac{\varphi_0 F}{RT} \right] = \frac{[\text{MO}_s^-][\text{H}^+]}{[\text{MOH}_s^0]} \quad (19),$$

$$K_3 = K_3^0 \exp \left[ \frac{(\varphi_0 - \psi_1)F}{RT} \right] = \frac{[\text{MOH}_s^0][\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{MOH}_2^+ \dots \text{An}_s^-]} \quad (20),$$

$$K_4 = K_4^0 \exp \left[ \frac{(\varphi_0 - \psi_1)F}{RT} \right] = \frac{[\text{MO}^- \dots \text{Kt}_s^+][\text{H}^+]}{[\text{MOH}_s^0][\text{Kt}^+]} \quad (21)$$

где поверхностные концентрации адсорбированных частиц измеряются в (М/см<sup>2</sup>, Кл/см<sup>2</sup>);  $\varphi_0$  и  $\psi_1$  — значения потенциалов в различных плоскостях ионной части ДЭС;  $F = 96485$  Кл/моль;  $R = 8,314$  Дж/моль·К. Схема ионной части ДЭС на границе оксид/электролит представлена на рис. 4.

Величина заряда поверхности оксида  $q_0$  компенсируется противоионами, образующими заряд  $q_1$  на плоскости, проходящей через центры дегидратированных ионов ( $X_1$ ), а также суммарным зарядом диффузионного слоя  $q_2$  (см. рис. 4) [14—16]:

$$q_0 + q_1 + q_2 = 0 \quad (22)$$

Величина скачка потенциала между оксидом и раствором, согласно представлению теории Грэма-Парсонса, может быть выражена слагаемыми [14—16]:

$$\varphi_0 = (\varphi_0 - \psi_1) + (\psi_1 - \psi_2) + \psi_2 = q_0 / K_{01} - q_2 / K_{12} + \psi_2 \quad (23)$$

где  $K_{01}, K_{12}$  — интегральные емкости между поверхностью оксида и внутренней плоскостью Гельмгольца, и между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца, соответственно. При этом мы предполагаем, что скачок потенциала между оксидом и раствором, обусловленный адсорбцией растворителя при выполнении условия (22), равен нулю.

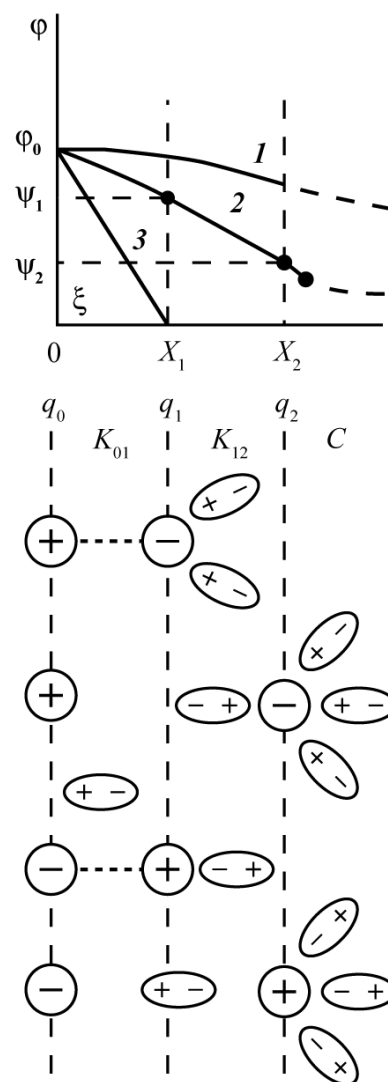


Рис. 4. Схематическая модель двойного электрического слоя на границе раздела оксид/электролит.

Используя представления о существовании кислотно-основных равновесий (7)—(10), имеем:

$$q_0 = F \left( [\text{MOH}_2^+ \dots \text{An}_s^-] + [\text{M} - \text{OH}_{2,s}^+] - [\text{MO}^- \dots \text{Kt}_s^+] - [\text{MO}_s^-] \right)$$

$$q_1 = F \left( [\text{MO}^- \dots \text{Kt}_s^+] - [\text{MOH}_2^+ \dots \text{An}_s^-] \right) \quad (24)$$

$$q_2 = F \left( [\text{MO}_s^-] - [\text{M} - \text{OH}_{2,s}^+] \right)$$

Из условий электронейтральности, материального баланса базисных компонентов реакций (7)—(10) и закона действующих масс находим зависимость концентрации адсорбированных частиц на поверхности оксидов от pH и  $c$ :

$$\begin{aligned} [M - OH_{2,s}^+] &= N_s K_3 [H^+]^2 / B \\ [MOH_2^+ \dots An_s^-] &= N_s K_1 [H^+]^2 c / B \\ [MOH_s^0] &= N_s K_1 K_3 [H^+] / B \\ [MO_s^-] &= N_s K_1 K_3 K_4 / B \\ [MO^- \dots Kt_s^+] &= N_s K_1 K_2 K_3 c / B \end{aligned}$$

$$B = K_3 [H^+]^2 + c K_1 [H^+]^2 + K_1 K_3 [H^+] + K_1 K_3 K_4 c + K_1 K_2 K_3 \quad (25)$$

где  $c$  — концентрация фонового электролита.

Суммарная концентрация адсорбционных центров ( $N_s$ ) при этом составит:

$$N_s = [MOH_2^+ \dots An_s^-] + [M - OH_{2,s}^+] + [MO^- \dots Kt_s^+] + [MO_s^-] + [MOH_s^0] \quad (26)$$

Более подробно эти вопросы были рассмотрены в зарубежной и отечественной литературе [9, 15—18].

Величина заряда может быть выражена через константы диссоциации, концентрации ионов водорода и фонового электролита. Подставив значения концентраций частиц, представленных уравнением (25), в уравнение (24) для заряда получим:

$$q = -N_s F \frac{(K_3 c_{H^+}^2 + K_1 c_{H^+}^2 c) - (K_3 K_2 K_1 + K_4 K_3 K_1 c)}{K_3 c_{H^+}^2 + K_2 c_{H^+}^2 c + K_1 K_2 c_{H^+} + K_3 K_2 K_1 + K_4 K_3 K_1 c} \quad (27)$$

Согласно трехслойной модели строения ДЭС [5, 6, 16—18] константы равновесия имеют вид:

$$K_1 = K_1^0 \exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right]; K_2 = K_2^0 \exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right], \text{ а константы равновесия } K_3 \text{ и } K_4 \text{ зависят от заряда:}$$

$$K_3 = K_3^0 \exp\left[\frac{qF}{RTK_{01}}\right]; K_4 = K_4^0 \exp\left[\frac{qF}{RTK_{01}}\right]. \quad (28)$$

Подставив их значения в (27) получим зависимость  $q$  от  $\varphi_0$  и pH:

$$q = -N_s F \frac{\frac{K_1^0 c}{K_3^0} sh\left(\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln\left(\frac{c_{H_0^+}}{c_{H^+}}\right)\right) + \frac{K_1^0 c}{K_3^0} ch\left(\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln\left(\frac{c_{H_0^+}}{c_{H^+}}\right)\right) + sh\left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln\left(\frac{c_{H_0^+}}{c_{H^+}}\right)\right)}{ch\left(\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln\left(\frac{c_{H_0^+}}{c_{H^+}}\right)\right) + \frac{K_1^0}{2c_{H_0^+}}} \quad (29)$$

Таким образом, классический анализ дает уравнение кривой титрования (27). Учет влияния скачка потенциала на границе оксидная частица/электролит на константы равновесия усложняет выражение (27), однако позволяет количественно описать кривую титрования дисперсии, что будет видно из анализа последующего материала. Математическая модель кривой титрования будет описываться следующим уравнением:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \gamma \left[ c_{\text{КОН}} \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 - V_i)} - q \right] - K_w = 0 \quad (30),$$

Из сравнения уравнений (27) и (30) следует эквивалентность величин:

$$q_V \equiv (K_n - 1) N_s = (K_n - 1) \frac{V_e c_{\text{КОН}}}{V_0 + V_i}$$

Величины  $q_V$  и  $(K_n - 1)$  различаются на множитель  $N_s$ . По физическому смыслу величина  $N_s$  (моль/л) равна:

$$N_s = \frac{V_e c_{\text{КОН}}}{V_0 + V_e} \quad (31)$$

Из кривых титрования вытекает важное следствие, согласно которому можно рассчитывать предельную величину заполнения поверхности оксида  $N_s$ . При  $V_i = V_e$ :

$$N_s F = \frac{V_e c_{\text{КОН}}}{V_0 + V_e} \quad (32)$$

### Основные этапы расчета констант

Анализ кривых титрования начинается с анализа экспериментальной зависимости pH- $V_i$  (рис. 2 и рис. 3) для фоновых кривых, которые описываются уравнением:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \cdot \gamma \cdot c_{\text{КОН}} \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - K_w = 0$$

$$\gamma = \frac{(a_{H^+}^2 - K_w)(V_0 + V_i)}{a_{H^+} c_{\text{КОН}} (V_e - V_i)} \quad (33)$$

Найденное значение  $\gamma$  сопоставляется с теоретическим, которое должно соответствовать уравнению Девиса:

$$\gamma = 10^{(0.11 - A\sqrt{I/(1+\sqrt{I})})}$$

$$I = 1/2 \left( c_{H^+} / \gamma + K_w / \gamma + 2 \frac{c_0 V_0}{(V_0 + V_i)} + \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} c_{\text{КОН}} \right) \quad (34)$$

Коэффициент  $\gamma$  рассчитывается интерацией, методом Зайделя или оптимизацией. Если  $\gamma$  не соответствует значению, лежащему в пределах 0,6—0,9 экспериментальные данные не верны.

Уравнение кривых титрования суспензий с учетом влияния ДЭС

Используя коэффициент  $\gamma$  (по величине pH) из полинома Лангража, рассчитывается поверхностная концентрация ионов водорода ( $q_v$ , моль/л) по уравнению [16—18]:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \cdot \gamma \cdot c_{\text{КОН}} \left( \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - q_v \right) - K_w = 0$$

$$q_v = \left( \frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} c_{\text{КОН}} - \frac{a_{H^+}^2 - K_w}{a_{H^+} \cdot \gamma} \right) \quad (35)$$

Определив величину  $q_v$  (моль/л) и подставив ее значение в уравнение теоретической кривой титрования оксидных суспензий сопоставляют с опытными данными титрования, если они совпа-

дают, то  $q_v$  пересчитывают на значение заряда, выраженного в Кл/см<sup>2</sup> или Кл/м<sup>2</sup> (см. рис. 5).

