

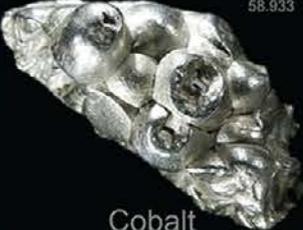
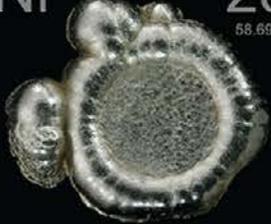
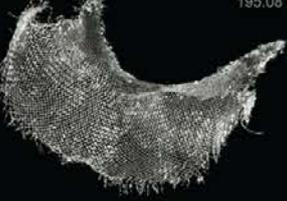
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том
Vol. 24, № 2
2022

<p>Co 27 58.933</p>  <p>Cobalt</p>	<p>Ni 28 58.693</p>  <p>Nickel</p>	<p>Cu 29 63.546</p>  <p>Copper</p>
<p>Rh 45 102.91</p>  <p>Rhodium</p>	<p>Pd 46 106.42</p>  <p>Palladium</p>	<p>Ag 47 107.87</p>  <p>Silver</p>
<p>Ir 77 192.22</p>  <p>Iridium</p>	<p>Pt 78 195.08</p>  <p>Platinum</p>	<p>Au 79 196.97</p>  <p>Gold</p>

Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 24, № 2, 2022

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf>

«Конденсированные среды и межфазные границы» публикует научные статьи на русском и английском языках по актуальным проблемам конденсированного состояния и физико-химическим процессам на границах раздела фаз и в их объеме.

Миссия журнала – обеспечить открытый доступ к результатам оригинальных научно-исследовательских (теоретических и экспериментальных) работ на стыке современных областей химии и физики конденсированного состояния, материаловедения и наноиндустрии, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии, а также содействовать обмену актуальной научной информацией по следующим **разделам**: атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ; фазовые равновесия и процессы дефектообразования; структура и физико-химические свойства межфазных границ; лазерная термохимия и фотостимулированные процессы на поверхности твердых тел; физико-химия тонких пленок и гетероструктур; кинетика и механизм формирования тонкопленочных структур; электрохимические процессы на межфазных границах; химия поверхностных явлений на сорбентах; приборы и новые методы исследований.

Журнал принимает к публикации: обзоры, оригинальные статьи, краткие сообщения от ведущих ученых России, зарубежных исследователей, преподавателей, аспирантов, студентов.

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-78771 от 20.07.2020 г.

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным специальностям: 1.4.1. – Неорганическая химия (Химические, Физико-математические отрасли науки); 1.4.4. – Физическая химия (Химические, Физико-математические, Технические отрасли науки); 1.4.6. – Электрохимия (Химические, Физико-математические, Технические отрасли науки); 1.4.15. – Химия твердого тела (Химические, Технические, Физико-математические отрасли науки); 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (Физико-математические, Технические отрасли науки).

Индексируется и архивируется в: РИНЦ, RSCI, Scopus, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

Адрес Редакции и Издателя:
394018 Воронеж, Университетская пл. 1
Тел.: +7 (432) 2208445
<https://journals.vsu.ru/kcmf>
E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 24.06.2022

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 17,7
Тираж 50 экз. Заказ 331

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии Издательского дома ВГУ
394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная

Подписной индекс в каталоге «Почта России» ПН134

При перепечатке ссылка на «Конденсированные среды и межфазные границы» обязательна

Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons "Attribution" («Атрибуция») 4.0 Всемирная



© Воронежский государственный университет, 2022

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Семенов Виктор Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

Эвелина Павловна Домашевская, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Полина Волович, д-р наук, профессор, Научно-исследовательский институт химии (Париж, Франция)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Николай Николаевич Афонин, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Воронежский государственный педагогический университет, (Воронеж, Российская Федерация)

Вера Ивановна Васильева, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Александр Викторович Введенский, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Владимирович Гусаров, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

Владимир Ефимович Гутерман, д-р хим. наук, профессор, Южный Федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Борис Михайлович Даринский, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Павлович Зломанов, д-р хим. наук, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Валентин Михайлович Иевлев, д-р физ.-мат. наук, академик РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Александр Дмитриевич Изотов, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

Олег Александрович Козадеров, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Игоревич Маршаков, д-р хим. наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (Москва, Российская Федерация)