По значению  $q_v$  рассчитывается величина заряда при различных значениях pH:

$$q = q_v \frac{F}{mS} \quad (\text{Кл/см}^2), \quad (36)$$

где  $m$  — масса оксида в суспензии (г/л),  $S$  — поверхность оксида (см<sup>2</sup>/г).

При несоответствии теоретической кривой зависимостей  $q$ -pH, pH- $V_i$  подбираются величины  $V_e$ ,  $c_{\text{КОН}}$ ,  $q$ ,  $V_i$  таким образом, чтобы они совпадали с опытными значениями. Основным параметром выступает величина эквивалентного объема —  $V_e$ .

Для расчета теоретической кривой титрования необходимо знание величины pH<sub>0</sub>, которая находится из графика опытной кривой зависимости  $q$ -pH (рис. 5).

#### Определение констант $pK_1$ - $pK_4$

Расчет значений  $pK_1$ - $pK_4$  осуществляется с использованием уравнения:

$$\varphi_0 = \beta \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{H^+}}{c_{H_3O^+}} \right), \quad (37)$$

где  $\beta = 0,8$ — $0,9$ . И в этом случае величину заряда вычисляют по уравнению (29).

#### Оценка значения $N_s$

Величина всех активных центров, на которых могут адсорбироваться ионы H<sup>+</sup> и анионы An<sup>-</sup> определяется из геометрических размеров элементарной ячейки. Для магнетита величина  $N_s$  будет равна:  $N_s = 96 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>, для гидроксида хрома (III)  $N_s = 20 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>.

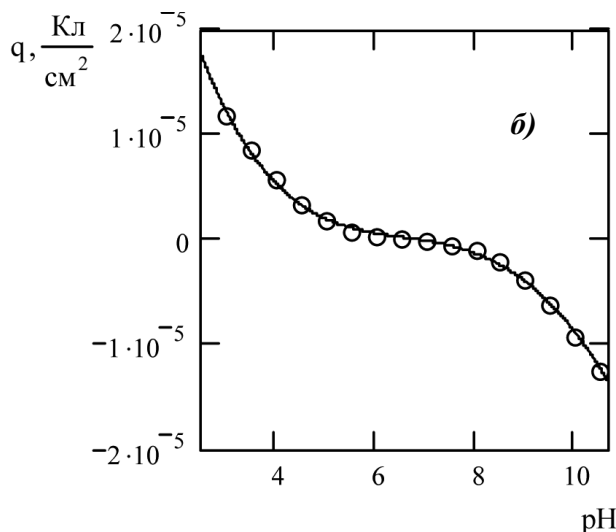
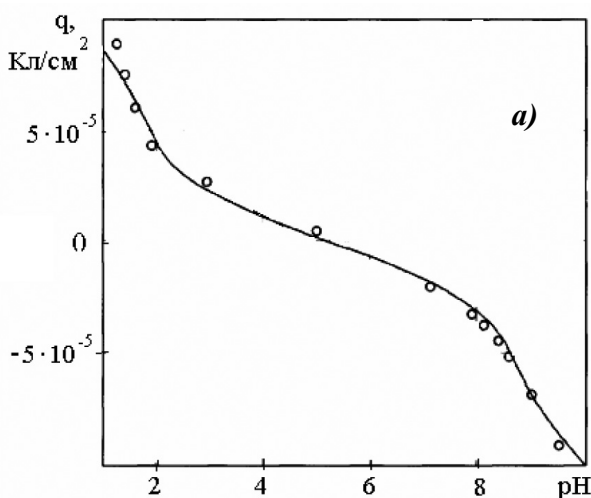


Рис. 5. Зависимость заряда от pH поверхности суспензии гидроксида хрома (III) (а) и магнетита (б).

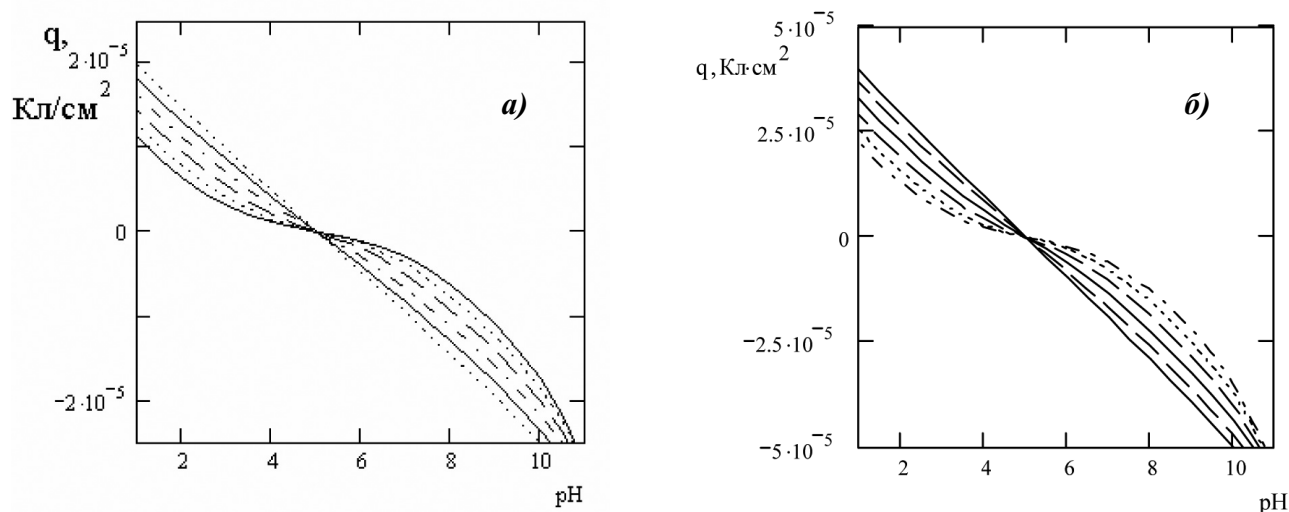


Рис. 6. Зависимость заряда от рН поверхности гидроксида хрома (III) (а) и магнетита (б) при различных концентрациях фонового электролита.

Используя методы оптимизации, подбирают значения констант  $K_1$ ,  $K_3$ ,  $K_1^0$ ,  $K_3^0$ ,  $N_s$  таким образом, чтобы опытные и теоретические значения  $q$  при различных рН совпадали (см. рис.5).

Проведенное нами компьютерное моделирование кривых титрования с учетом потенциала и заряда позволяет дать математическую модель зависимости рН- $V_i$ .

Расчетные и теоретические кривые зависимости  $q$  от рН при различных концентрациях фонового электролита для  $Fe_3O_4$  и  $CrOOH$  представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 5 учет заряда приводит к более правильному описанию кривых титрования, что является убедительным доказательством необходимости учета скачка потенциала и заряда поверхности оксида при анализе кривых титрования:

$$pH_0 = \frac{pK_1^0 + pK_2^0}{2} = \frac{pK_3^0 + pK_4^0}{2} \quad (38)$$

Предложенная методика позволяет более корректно объяснить зависимость кривых титрования от концентрации электролита и их плавный вид.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.
2. Батлер Д.Н. Ионные равновесия. Л.: Химия. 1973. 446 с.
3. Горичев И.Г., Дорофеев М.В., Шаплыгин Н.С., Батраков В.В., Хорошилов А.В. Расчет констант кислотно-основных равновесий для границы оксид/электролит по

зависимости электрокинетического потенциала от рН // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 9. С. 1156.

4. Горичев И.Г., Изотов А.Д., Кишкина Н.А., Кузнецов А.В., Курликин В.В., Хлупов А.Ю. Использование представлений о строении двойного электрического слоя в методах экспериментального определения и расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит. М. Изд-во РУДН. 2001. 85 с.

5. Горичев И.Г., Батраков В.В., Шаплыгин И.С., Дятлова Н.М. Комплексообразование на поверхности гидроксидов железа. Методы изучения и модельное описание кислотно-основных свойств на границе раздела оксид/электролит // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 10. С. 330—346.

6. Горичев И.Г., Батраков В.В., Шаплыгин И.С., Дятлова Н.М. Комплексообразование на поверхности гидроксидов железа. Экспериментальные данные по адсорбции ионов и поверхностному комплексообразованию // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 10. С. 346—352.

7. Blesa M.A., Kallay N. The Metal Oxide-Electrolyte Solution Interface Revisited // Adv. Colloid Interface Sci. 1988. V. 28. № 1. P. 111—134.

8. Wiese G.R., James R.O., Jates D.E., Healy T.W. Electrochemistry of the Colloid/Water Interface. International Review of Science / Ed. J.Bockris. V. 6. London. 1976. P. 53—103.

9. Westall J., Hohl H.A. Comparison of Electrostatic Models for The Oxide/Solution Interface // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 12. № 2. P. 265—294.

10. Parks G.A. The Study of the Zero Point of Change of Oxide // Chem. Rev. 1965. V. 65. P. 177—183.

11. Devis J.A., Yames R.D., Lackie J.O. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water interface // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 63. № 3. P. 480—499.

12. *Devis J.A., Lackie J.O.* Surface Properties of Amorphous Iron Oxide and Adsorption of Metal Ions // *J. Colloid Interface Sci.* 1978. V. 63. № 1. P. 1—107.

13. *Devis J.A., Lackie J.O.* Adsorption of Anions // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 74. № 1. P. 32—43.

14. *Дамаскин Б.Б., Горичев И.Г., Батраков В.В.* Эквивалентная схема ионного двойного электрического слоя на границе оксид/электролит // *Электрохимия.* 1990. Т. 26. № 4. С. 400—406.

15. *Горичев И.Г., Батраков В.В.* Зависимость заряда поверхности от потенциала на границе оксид/электролит // *Электрохимия.* 1992. Т. 28. № 1. С. 14.

16. *Горичев И.Г., Батраков В.В.* Определение констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/раствор методом потенциометрического титрования // *Электрохимия.* 1993. Т. 29. № 3. С. 310—314.

17. *Горичев И.Г., Батраков В.В.* Использование теории Грэма-Парсона для расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит // *Электрохимия.* 1993. Т. 29. № 3. С. 304—309.

18. *Горичев И.Г., Батраков В.В., Дорофеев М.В.* Расчет параметров двойного электрического слоя и констант кислотно-основных равновесий для границы оксид/электролит // *Электрохимия.* 1994. Т. 30. № 1. С. 119.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ ЛЕГИРОВАННЫХ ОЛОВОМ $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ СЛОЕВ

© 2007 О. П. Чикалова-Лузина, Н. Н. Леденцов

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН

*Поступила в редакцию 19.06.2007*

Представлена термодинамическая модель молекулярно-пучковой эпитаксии на решеточно-рассогласованных подложках четверных твердых растворов: III-III'-V соединение плюс легирующая примесь. На основании этой модели выполнен анализ роста напряженных и отрелаксировавших гетероэпитаксиальных слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{Sn}/\text{GaAs}$ . Найдены оптимальные технологические режимы, позволяющие управлять морфологической стабильностью гетерослоев при использовании олова как сурфактанта.

### ВВЕДЕНИЕ

Существует большая заинтересованность в контроле морфологии поверхности и улучшении кристаллического качества эпитаксиальных структур путем использования сурфактантов. В этой работе мы рассмотрели молекулярно-пучковую эпитаксию на подложке GaAs легированных оловом  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  слоев как напряженных, так и отрелаксировавших, уделяя главное внимание особенностям формирования сегрегационного слоя на растущей поверхности. Согласно термодинамическим предсказаниям сегрегация примесей в III-V соединениях сильно влияет на поверхностные фазовые равновесия при эпитаксии. С другой стороны, напряжение в растущем слое, вызванное рассогласованием решеток подложки и эпитаксиально осажденного материала, также сильно влияет на весь процесс роста на его начальных стадиях до того, как пластическая релаксация произойдет. Понимание феноменов роста, связанных с легированием и напряжением в слоях  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ , необходимо для оптимизации параметров роста двумерных наногетероструктур для создания эффективных длинноволновых излучателей на их основе и управления переходом от двумерного к трехмерному росту.

Для анализа поверхностных фазовых равновесий при росте гетероэпитаксиальных слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{Sn}/\text{GaAs}$  нами была построена термодинамическая модель молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) напряженных и отрелаксировавших слоев легированных тройных III-V соединений, которая является последовательным развитием

модели, разработанной ранее Копьевым и Леденцовым [2] и Ивановым и др. [3, 4] для ненапряженных III-V соединений и сплавов, обобщенной Ивановым и др. на МПЭ напряженных слоев двойных соединений на решеточно-рассогласованных подложках [5, 6] и затем в работе [7] обобщенной на МПЭ напряженных слоев тройных соединений. На основании построенной модели выполнен детальный анализ равновесных состояний трехфазной системы, состоящей из легированного оловом кристалла  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{Sn}$ , жидкой фазы  $\text{In-Ga-As-Sn}$  на его поверхности и газовой фазы активных компонент, при температурах, роста обычно используемых в МПЭ, и уровнях легирования от  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Как для напряженных, так и для отрелаксировавших слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{Sn}/\text{GaAs}$  определены условия эпитаксии, обеспечивающие лучшую морфологию структур.

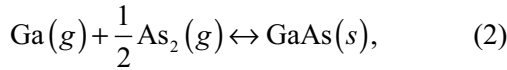
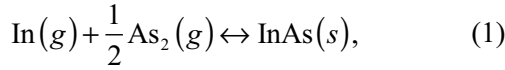
### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Основными параметрами термодинамической модели молекулярно-пучковой эпитаксии являются температура подложки и равновесные парциальные давления, соответствующие потокам атомов и молекул от поверхности растущего слоя. Состояния системы описываются на основании уравнений действующих масс для реакций, протекающих на поверхности растущего слоя, и уравнения сохранения массы взаимодействующих элементов.

Четверной твердый раствор  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{Sn}$  может быть рассмотрен как смесь бинарных соединений

InAs, GaAs и гипотетического бинарного соединения SnAs в соответствующих пропорциях [8—10].

Рост эпитаксиального слоя  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}$  (при  $[\text{SnAs}]^s \ll x, (1-x)$ ), как и рост слоя  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ , и испарение основных компонент с его поверхности могут быть описаны следующими химическими реакциями:



где  $g$  и  $s$  обозначают соответственно газовую и твердую фазу. Уравнение действующих масс реакции (1) для более летучего металлического компонента In имеет вид:

$$P_{\text{In}} P_{\text{As}_2}^{1/2} = \gamma_{\text{InAs}}^s (1-x) K_{\text{InAs}}, \quad (3)$$

где  $P_{\text{In}}$  и  $P_{\text{As}_2}$  — равновесные парциальные давления индия и мышьяка,  $K_{\text{InAs}}$  — константа равновесия, и  $\gamma_{\text{InAs}}^s$  — коэффициент активности компонента InAs в твердом растворе, определяемый параметром взаимодействия  $\Omega_{\text{InAs-GaAs}}$ , как [11]:

$$\gamma_{\text{InAs}}^s = \exp\left(\frac{\Omega_{\text{InAs-GaAs}} x^2}{kT}\right). \quad (4)$$

Вкладом в  $\gamma_{\text{InAs}}^s$  взаимодействия InAs и SnAs можно пренебречь, при  $[\text{SnAs}]^s \ll x$ .

Для начальной стадии гетероэпитаксиального роста на решеточно-рассогласованной подложке, когда пластическая релаксация упругого напряжения еще не произошла, уравнение действующих масс для реакции (1) принимает вид [7]:

$$P_{\text{In}} P_{\text{As}_2}^{1/2} = \gamma_{\text{InAs}}^s \gamma_{\text{InAs}}^{\text{str}} (1-x) K_{\text{InAs}}, \quad (5)$$

где  $\gamma_{\text{InAs}}^{\text{str}}$  — вклад в коэффициент активности, происходящий из индуцированной напряжением дополнительной энергии Гиббса [12]:

$$\Delta G_{\text{str}} = 2\beta[(1+\nu)/(1-\nu)]V_m[(a(x)-a_0)/a_0]^2. \quad (6)$$

Здесь  $\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$  есть отношение Пуассона,  $\beta = C_{44}/2$  для плоскости (100),  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  — коэффициенты упругости твердого раствора  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ , зависящие от его состава,  $(a(x)-a_0)/a_0$  — решеточное рассогласование между ненапряженным слоем  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  и подложкой,  $V_m$  — молярный объем подложки. Величина  $\gamma_{\text{InAs}}^{\text{str}}$  определяется, как:

$$\gamma_{\text{InAs}}^{\text{str}} = \exp\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{str}}(N_1, N_2)}{\partial N_1} / kT\right), \quad (7)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — число молей InAs и GaAs в твердой фазе.

Чтобы исследовать особенности формирования сегрегационного слоя при молекулярно-пучковой эпитаксии, необходимо рассмотреть равновесное парциальное давление мышьяка в трехфазной системе жидкая фаза – кристалл — газовая фаза активных компонент. Это давление определяется равновесным парциальным давлением индия над жидкой фазой и может быть найдено из уравнений (3) и (5) для отрелаксировавших и напряженных слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  и  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}$  как:

$$P_{\text{As}_2}^L = \left[\gamma_{\text{InAs}}^s (1-x) K_{\text{InAs}} / [P_{\text{In}}^L]\right]^2, \quad (8)$$

$$(P_{\text{As}_2}^L)_{\text{str}} = (\gamma_{\text{InAs}}^{\text{str}})^2 P_{\text{As}_2}^L. \quad (9)$$

и

$$P_{\text{As}_2}^{L-\text{Sn}} = \left[\gamma_{\text{InAs}}^s (1-x) K_{\text{InAs}} / [P_{\text{In}}^{L-\text{Sn}}]\right]^2, \quad (10)$$

$$(P_{\text{As}_2}^{L-\text{Sn}})_{\text{str}} = (\gamma_{\text{InAs}}^{\text{str}})^2 P_{\text{As}_2}^{L-\text{Sn}}, \quad (11)$$

соответственно. Здесь  $L$  и  $L-\text{Sn}$  обозначают жидкие фазы In-Ga-As и In-Ga-As-Sn. Давления индия определяются его концентрацией в соответствующей жидкой фазе, как  $P_{\text{In}}^L = P_{\text{In}}^* \gamma_{\text{In}}^L [\text{In}^L]$  и  $P_{\text{In}}^{L-\text{Sn}} = P_{\text{In}}^* \gamma_{\text{In}}^{L-\text{Sn}} [\text{In}^{L-\text{Sn}}]$ , где  $P_{\text{In}}^*$  — равновесное давление индия над его расплавом,  $\gamma_{\text{In}}^L$  и  $\gamma_{\text{In}}^{L-\text{Sn}}$  — коэффициенты активности индия в соответствующей жидкой фазе. Легко показать, что  $P_{\text{As}_2}^L$  и  $P_{\text{As}_2}^{L-\text{Sn}}$  связаны соотношением:

$$P_{\text{As}_2}^{L-\text{Sn}} = P_{\text{As}_2}^L (\gamma_{\text{In}}^L / \gamma_{\text{In}}^{L-\text{Sn}})^2 \left\{ [\text{In}^L] / ([\text{In}^{L-\text{Sn}}]) \right\}^2. \quad (12)$$

Давление  $P_{\text{As}_2}^L$ , в свою очередь, может быть выражено через известное из [13] равновесное парциальное давление мышьяка  $P_{\text{As}_2}^L$  над жидкой фазой In-As, находящейся в равновесии с бинарным соединением InAs, как [7]:

$$P_{\text{As}_2}^L = (1-x)^2 \left( \gamma_{\text{InAs}}^s \frac{\gamma_{\text{In}}^L [\text{In}^L]}{\gamma_{\text{In}}^L [\text{In}^L]} \right)^2 P_{\text{As}_2}^L. \quad (13)$$

Величины  $\gamma_{\text{In}}^L$  и  $[\text{In}^L]$  — коэффициент активности и концентрация индия в бинарной жидкой фазе.