Ирина Яковлевна Митрова, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Васильевич Никоненко, д-р хим. наук, профессор, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация)

Олег Владимирович Овчинников, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Сергей Николаевич Салтыков, д-р хим. наук, доцент, Новолипецкий металлургический комбинат (Липецк, Российская Федерация)

Владимир Федорович Селеменев, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Андреевич Терехов, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Евгений Анатольевич Тутов, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Павел Павлович Федоров, д-р хим. наук, профессор, Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация)

Виталий Александрович Хоник, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Алексеевич Шапошник, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Борисович Ярославцев, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

Бабанлы Магомед Баба, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан)

Тициато Беллеце, д-р наук, Политехнический университет (Анкона, Италия)

Рахул Марути Мане, д-р наук, Университет Шиваджи (Колхапур, Индия)

Нгуен Ань Тьен, канд. хим. наук, доцент, Педагогический университет (Хошимин, Вьетнам)

Владимир Васильевич Паньков, д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь)

Фриц Шольц, д-р наук, профессор, Институт биохимии университета Грейсвальд (Грейсвальд, Германия)

Матиас Виккледер, д-р наук, профессор, Кёльнский университет, Институт неорганической химии (Кёльн, Германия)

Владимир Сиваков, д-р наук, Институт фотонных технологий им. Лейбница, (Йена, Германия)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

Вера Алексеевна Логачева, канд. хим. наук, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОР

Белов Д. В., Беляев С. Н.

Об определяющей роли биологических факторов в коррозии сплава Д16Т

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Абдуллаева Ш. С., Бахтиярлы И. Б.,

Курбанова Р. Дж., Мухтарова З. М.

Квазибинарный разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$

Байрамова У. Р., Поладова А. Н.,

Машадиева Л. Ф., Бабанлы М. Б.

Калориметрическое определение фазовых переходов соединений Ag_8BX_6 (В = Ge, Sn; X = S, Se)

Дейнека В. И., Саласина Я. Ю., Дейнека Л. А.

Сорбция 3-глюкозидов шести основных природных антоцианидов на анатазе

Заболотных С. А., Соловьев А. Д., Софронов А. С., Щербань М. Г.

Поверхностно-активные и химические свойства композиций алкилбензолсульфо-кислота – азотная кислота – вода

Зломанов В. П., Казин П. Е., Яценко А. В.

Вещество и его превращения: основные понятия

Касач А. А., Харитонов Д. С., Жарский И. М., Курило И. И.

Электрокристаллизация композиционных покрытий Cu-Sn-TiO_2 в сернокислых электролитах

Маманд Д. М., Расул Х. Х., Омер П. Х., Квадр Х. М.

Теоретическое и экспериментальное исследование антрадифитофена в различных растворах

Иман А. Махди, Эль Шейх С. М., Хосни А. Омар, Середин П. В., Манал А. Махди

Получение и исследования нанокмполитов Ge-Ni-Te

Тянь Дай Нгуен, Ким Д. О., Ли С. Д.

Выращивание соединения InGaAsSb/GaSb для инфракрасных оптоэлектронных приборов

Пантелеева В. В., Симонов Г. А., Шеин А. Б., Милосердов П. А., Горшков В. А.

Кинетика катодного выделения водорода на сплавах системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в щелочном электролите

Паринова Е. В., Антипов С. С., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Коюда Д. А., Требунских С. Ю., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Синельников А. А., Артюхов В. Г., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Турищев С. Ю.

Исследования био- наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps методами ПЭМ и РФЭС

Сунцов Ю. К., Харченко Г. Ю., Сунцова Н. С.

Фазовые равновесия жидкость-пар трёхкомпонентных систем, образованных *n*-пропанолом, *n*-бутанолом и *n*-алкилэтноатами РФЭС

Аннотации на английском языке

155

227

182

243

187

250

196

256

204

211

265

220

273

279



Обзор

Обзорная статья

УДК 620.1: 620.193.8

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256>**Об определяющей роли биологических факторов в коррозии сплава Д16Т. Обзор**Д. В. Белов[✉], С. Н. Беляев*Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук, ул. Ульянова, 46, БОКС-120, Нижний Новгород 603950, Российская Федерация***Аннотация**

Изучена биокоррозия дюралюминия марки Д16Т и предложен механизм, согласно которому инициаторами начальных коррозионных повреждений являются активные формы кислорода (АФК), продуцируемые микромицетами. Сделано предположение об участии в микологической коррозии сплава Д16Т пероксида водорода, образующегося как в процессе жизнедеятельности микромицетов, так и при активации кислорода нульвалентным алюминием (ZVAI). Предложены механизмы межкристаллитной, питтинговой и язвенной коррозии дюралюминия в условиях воздействия микроскопических грибов. Цель статьи - Определение основного биологического фактора, инициирующего биокоррозию сплава Д16Т; оценка биологического воздействия ассоциации микроскопических грибов на сплав с целью разработки научно обоснованных и эффективных методов защиты алюминия и его сплавов от биокоррозии микромицетами.