Необходимые для расчета давлений мышьяка концентрации компонент жидкой фазы можно определить как функции состава твердой фазы  $x$ , используя метод Виеланда [14], [8], из системы уравнений:

$$\gamma_{\text{InAs}}^s (1-x) = 4 \left( \gamma_{\text{In}}^L \gamma_{\text{As}}^L / \gamma_{\text{In}}^s \gamma_{\text{As}}^s \right) [\text{In}^L] [\text{As}^L] \times \exp\left\{ (\Delta S_{\text{InAs}}^F / kT) (T_{\text{InAs}}^F - T) \right\} \quad (14)$$

и

$$\gamma_{\text{GaAs}}^s(x) = 4(\gamma_{\text{Ga}}^L \gamma_{\text{As}}^L / \gamma_{\text{Ga}}^{sl} \gamma_{\text{As}}^{sl}) [\text{Ga}^L] [\text{As}^L] \times \exp\left\{(\Delta S_{\text{GaAs}}^F / kT)(T_{\text{GaAs}}^F - T)\right\} \quad (15)$$

для тройного соединения  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ; для четверного соединения  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}$  добавляется уравнение:

$$\gamma_{\text{SnAs}}^s [\text{SnAs}]^s = 4(\gamma_{\text{Sn}}^{L-\text{Sn}} \gamma_{\text{As}}^{L-\text{Sn}} / \gamma_{\text{Ga}}^{sl} \gamma_{\text{As}}^{sl}) \times [\text{Sn}^{L-\text{Sn}}] [\text{As}^{L-\text{Sn}}] \exp\left\{(\Delta S_{\text{SnAs}}^F / kT)(T_{\text{SnAs}}^F - T)\right\}, \quad (16)$$

где  $\gamma_{\text{SnAs}}^s$  — коэффициент активности гипотетического соединения SnAs в твердой фазе,  $\Delta S_n^F$  and  $T_n^F$  ( $n$  означает InAs, GaAs или SnAs) — энтропии и температуры плавления соответствующих бинаров, индекс  $sl$  относится к стехиометрической жидкости. В рамках модели регулярных растворов [15], коэффициенты активности компонент жидкой фазы определяются уравнениями:

$$kT \ln \gamma_i^{L-\text{Sn}} = \left( \sum_{j=1, j \neq i}^m \Omega_{ij} x^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^m \sum_{k=1, k \neq i}^m \Omega_{ik} X_i X_j (\Omega_{ii} + \Omega_{ik} - \Omega_{jk}), \quad (17)$$

где  $m = 3$  для жидкой фазы In-Ga-As и  $m = 4$  для жидкой фазы In-Ga-As-Sn. Здесь  $i, j, k$  и  $X_i, X_j$  обозначают компоненты и их концентрации, соответственно. Значения параметров взаимодействия компонент жидких фаз  $\Omega_{\text{In-Ga}}, \Omega_{\text{In-As}}, \Omega_{\text{Ga-As}}, \Omega_{\text{Ga-Sn}}$ , и  $\Omega_{\text{As-Sn}}$  известны [11], [16]. Величина  $\Omega_{\text{In-Sn}}$  может быть определена из параметров растворения  $\delta_{\text{Sn}}, \delta_{\text{In}}$ , электроотрицательностей  $\chi_{\text{Sn}}, \chi_{\text{In}}$  и молярных объемов  $V_{\text{Sn}}$  и  $V_{\text{In}}$  чистых элементов, как [10]:

$$\Omega_{\text{In-Sn}} = V(\delta_{\text{Sn}} - \delta_{\text{In}})^2 - 3 \cdot 10^4 (\chi_{\text{Sn}} - \chi_{\text{In}})^2, \quad (18)$$

где  $V = (V_{\text{Sn}} + V_{\text{In}})/2$ .

Коэффициент активности компоненты GaAs твердого раствора  $\gamma_{\text{GaAs}}^s$  в уравнении (15) определяется выражением [11]:

$$\gamma_{\text{GaAs}}^s = \exp\left(\Omega_{\text{InAs-GaAs}}(1-x)^2 / kT\right). \quad (19)$$

Если  $[\text{SnAs}]^s \ll (1-x)$ , вкладом взаимодействия компоненты GaAs с компонентой SnAs в  $\gamma_{\text{GaAs}}^s$  можно пренебречь.

Коэффициент активности гипотетического соединения SnAs в твердой фазе  $\gamma_{\text{SnAs}}^s$ , который входит в уравнении (16), может быть представлен, как [9, 10]:

$$\gamma_{\text{SnAs}}^s = \exp\left\{\left[\Omega_{\text{SnAs-InAs}}^0(1-x)^2 / kT\right] + \left(\Omega_{\text{SnAs-GaAs}}^0 / kT\right) + \Omega^e / kT\right\}. \quad (20)$$

Здесь  $\Omega_{\text{SnAs-InAs}}^0$  и  $\Omega_{\text{SnAs-GaAs}}^0$  — параметры взаимодействия гипотетического соединения  $\text{Sn}^+\text{As}$  с InAs и GaAs, являющиеся функциями постоянных решеток соответствующих бинаров:

$$\Omega_{\text{SnAs-InAs}}^0 = \frac{5.03 \cdot 10^7 (\alpha_{\text{SnAs}} - \alpha_{\text{InAs}})^2}{[(\alpha_{\text{SnAs}} + \alpha_{\text{InAs}})/2]^{4.5}} \quad (21)$$

и

$$\Omega_{\text{SnAs-GaAs}}^0 = \frac{5 \cdot 10^7 (\alpha_{\text{SnAs}} - \alpha_{\text{GaAs}})^2}{[(\alpha_{\text{SnAs}} + \alpha_{\text{GaAs}})/2]^{4.5}}. \quad (22)$$

Величина  $\Omega^e$  обусловлена разными валентностями Ga и замещающего его Sn и равна энергии избыточного электрона на доноре в полупроводнике относительно его энергии в жидкой фазе. В предположении равенства энергий Ферми в полупроводнике и жидкой фазе:

$$\Omega^e = (E_D - E_F^0), \quad (23)$$

где  $E_D$  и  $E_F^0$  — энергия донорного уровня и энергия Ферми в собственном полупроводнике. Для мелкого донора:

$$\Omega^e \approx 1/2(\Delta E_{\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}}), \quad (24)$$

где  $\Delta E_{\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}}$  — ширина запрещенной зоны  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ , зависящая от состава  $x$  и температуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхностные фазовые равновесия при МПЭ напряженных и отрелаксировавших слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}$  на решеточно-рассогласованной подложке GaAs при концентрации олова в растущем слое от  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  анализируются в области температур от  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  для  $x$  в интервале  $0.1-0.9$  в сопоставлении с соответствующими равновесными состояниями при эпитаксии  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ .

Концентрации компонент жидкой фазы, необходимые для вычисления равновесных парциальных давлений мышьяка в системе кристалл — жидкая фаза — газовая фаза активных компонент, найдены из системы уравнений (14), (15), (17) для  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  и из системы уравнений (14)—(17) для  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}$ . Использованы следующие значения параметров взаимодействия в жидкой фазе:  $\Omega_{\text{In-Ga}} = 1060 \text{ кал/моль}$ ,  $\Omega_{\text{In-As}} = (3860 - 10 \cdot T) \text{ кал/моль}$ ,  $\Omega_{\text{Ga-As}} = (5160 - 9.16 \cdot T) \text{ кал/моль}$  [14],  $\Omega_{\text{Ga-Sn}} = 0$ ,



$\Omega_{\text{As-Sn}} = (-7.5 \cdot T + 6000)$  кал/моль [15]. Величина  $\Omega_{\text{In-Sn}} = -1136$  кал/моль найдена из уравнения (18) с  $\delta_{\text{Sn}} = 65$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>,  $\delta_{\text{In}} = 67$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>,  $\chi_{\text{Sn}} = 1.8$ ,  $\chi_{\text{In}} = 1.6$ ,  $V_{\text{Sn}} = 16.3$  см<sup>3</sup>,  $V_{\text{In}} = 15.7$  см<sup>3</sup> [8]. Значения  $\gamma_{\text{InAs}}^s$  и  $\gamma_{\text{GaAs}}^s$  получены из уравнений (4) и (19) с  $\Omega_{\text{InAs-GaAs}} = 0.13$  эВ [14]. Значения параметров взаимодействия гипотетического соединения Sn<sup>+</sup>As в твердой фазе  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}$   $\Omega_{\text{SnAs-InAs}}^0 = 161$  кал/моль и  $\Omega_{\text{SnAs-InAs}}^0 = 1768$  кал/моль вычислены из уравнений (21) и (22) со значением постоянной решетки  $a_{\text{SnAs}} = 5.96 \cdot 10^{-10}$  м из [10]. Величина  $\Omega^e$  найдена из уравнения (24). Ширина запрещенной зоны тройного твердого раствора  $\Delta E_{\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}}$  вычислена из значений ширины запрещенных зон бинаров  $\Delta E_{\text{InAs}}$  и  $\Delta E_{\text{GaAs}}$ , как [17]

$$\Delta E_{\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}} = \Delta E_{\text{InAs}} + \left\{ \Delta E_{\text{GaAs}} - \Delta E_{\text{InAs}} - 0.3 \left[ (\Delta E_{\text{GaAs}} + \Delta E_{\text{InAs}}) / 2 \right]^{-1/2} \right\} x + 0.3 \left[ (\Delta E_{\text{GaAs}} + \Delta E_{\text{InAs}}) / 2 \right]^{-1/2} x^2.$$

Температурные зависимости ширины запрещенной зоны бинаров приняты в виде [18]:

$$\Delta E_{\text{InAs}} = 0.426 - \left[ (3.2 \cdot 10^{-4} T^2) / (T + 93) \right]$$

и

$$\Delta E_{\text{GaAs}} = 1.522 - \left[ (5.8 \cdot 10^{-4} T^2) / (T + 30) \right].$$

Значения энтропии и температуры плавления SnAs, полученные в [10], равны 14.7 кал/моль и 1210 К, соответственно. Концентрация индия в бинарной жидкой фазе In-As [In<sup>l</sup>] и давление  $P_{\text{As}_2}^l$  взяты из [11] и [13], соответственно. Температурная зависимость давления имеет вид  $P_{\text{As}_2}^l = 1,26 \cdot 10^{14} \exp(-3,87 \text{ эВ}/kT)$  атм. Вклад в коэффициент активности  $\gamma_{\text{InAs}}^{str}$  получен из уравнений (6) и (7), где, в соответствии с законом Вегарда,  $a(x) = a_{\text{GaAs}}x + a_{\text{InAs}}(1-x)$ , а коэффициенты упругости тройного твердого раствора рассчитаны по эмпирическому правилу [19] как  $C_{ij}(x) = C_{ij}^k a_k^4 / (a^4(x))$ , где  $k$  обозначает InAs или GaAs. Значения постоянных решетки  $a_{\text{InAs}} = 6.058 \cdot 10^{-10}$  м и  $a_{\text{GaAs}} = 5.653 \cdot 10^{-10}$  м [11]. Коэффициенты упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (выраженные в Па и умноженные на  $10^{-10}$ ) равны, соответственно, 8.33, 4.53, 3.96 для InAs и 11.88, 5.37, 5.94 для GaAs [20].

Расчет состава жидкой фазы In-Ga-As показывает, что она близка к чистому расплаву In: концентрация [In<sup>l</sup>] составляет примерно 0.98 при  $T = 400$  °С и изменяется от 0.94 до 0.90, когда  $x$  возрастает от 0.1 до 0.9, при  $T = 550$  °С. Состав четверной жидкой фазы In-Ga-As-Sn существенно варьирует

ся при изменении температуры и концентрации олова в твердой фазе. При высоком уровне легирования с концентрацией Sn в растущем слое  $[\text{Sn}^s] = 5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> жидкая фаза обогащена оловом при всех рассмотренных температурах роста и составах твердой фазы. Если  $[\text{Sn}^s] = 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, жидкая фаза обогащена оловом при температуре роста 400 °С для всех  $x$ , тогда как при  $T = 550$  °С она обогащена индием для  $x < 0.8$ , однако концентрация олова в ней остается довольно высокой.

Поскольку легирование оловом значительно изменяет состав жидкой фазы по сравнению с ее составом в отсутствие легирования, оно сильно влияет на равновесное парциальное давление мышьяка как для напряженных, так и для отрелаксированных растущих слоев, вызывая его значительное увеличение при рассмотренных уровнях легирования. Повышение давления тем больше, чем выше уровень легирования и чем ниже температура роста.

Рис. 1а показывает равновесные парциальные давления мышьяка над четверной жидкой фазой In-Ga-As-Sn  $P_{\text{As}_2}^{L-\text{Sn}}$  и  $(P_{\text{As}_2}^{L-\text{Sn}})_{str}$ , рассчитанные из уравнений (10) и (11) в зависимости от состава твердой фазы  $x$  для случая, когда изменения, вводимые легированием, наибольшие — при уровне легирования  $5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> и температуре роста 400 °С. Здесь же приведены зависимости от состава  $x$  равновесных давлений мышьяка над тройной жидкой фазой In-Ga-As  $P_{\text{As}_2}^L$  и  $(P_{\text{As}_2}^L)_{str}$ , рассчитанные из уравнений (8) и (9). Видно, что повышение давления мышьяка, вызванное легированием, составляет почти пять порядков величины при малых значениях  $x$  и более чем шесть порядков при больших значениях  $x$  как для ненапряженных, так и для напряженных слоев. При температуре роста 550 °С повышение давления становится меньше и составляет около четырех порядков величины при малых  $x$  и примерно пять порядков при больших  $x$  (рис. 1б).

Для больших концентраций олова в твердой фазе, близких к пределу его растворимости при заданном составе  $x$  ( $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup> при типичных температурах роста), вычисления по уравнениям (10) и (11) дают еще более высокие значения равновесных давлений мышьяка.

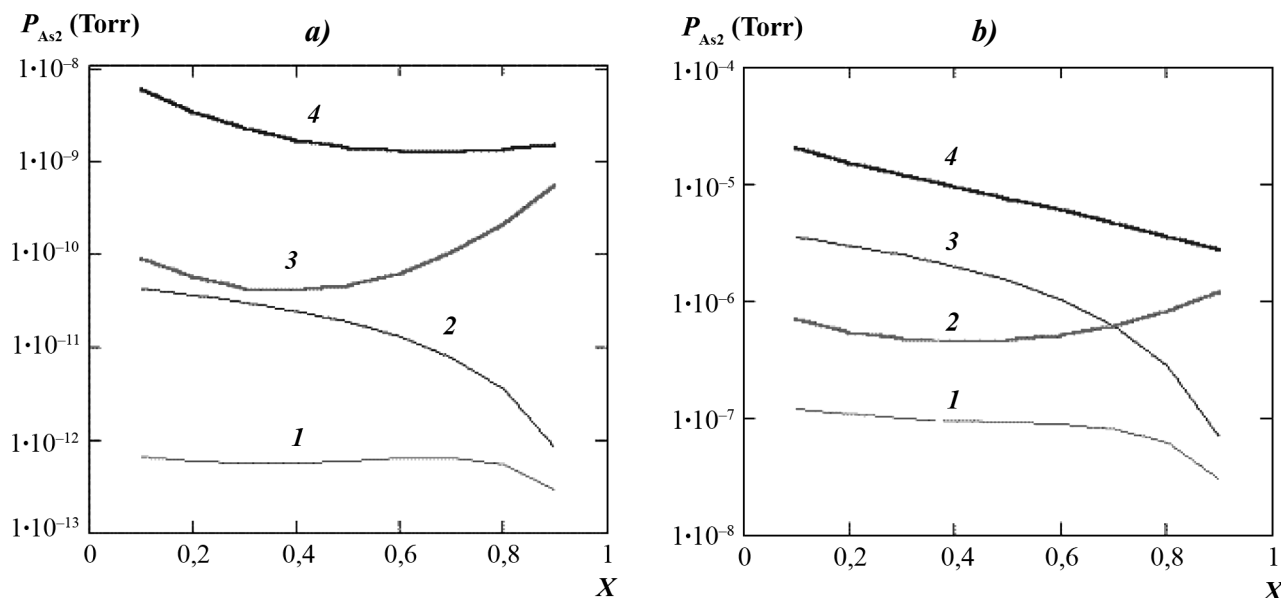
Температура роста 550 °С и уровень легирования  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> приводят к наименьшим изменениям равновесного давления мышьяка в рассмотренной области  $T$  и  $[\text{Sn}^s]$ . Из рис. 2б видно, что повышение давления мышьяка при легировании менее одного порядка в области малых  $x$  и менее двух в области

больших  $x$ . При  $T = 400$  °C повышение давления варьируется от двух до трех порядков величины с возрастанием  $x$  (рис. 2а).

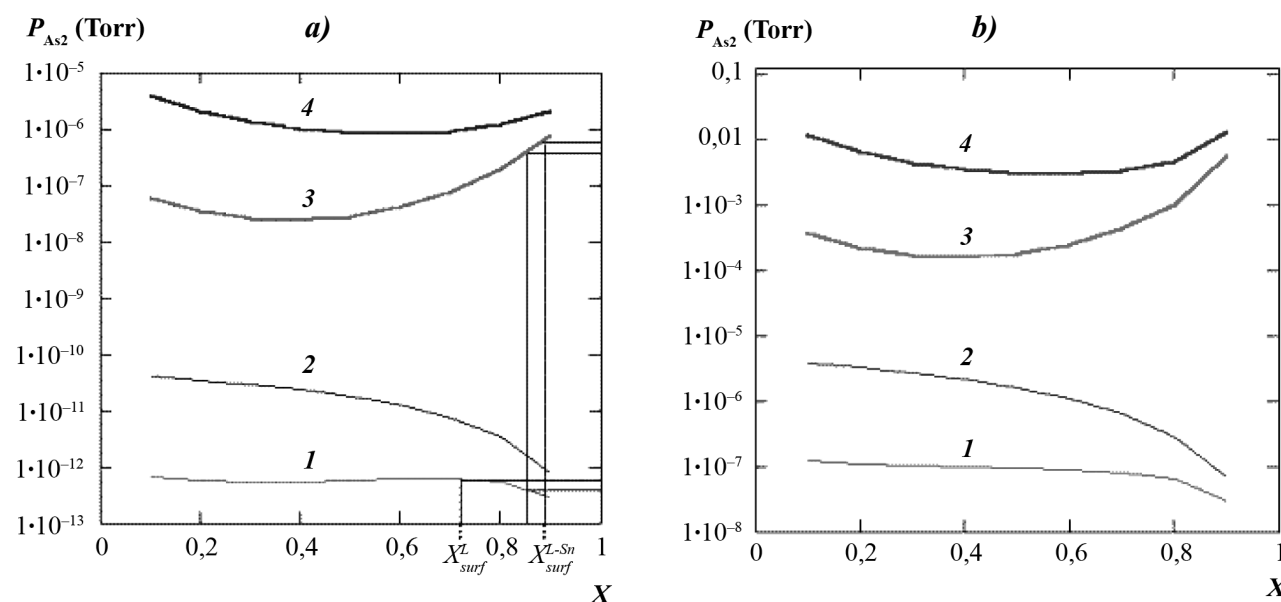
Следует отметить, что существенное влияние на вид зависимости равновесных давлений мышьяка от состава  $x$  для легированных слоев оказывает вклад энергии избыточного электрона донора Sn

в коэффициент активности гипотетического соединения InSn (см. (20) и (24)).

При высокой степени легирования и температуре роста  $T = 550$  °C (рис. 1b) равновесные давления мышьяка для напряженных и отрелаксировавшихся слоев при всех составах  $x$  превышают предельно возможное в МПЭ избыточное давление. В



**Рис. 1.** Равновесное парциальное давление мышьяка над жидкой фазой, находящейся в равновесии с твердым раствором, как функция состава  $x$  для отрелаксировавшихся (1) и напряженных (2) слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$  и для отрелаксировавшихся (3) и напряженных (4) слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}/\text{GaAs}$  при высоком уровне легирования  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ : а — при температуре роста 400 °C, б — при температуре роста 550 °C.



**Рис. 2.** Равновесное парциальное давление мышьяка над жидкой фазой, находящейся в равновесии с твердым раствором, как функция состава  $x$  для отрелаксировавшихся (1) и напряженных (2) слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$  и для отрелаксировавшихся (3) и напряженных (4) слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}/\text{GaAs}$  при низком уровне легирования  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ : а — при температуре роста 400 °C, б — при температуре роста 550 °C.