Объектом исследования был выбран сплав алюминия Д16Т в соответствии с ГОСТ 4784-2019 после закалки и естественного старения, широко применяющийся для изготовления силовых элементов конструкций и оборудования топливных систем самолетов, кузовов автомобилей, деталей различных машин и агрегатов, работающих при низких температурах, в пищевой и фармацевтической промышленности. С помощью сканирующего электронного микроскопа изучены стадии иницирования и развития биокоррозии сплава Д16Т в условиях воздействия консорциума плесневых грибов. Изучен фазовый состав продуктов коррозии Д16Т.

В процессе жизнедеятельности микроскопических грибов образуются активные формы кислорода, инициирующие биокоррозию сплава Д16Т. Начальная стадия биокоррозии обусловлена гидролизом защитной пассивной пленки алюминия. На стадии интенсивной биокоррозии образуются кислородсодержащие соединения алюминия в виде водонасыщенного геля. Далее происходит наработка этого продукта коррозии и уменьшение его водопроницаемости. Гель подвергается «старению» и превращается в кристаллические продукты. Конидии и гифы микроскопических грибов адгезируются, механически закрепляются на поверхности металла и проникают в поверхностные слои и вглубь металла, вызывая его коррозионные разрушения в виде питтингов, язв и каверн. Не исключено, что иницирование биокоррозии металлов является следствием гиперпродукции клетками микромицетов активных форм кислорода в результате окислительного стресса. Это может являться их защитной стратегией, направленной на разрушение ксенобиотического материала.

Развитие межкристаллитной и точечной (питтинговой) коррозии сплава Д16Т под действием микромицетов происходит в местах контакта с экссудатом, который за счет протекания каскада реакций с участием АФК локально обогащается гидроксид-ионами. Зарождение и развитие питтинга на поверхности дюралюминия протекает в дефектах пассивной оксидной пленки вследствие вытеснения кислородсодержащих поверхностных соединений алюминия и их взаимодействия с коррозионно-активными анионами OH^- и АФК. Пероксид водорода, как промежуточный продукт метаболизма микромицетов, на поверхности сплава Д16Т может участвовать в фентоновском процессе или гетерогенно разлагаться, также провоцируя развитие биокоррозии алюминия.

Ключевые слова: биокоррозия, микологическая коррозия, дюралюминий, Д16Т, нульвалентный алюминий, ZVAI, микромицеты, микроскопические грибы, активные формы кислорода, АФК, супероксидный анион-радикал, пероксид водорода, межкристаллитная коррозия, питтинговая коррозия

✉ Белов Денис Владимирович, e-mail: belov.denbel2013@yandex.ru

© Белов Д. В., Беляев С. Н., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Благодарности: Авторы выражают благодарность Геворгяну Г. А. и Максимову М. В. за помощь в выполнении макро- и микроструктурного анализа и исследований на электронном микроскопе (АО «Центральный научно-исследовательский институт «Буревестник», Нижний Новгород, 603950, Сормовское шоссе, 1а).

Для цитирования: Белов Д. В., Беляев С. Н. Об определяющей роли биологических факторов в коррозии сплава Д16Т. *Конденсированные среды и межфазные границы*. Конденсированные среды и межфазные границы. 2022;24(2): 155–181. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256>

For citation: Belov D. V., Belyaev S. N. The decisive role of biological factors in the corrosion of the D16T alloy. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 155–181. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256>

1. Введение

Наиболее активными биологическими агентами, повсеместно распространёнными в почве, воде и воздухе, являются плесневые или микроскопические грибы (микробиоты). Зачастую они преобладают над другими микроорганизмами и имеют наибольший потенциал воздействия практически на все объекты инфраструктуры, производственной и хозяйственной деятельности человека. Микробиоты являются активными агентами, инициирующими микробиологическую коррозию большинства металлов и сплавов. Видовое многообразие микроскопических грибов, их высокая приспособляемость к условиям обитания, мощный ферментативный аппарат приводят к существенным объемам повреждаемых ими металлических материалов. Микробиологической коррозией (биокоррозией) металлов называют разрушения, вызванные непосредственным или косвенным воздействием микроорганизмов. Особенно характерна биокоррозия металлов микробиотами в атмосферных и почвенных условиях, например, в хорошо вентилируемых местах с благоприятными температурно-влажностными характеристиками, с наличием на поверхности металла загрязнений [1].

Микробная коррозия металлов представляет собой серьезную экологическую и экономическую проблему. В большинстве случаев коррозия металлов протекает в среде, содержащей кислород. Среди микроорганизмов, принимающих участие в коррозии металлов, наиболее активными являются аэробные. Однако среди анаэробных микроорганизмов известны такие, которые способны инициировать и ускорять окисление металлов. Некоторые из таких микробов могут потреблять молекулярный водород, абиотически образующийся при окислении металлов. За счет протекания сопряженных реакций анаэробное окисление металлов становится термодинамически благоприятным. Дополнительно ускоряют окисление металлов внеклеточные ферменты, например гидрогеназы. Ор-

ганические переносчики электронов, такие как флавины, феназины, гуминовые вещества, могут заменить молекулярный водород в качестве переносчика электронов между металлом и живыми клетками. Также возможен прямой перенос электронов без посредников от окисляющегося металла к клеткам микробов [2–5].

О роли биопленок в коррозии металлов. Впервые открытая в 1978 году специфическая форма существования бактерий в виде биопленок [6] признана преобладающей формой микробной жизни на нашей планете. Биопленки определяют как особую форму организации микроорганизмов, образующихся на разделе двух фаз, интенсивно обменивающихся генетической информацией и способных координировать свое поведение за счет секреции молекулярных сигналов – *Quorum Sensing*. Изучение биопленок имеет много практических приложений, например, в медицине, в экологии природных и промышленных вод, в гидрометаллургии. Практическая значимость изучения планктонной и биопленочной форм обитания коррозионно-активных микроорганизмов в водных средах обусловлена актуальностью повышения эффективности биоцидной защиты конструкций и сооружений.

В литературе широко освещен вопрос об определяющей роли бактериальных биопленок в коррозии металлов [7–12]. Однако вопрос о влиянии биопленок микроскопических грибов изучен мало. На наш взгляд биопленки микробиот являются одним из определяющих факторов коррозионных процессов металлов.

Бактериальная биопленка представляет собой совокупность ассоциированных с поверхностью микробных клеток, заключенных в матрикс из внеклеточного полимерного вещества, преимущественно из полисахаридного материала. В работе [13] сообщается, что адгезия бактерий *Pseudomonas fluorescens* и *Desulfovibrio desulfuricans* к металлическим поверхностям играет определяющую роль в их коррозии. Авторы приводят доказательства того, что веществ-

во, участвующее в первичной адгезии бактерий к поверхности мягкой стали, имеет полисахаридную природу. Это вещество присутствует во внешней мембране бактериальных клеток в виде липополисахарида [14].

Мицелиальные грибы могут организовывать многоклеточные высокоструктурированные консорциумы, известные как грибные биопленки, которые создают устойчивые сообщества на различных биотических и абиотических поверхностях. Большинство исследований сосредоточено на изучении планктонных форм микромицетов. Как показывает анализ литературных данных, мицелиальные грибы повсеместно распространены в различных водных средах, включая системы распределения питьевой воды. Внутри таких замкнутых систем водоснабжения развиваются консорциумы микроскопических грибов, образующие биопленки. По данным работы [15] в состав биопленки, выделенной из системы распределения питьевой воды входили следующие микромицеты: *Aspergillus* sp., *Alternaria* sp., *Botrytis* sp., *Cladosporium* sp., *Penicillium* sp.

Типичная морфология биопленки микроскопических грибов описывается как сложная трехмерная структура гетерогенных поверхностно-ассоциированных колоний, состоящих из нитевидных гиф (цепочек удлинённых клеток), псевдогифальных клеток, дрожжеподобных клеток и различных форм внеклеточного матрикса (рис. 1) [16]. Например, микромицет *Aspergillus fumigatus* продуцирует *in vitro* внеклеточный гидрофобный матрикс с типичными характеристиками биопленки, состоящий из галактотоманна, α -1,3-глюканов, моносахаридов, полиолов, меланина и белков (антигены и гидрофобины) [17, 18].