остальных случаях равновесное давление мышьяка ниже предельно возможного избыточного давления. Для заданного состава  $x$  избыточное давление мышьяка должно превысить его равновесное давление при данной температуре роста, чтобы предотвратить образование жидкой фазы. Однако, в условиях роста система будет проявлять тенденцию достижения состояния с наибольшей скоростью испарения олова, если такое состояние существует [23]. Это означает, что тенденция к сегрегации на поверхности имеет место даже для относительно малых концентраций олова при условии, что эквивалентное давление его потока, поступающего на поверхность, превышает равновесное давление над его расплавом [3]. Таким образом, можно заключить, что поверхностная сегрегация олова произойдет в течение роста при любом значении возможного в МПЭ избыточного давления мышьяка.

Как известно, сегрегация атомов происходит не одновременно по всей поверхности растущего слоя, а связана со статистическими флуктуациями их потоков, поступающих на поверхность. Это приводит к возможности сосуществования на поверхности областей, покрытых жидкой фазой, и свободных от нее. Над областями жидкой фазы равновесное давление индия выше, чем над областями свободной поверхности, что обуславливает различные скорости роста компоненты InAs в этих областях и различный состав твердой фазы  $x$  в соответствии с:

$$V_g \sim (P_{\text{In}}^0 - P_{\text{In}}) \quad (25)$$

и

$$x = P_{\text{Ga}}^0 / \left[ P_{\text{Ga}}^0 + (P_{\text{In}}^0 - P_{\text{In}}) \right]. \quad (26)$$

Уменьшение давления индия над жидкой фазой на порядки величины для легированных оловом слоев уменьшает эти различия и препятствует деградации поверхностной морфологии как напряженных, так и отрелаксировавших слоев. Как следует из выполненных здесь расчетов, понижение равновесного давления индия наибольшее при низкой температуре роста слоев  $T = 400$  °С и высоком уровне легирования.

Другой причиной сосуществования областей жидкой фазы и свободной поверхности являются флуктуации поступающего на поверхность потока мышьяка. Как известно, любые флуктуации потока мышьяка приводят к таким изменениям состава жидкой фазы и состава поверхностного монослоя твердой фазы  $x_{\text{surf}}$  при которых они приходят в

равновесие с избыточным давлением. В том случае, когда избыточное давление мышьяка  $P_{\text{As}_2, \text{exc}} = P_{\text{As}_2}^0 - \left[ P_{\text{Ga}}^0 - (P_{\text{In}}^0 - P_{\text{In}}) \right]$  становится выше, чем равновесное при данном составе твердой фазы  $x$ , наряду с областями жидкой фазы могут существовать области свободной поверхности, где состав поверхностного монослоя определяется уравнением (26), так как  $P_{\text{As}_2, \text{exc}}$  превысило давление, соответствующее In-Ga-As-Sn ликвидусу для данного  $x$ . При этом система будет проявлять тенденцию к увеличению области жидкой фазы [3], однако, пока свободная поверхность и жидкая фаза сосуществуют, понижение давления индия над жидкой фазой, индуцированное легированием, будет способствовать получению лучшей морфологии поверхности.

Поскольку любые флуктуации потока мышьяка, поступающего на поверхность, приводят к образованию поверхностного монослоя с составом  $x_{\text{surf}}$  отличающимся от объемного значения  $x$  существенным является эффект локинга  $x_{\text{surf}}$ . Обусловленный легированием эффект локинга имеет место при тех значениях  $x$ , при которых зависимость равновесного давления мышьяка от состава для легированных слоев сильнее, чем для нелегированных. Пример такого эффекта приведен на рис. 1а для ненапряженных слоев, где  $x_{\text{surf}}^L$  и  $x_{\text{surf}}^{L-\text{Sn}}$  — состав поверхностного монослоя нелегированного и легированного слоев соответственно. Видно, что при одинаковых отклонениях избыточного давления от равновесного  $(x_{\text{surf}}^{L-\text{Sn}} - x) < (x_{\text{surf}}^L - x)$ . Из рис. 1а следует, что для напряженных слоев локинг, вызванный легированием, значителен при малых значениях состава  $x$ . Очевидно, что этот эффект имеет место и при других условиях роста, здесь рассмотренных, при определенных значениях состава растущего слоя (рис. 1б, рис. 2). Эффект локинга чрезвычайно важен поскольку позволяет снизить требования к стабильности потока мышьяка, поступающего на поверхность растущего слоя.

Сильная зависимость концентрации индия в жидкой фазе от уровня легирования вызывает сильную зависимость от уровня легирования равновесных давлений мышьяка  $P_{\text{As}_2}^{L-\text{Sn}}$  и  $P_{\text{As}_2, \text{str}}^{L-\text{Sn}}$ . Это обеспечивает низкие вариации концентрации олова в поверхностном монослое при отклонении избыточного давления мышьяка от равновесного. При одинаковых отклонениях избыточного давления вариации концентрации олова наименьшие при низкой температуре роста  $T = 400$  °С. Этот эффект

тоже позволяет снизить требования к стабильности потока мышьяка на поверхность растущего слоя.

Таким образом, результаты выполненного анализа показывают, что легирование оловом в условиях поверхностной сегрегации индия способствует получению совершенной морфологии поверхности  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}/\text{GaAs}$  слоев, как напряженных так и отрелаксировавших. Лучшая морфология поверхности слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}/\text{GaAs}$  достигается при низких температурах роста и высоких уровнях легирования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой работе построена термодинамическая модель молекулярно-пучковой эпитаксии ненапряженных и напряженных слоев четверных твердых растворов: III-III'-V соединение плюс легирующая примесь. В рамках этой модели проведен анализ поверхностных фазовых равновесий при росте гетероэпитаксиальных слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}/\text{GaAs}$ . Показано, что легирование оловом существенно меняет ситуацию на поверхности слоя, повышая на порядки величины равновесные давления мышьяка над жидкой фазой сегрегированных на поверхности растущего слоя атомов. Значительное понижение равновесного давления индия над жидкой фазой, индуцированное легированием оловом, приводит к улучшению морфологии поверхности эпитаксиального слоя. Установлены эффекты локкинга состава поверхностного монослоя в легированных слоях, которые позволяют снизить контроль стабильности потока мышьяка, поступающего на подложку. Установлено, что лучшая морфология поверхности слоев  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}:\text{Sn}/\text{GaAs}$  может быть получена при низких температурах роста. Таким образом, выполненный термодинамический анализ позволяет оптимизировать условия эпитаксии в целях получения атомно-гладких интерфейсов и высокого оптического качества рабочих слоев длинноволновых излучателей на основе рассмотренных метаморфных структур при использовании олова как сурфактанта. В то же время, он составит базис для последующего анализа молекулярно-пучковой эпитаксии нелегированных и Sn-легированных слоев четверного соединения

$\text{InGaAsN}$ , которые могут быть использованы либо как активная область лазеров с квантовыми ямами, обеспечивая значительное увеличение длины волны эмиссии, либо как заращающий слой в структурах с  $\text{InAs-GaAs}$  квантовыми точками.

Работа выполнена при поддержке Гранта Ведущие научные школы SSc — 5920.2006.2.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ledentsov N.N.* Growth Processes and Surface Phase Equilibria in Molecular Beam Epitaxy. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
2. *И.С. Копьв, Н.Н. Леденцов.* ФТП. 22. 1729. 1988.
3. *S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, and N.N. Ledentsov.* J. Cryst. Growth. 104. 345. 1990.
4. *S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, and N.N. Ledentsov.* J. Cryst. Growth. 111. 151. 1991.
5. *S.V. Ivanov, P.D. Altukhov, T.S. Argunova, A.A. Bakun et al.* Semicond. Sci. Technol. 7. 347. 1993.
6. *S.V. Ivanov, A.A. Boudza, R.N. Kutt, N.N. Ledentsov et al.,* J. Cryst. Growth. 156. 191. 1995.
7. *Chikalova-Luzina O.P., Ledentsov N.N.* e-J. Surf. Sci. Nanotech. 4. 51. 2006.
8. *G.B. Stringfellow.* J. Cryst. Growth. 27. 21. 1974.
9. *Van Vechten J.A.* Phys. Rev. B. 77. 1479. 1973.
10. *G.B. Stringfellow.* J. Phys. Chem. Solids. 35. 775 1974.
11. *M.B. Panish, and M. Ilegens.* in: H. Reiss and J. McCaldin (eds) Progress in Solid State Chemistry, Vol. 7 Pergamon, Oxford. P. 39. 1972.
12. *F. Turco, J.C. Guillaume, and J. Massies.* J. Cryst. Growth. 88. 282. 1988.
13. *M. Tmar, A. Gabriel, C. Chatillon, and I. Ansara.* J. Cryst. Growth. 69. 421. 1984.
14. *G.B. Stringfellow.* J. Phys. Chem. Solids. 30. 1779. 1969.
15. *A.S. Jordan.* J. Electrochem. Soc. 119. 124. 1972.
16. *M.B. Panish.* J. Appl. Phys. 44. 2659. 1973.
17. *A.G. Thompson.* Canadian Journal of Physics. 45. 225. 1967.
18. *Strel'chenko S.S., Lebedev V.V.* A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> Compounds (in Russian). Metallurgia, Moscow, 1984. P. 60.
19. *B.L. Hakkı, A. Jayaraman, and C.K. Kim.* J. Appl. Phys. 41. 5291. 1970.
20. *J. Honstra and Bartels.* J. Cryst. Growth. 44. 513. 1978.
21. *Kroger F.A.* The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland, Amsterdam; Wiley, New York. 1964.

## СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ МЕТИЛЕНА ГОЛУБОГО НА Fe(III) БЕНТОНИТЕ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2007 А. И. Ягубов

Институт химических проблем Национальной академии наук Азербайджана

Поступила в редакцию 12.10.06

Исследована адсорбция метилена голубого (МГ) из модельных сточных вод в динамических условиях на термообработанном Fe(III) бентоните, изучены кинетические закономерности процесса сорбции МГ. На основе экспериментальных данных проведено математическое моделирование процесса и установлено, что с изменением концентрации МГ в растворе кинетический и диффузионный коэффициенты меняются. Процесс лимитируется внутренним массопереносом. Расчетные и экспериментальные значения концентраций адсорбата и адсорбтива удовлетворительно согласуются.

### ВВЕДЕНИЕ

Природные глинистые материалы успешно используются в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от катионоактивных красителей. Одним из преимуществ глинистых минералов является то, что их структура позволяет провести целенаправленное модифицирование с целью регулирования поверхностных свойств и адсорбционных характеристик. С практической точки зрения среди глинистых минералов особое место занимает бентонит. Одной из областей использования бентонита является очистка сточных вод от химических загрязнений, где он применяется в качестве адсорбента [1].

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбции МГ из модельных сточных вод в динамических условиях на термообработанном Fe(III) бентоните, изучению кинетических зависимостей, проведению теоретических расчетов некоторых характеристик процесса адсорбции МГ с использованием экспериментальных данных.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный бентонит и его Fe(III) катионзамещенная форма были подвергнуты после формования термической активации при температуре 400 °С в течение 6 часов [2].

Исследована зависимость адсорбции МГ из модельных сточных вод с концентрацией 500 мг/л от размера гранул модифицированного бентонита. Изучено влияние высоты слоя адсорбента с размером гранул 0,2—0,4 мм на величину адсорбции МГ

из модельных сточных вод. Определено влияние концентрации МГ на кинетический и диффузионный коэффициенты.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты исследований, проведенных при высоте слоя Fe(III) бентонита, равной 100, 200 и 300 мм, представлены на рис. 1.

Из рис. 1. видно, что при высоте слоя адсорбента, равной 250 мм, наблюдается относительно большая адсорбция МГ.

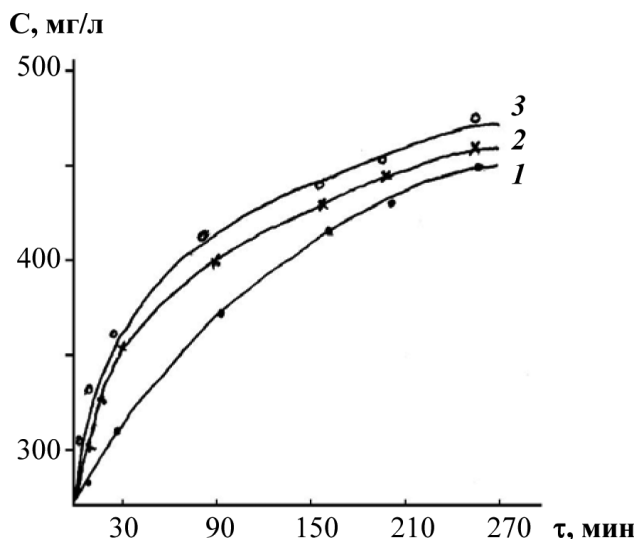


Рис. 1. Выходные кривые адсорбции МГ при различной высоте слоя ( $L$ ) в колонках: 1 — 0,1; 2 — 0,25; 3 — 0,3 м;  $\tau$  — время (мин);  $C$  — содержание МГ в растворе на выходе из колонки (мг/л).

На величину адсорбции МГ влияет также его концентрация в растворе. Так, при пропускании растворов с различным содержанием метилена голубого (от 50 до 500 мг/л) через слой модифицированного бентонита наиболее высокие значения адсорбции наблюдаются при сорбции из растворов с концентрацией МГ 200—250 мг/л. Исходя из найденных оптимальных условий адсорбции МГ (диаметр колонки  $d_{\text{колон}} = 0,005$  м, размер гранул сорбента  $d_{\text{сорб}} = 0,2—0,4$  мм, линейная скорость пропускания раствора через слой сорбента  $V = 0,00085$  м/с, раствор с начальной концентрацией МГ  $C_0 = 500$  мг/л), при которых наблюдается наибольшее поглощение, получены кинетические и выходные данные процесса при высоте слоя Fe(III) бентонита  $L = 0,10; 0,25$  и  $0,30$  м.

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что адсорбционное равновесие достигается в течение 3-х часов.

Выходные кривые адсорбции МГ из раствора при пропускании его через слой сорбента высотой  $L = 0,25$  м представлены на рис. 2.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сочетание экспериментальных исследований с теоретическими позволяет определить какая стадия процесса сорбции является лимитирующей — переход МГ из раствора в твердую фазу или же перемещение его в порах твердой фазы. Поэтому для расширения информации о процессе сорбции МГ из растворов на Fe(III) бентоните проведено математическое моделирование этого процесса с

Таблица 1

Адсорбция МГ на Fe(III) бентоните при различных  $L$

$t \cdot 10^{-2}, \text{ с}$	$a^0 \cdot 10^{-3}, \text{ кг/кг}$	$c^0 \cdot 10^{-3}, \text{ кг/кг}$	$\Gamma$	$P_1$	$P_2$
$L = 0,10 \text{ м}$					
3	0,10	100,0	4,379	$-0,13 \cdot 10^{-6}$	$-0,51 \cdot 10^{-5}$
18	0,55	352,5	2,979	$0,58 \cdot 10^{-6}$	$0,16 \cdot 10^{-5}$
54	1,78	412,5	2,979	0,16	-0,20
90	3,12	462,5	2,109	-0,036	0,33
114	3,30	489,5	2,109	-0,038	0,35
144	3,33	494,5	2,109	-0,022	0,022
198	3,50	500,0		$0,37 \cdot 10^{-3}$	$-0,36 \cdot 10^{-3}$
$L = 0,25 \text{ м}$					
3	0,10	100,0	4,379	0,90	0,00
18	0,55	352,5	2,979	$0,47 \cdot 10^{-6}$	$0,2310^{-5}$
54	1,78	412,5	2,109	0,22	-0,19
90	3,12	462,5	2,109	0,048	0,044
114	3,30	489,5	2,109	-0,067	0,059
144	3,33	494,5	2,109	-0,036	0,035
198	3,50	500,0	2,109	$0,28 \cdot 10^{-3}$	$-0,28 \cdot 10^{-3}$
$L = 0,30 \text{ м}$					
3	0,10	100,0	4,379	0,90	0,43
18	0,55	352,5	2,979	$0,83 \cdot 10^{-7}$	$0,24 \cdot 10^{-6}$
54	1,78	412,5	2,979	$-0,36 \cdot 10^{-6}$	$-0,32 \cdot 10^{-6}$
90	3,12	462,5	2,109	-0,051	0,046
114	3,30	489,5	2,109	-0,043	0,040
144	3,33	494,5	2,109	-0,024	0,023
198	3,50	500,0	2,109	$0,10 \cdot 10^{-3}$	$-0,10 \cdot 10^{-3}$

использованием имеющихся экспериментальных данных.

Математическая модель неравновесной динамики сорбции МГ в неподвижном слое адсорбента Fe(III) бентонита включает в себя уравнения [3]:

кинетики адсорбции

$$\frac{1-m'}{m'} \frac{\partial a}{\partial t} = \beta_0 \left( c - \frac{a}{\Gamma} \right), \quad \frac{1-m'}{m'} = m, \quad (1)$$

баланса МГ

$$\frac{1-m'}{m'} \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = D_M \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (2)$$

также начальные и граничные условия

$$\begin{cases} c(0,t) = c_0 & c(\infty,t) = 0 \\ c(x,0) = 0 & a(x,0) = 0 \end{cases}, \quad (3)$$

где  $a$  и  $c$  — концентрации адсорбата и адсорбтива,  $\beta_0$  — общий кинетический коэффициент,  $m'$  — пористость слоя Fe(III) бентонита,  $\Gamma$  — коэффициент Генри,  $D_3$  — эффективный коэффициент диффузии,  $C_0$  — начальная концентрация МГ в растворе,  $x$  и  $t$  — координаты по слою Fe(III) бентонита и времени.

Решим систему уравнений (1)–(3), применяя преобразование Лапласа-Карсона, изображение которой получается в виде:

$$\frac{c_s}{c_0} = \exp \left\{ -x \left[ \left( \frac{V}{2D_3} \right)^2 + \left( \frac{ms\beta_0}{ms + \frac{\beta_0}{\Gamma}} + s \right) \frac{1}{D_3} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \times \exp \left( \frac{V}{2D_3} x \right), \quad (4)$$

$$\frac{a_s}{c_0} = \frac{\beta_0}{s + \frac{\beta_0}{\Gamma}} \exp \left\{ -x \left[ \left( \frac{V}{2D_3} \right)^2 + \left( \frac{ms\beta_0}{ms + \frac{\beta_0}{\Gamma}} + s \right) \frac{1}{D_3} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \times \exp \left( \frac{V}{2D_3} x \right), \quad (5)$$

где  $a_s$  и  $c_s$  — изображения функции  $a$  и  $c$ ,  $s$  — параметр преобразования.

Перейдем от изображений (4) и (5) к их оригиналу, используя метод Папулиуса [3, 4]. Обозначим правые части (4) и (5) функциями соответственно

$$\begin{aligned} & \Phi_1(x, \beta_0, V, D_3, \Gamma, m, s) \\ & \text{и } \Phi_2(x, \beta_0, V, D_3, \Gamma, m, s), \end{aligned} \quad (6)$$

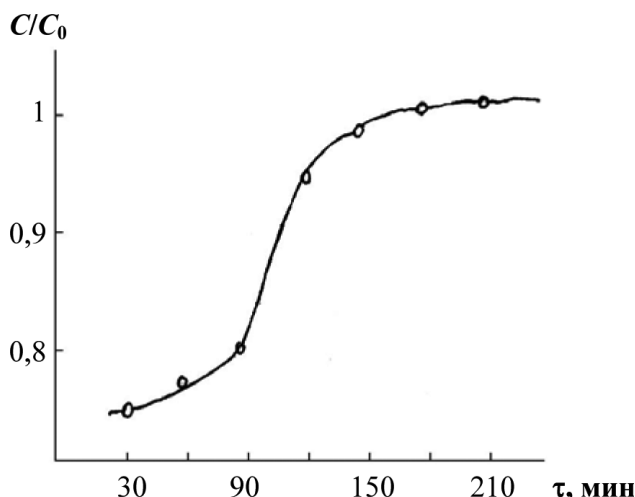


Рис. 2. Выходная кривая адсорбции МГ при различной высоте слоя сорбента  $L = 0,25$  м;  $C/C_0$  — выходная относительная концентрация.

тогда по методу Папулиуса получим:

$$\begin{aligned} \frac{c}{c_0} = & 0,9 [(-\Phi_1(x, \beta_0, V, D_3, \Gamma, m, s_1) + \\ & + \frac{16}{3} \Phi_1(x, \beta_0, V, D_3, \Gamma, m, s_2) - \\ & - \frac{16}{5} \Phi_1(x, \beta_0, V, D_3, \Gamma, m, s_3)], \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{a_s}{c_0} = & 0,9 [(-\Phi_2(x, \beta_0, V, D_3, \Gamma, m, s_1) + \\ & + \frac{16}{3} \Phi_2(x, \beta_0, V, D_3, \Gamma, m, s_2) - \\ & - \frac{16}{5} \Phi_2(x, \beta_0, V, D_3, \Gamma, m, s_3)], \end{aligned} \quad (8)$$

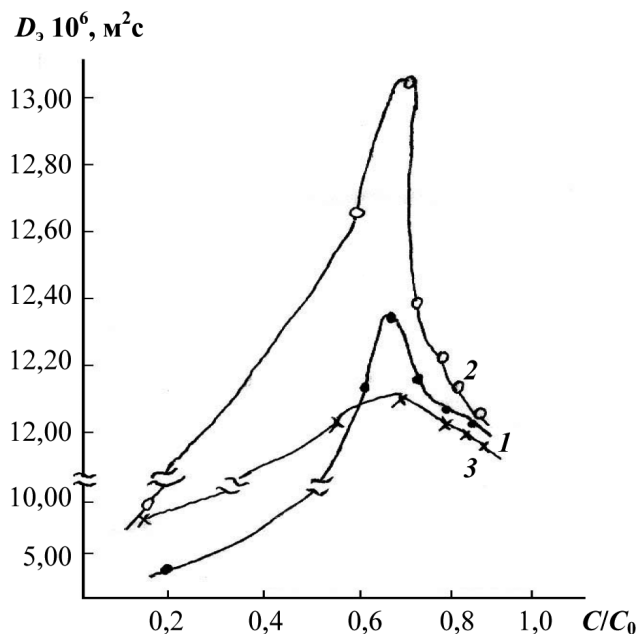
$$\text{где } s_1 = \frac{1}{2,93t}, \quad s_2 = \frac{2}{2,93t}, \quad s_3 = \frac{3}{2,93t}.$$

Методом вращающихся координат Розенброка (ВКР) провели численный эксперимент на ЭВМ с целью определения  $\beta_0$  и  $D_3$ , используя (7) и (8). При поиске  $\beta_0$  и  $D_3$  использованы данные проведенных экспериментов и тем самым проверена активность экспериментальных и расчетных данных.

Поиск коэффициентов  $\beta_0$  и  $D_3$  ведется минимизацией без ограничения функции:

$$F = \left( \frac{c^3}{c_0} - \frac{c^p}{c_0} \right)^2 + \left( \frac{a^3}{c_0} - \frac{a^p}{c_0} \right)^2, \quad (9)$$

где  $c^3 = c$  и  $a^3 = a$  — экспериментальные значения адсорбтива и адсорбата,  $c^p$  и  $a^p$  — соответствующие



**Рис. 3.** Эффективный коэффициент диффузии  $D_3$  при различных высотах слоя сорбента  $L$ : 1 — 0,1; 2 — 0,25; 3 — 0,3 м;  $C/C_0$  — выходная относительная концентрация.

расчетные значения  $c$  и  $a$ , вычисляемые с помощью правых частей функций (7) и (8). Параметры  $V$ ,  $s$ ,  $m$ ,  $\Gamma$  получены экспериментально. В расчетах аргумент  $x$  равен  $L$ .

Для проведения расчета изотерма адсорбции МГ на Fe(III) бентоните [3] аппроксимируется прямыми из  $n$  отрезков, на каждом из которых определяется изотерма  $\Gamma = \frac{\Delta a}{\Delta c}$ . Соответственно значениям  $\Delta a$  изотермы на участки разбиваются кинетические и выходные кривые [3] данного процесса. На каждом участке  $\beta_0$  и  $D_3$  ведутся для каждой узловой точки кривых. Для всех опытов и расчетов начальная концентрация МГ взята равной  $0,5 \text{ кг/м}^3$ , а пористость слоя  $0,5$ .

Специальные эксперименты, поставленные на ЭВМ показали, что функции  $\frac{c}{c_0}$  и  $\frac{a}{c_s}$  мало чувствительны к кинетическому коэффициенту  $\beta_0$ . Увеличение численного значения  $\beta_0$  или уменьшение его на два порядка не меняет погрешности, которая вычисляется по формулам:

$$P_1 = \frac{c^3 - c^p}{c^3}, P_2 = \frac{a^3 - a^p}{a^3} \quad (10)$$

Исходя из этого, можно сделать вывод, что достаточно определить значение  $\beta_0$  на одном отрез-

ке, и это значение удовлетворяет (7) и (8) во всех точках.  $\beta_0$  также можно определить другим вариантом, при этом одновременно определяются для каждого отрезка  $\beta_0$  и  $D_3$ . После того рассчитывается среднее значение  $\beta_0$ , которое удовлетворяет (7) и (8) на всех отрезках кривых. Для всех трех вариантов высот слоя определено среднее значение кинетического коэффициента  $\bar{\beta}_0 = 0,0047 \text{ с}^{-1}$ . Данные, полученные с помощью математического моделирования (табл. 1) удовлетворительно совпадают с экспериментальными.

Кривые зависимости (рис. 3)  $D_3$  от  $\frac{c}{c_0}$  показывают, что до значения относительной концентрации  $\frac{c}{c_0} = 0,85$  процесс сорбции идет с повышенной скоростью, а дальше уменьшается. Установлено, что нельзя считать  $D_3$  постоянным, как обычно принято в литературе [4].

Общий кинетический коэффициент  $\beta_0$  связан с кинетическими коэффициентами в растворе  $\beta(1)$  и твердой фазе ( $\beta_2$ ), а также с  $D_3$  и  $V$  уравнением [5]

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{D_3}{V^2}, \quad (11)$$

где  $\frac{1}{\beta_0}$  — общее сопротивление массопереносу,

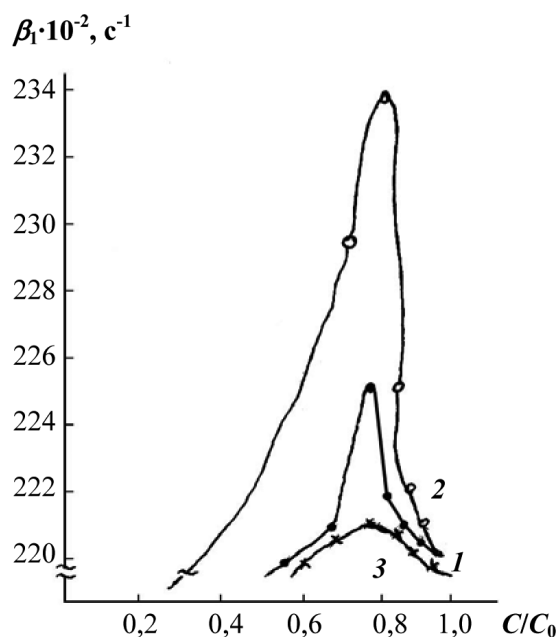
$\frac{1}{\beta_1}$ ,  $\frac{1}{\beta_2}$ ,  $\frac{D_3}{V^2}$  — сопротивление массопереносу соответственно в растворе, твердой фазе и в результате продольного перемешивания.

Из критериального уравнения для внешнего массообмена определяется  $Nu = \beta_1 \frac{a^2}{D_3}$ . Для бесконечного цилиндра [6] при  $5 < Re < 180$   $Nu = 0,81Re^{0,4}$ , а при  $80 < Re < 5000$   $Nu = 0,695Re^{0,46}$ , где  $Re = \frac{Vd}{\nu}$  — критерий Рейнольдса,  $d$  — диаметр зерна Fe(III) бентонита,  $\nu$  — кинематическая вязкость адсорбтива. В наших экспериментах  $Re = 2,3873$ ;  $Nu = 1,127$ . при этих значениях  $Re$  и  $Nu$   $\beta_1 = Nu \frac{D_3}{d^2}$  (рис. 4).

В (11) неизвестным остается только коэффициент внутренней кинетики  $\beta_2$ , который однозначно определяется по формуле (11), представленной в виде

$$\beta_2 = \frac{1}{\frac{1}{\beta_0} - \frac{1}{\beta_1} - \frac{D_3}{V^2}}$$





**Рис. 4.** Внешний кинетический коэффициент  $\beta_1$  при различных высотах слоя сорбента  $L$ : 1 — 0,1; 2 — 0,25; 3 — 0,3 м;  $C/C_0$  — выходная относительная концентрация.

Численное значение  $\beta_2$  для всех вариантов постоянно и равно  $0,00504 \text{ с}^{-1}$ .

### ВЫВОДЫ

В результате экспериментальных и теоретических исследований адсорбции МГ на Fe(III) бентоните установлено, что кинетический коэффициент и коэффициент диффузии продольного перемеши-

вания меняются с изменением концентрации МГ в растворе, а значения общего и внутреннего коэффициентов кинетики постоянные. Выявлено, что поскольку сопротивление массопереносу в растворе на два порядка меньше, чем в твердой фазе, процесс лимитируется внутренним массопереносом. Удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными концентрациями адсорбата и адсорбтива дает основание заключить, что при моделировании аналогичных процессов можно использовать разработанную в представленной работе методику.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ширалиева Э.М.* Получение модифицированных форм бентонита и каолинита, исследование их физико-химических свойств и использование их в очистке сточных вод от вредных загрязнений. Дис. канд. хим. наук. Баку, 2005. 176 с.
2. *Ягубов А.И.* Исследование динамики сорбции метилена голубого на термообработанном бентоните // Журн. конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 1. С. 77—80.
3. *Гейдар-заде Г.М., Ибрагимов Ч.Ш., Ягубов А.И., Кулиев А.А.* Адсорбция фенола из растворов на модифицированном клиноптилолите // Азерб. хим. журн. 2001. № 2. С. 123—129.
4. *Дер Г.* Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. М.: Физматгиз, 1958. 240 с.
5. *Тодес О.М., Биксон Я.М.* К вопросу о динамике сорбции на реальном зернистом адсорбенте // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. № 5. С. 727—730.
6. *Сертинова Е.Н.* Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа, 1968. 414 с.