На начальных этапах роста и развития биопленки наблюдается образование слоя веществ, окружающих гриб, ответственных за связывание клеток между собой (когезия) и за их взаимодействие с поверхностью субстрата (адгезия). Именно эти вещества обеспечивают структурную основу формирующейся микопленки. У каждого микроскопического гриба свой характер развития биопленки.

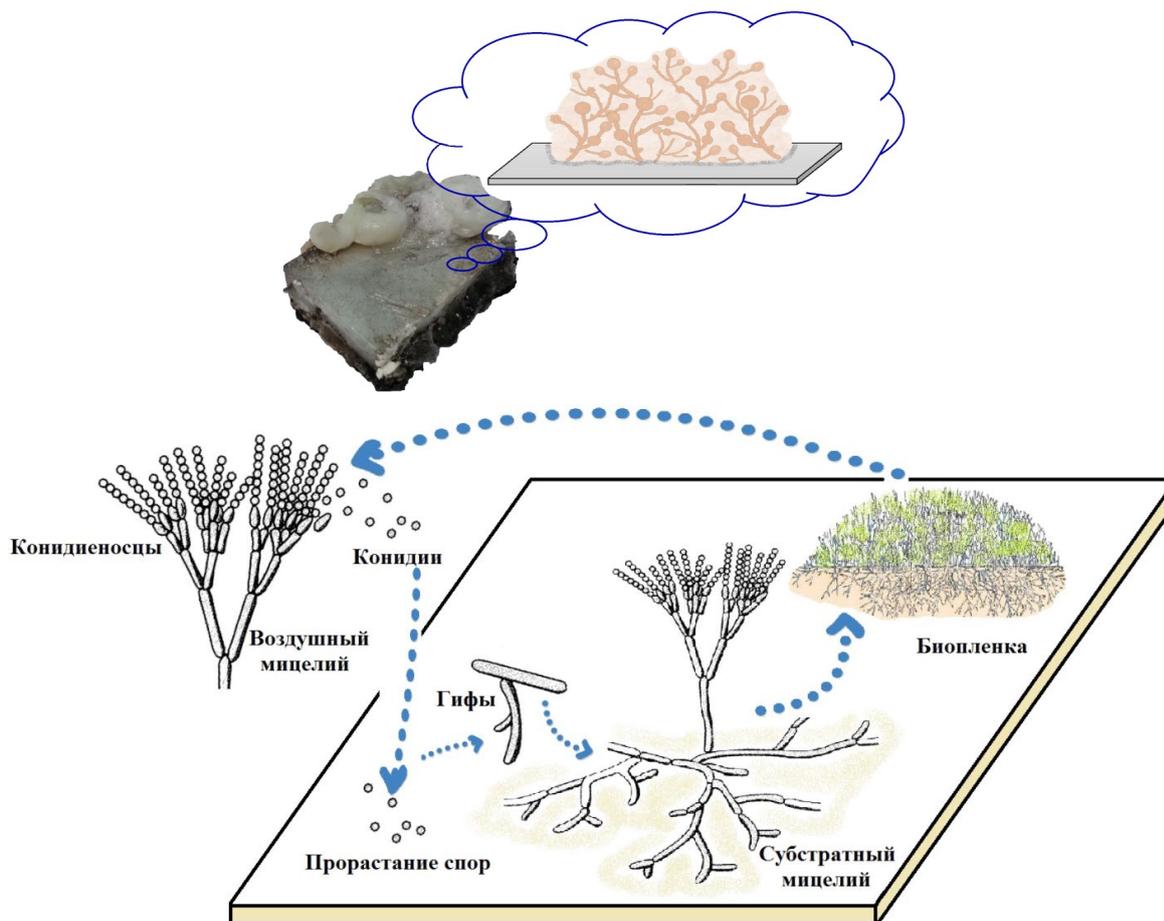


Рис. 1. Схема образования биопленки микромицетов на поверхности металла

В настоящее время показано, что микроорганизмы способны прикрепляться практически к любым поверхностям. Поверхностно-ассоциированные микромицеты, формирующие биопленки, образуют особый фенотип, отличающийся от планктонных организмов. Они имеют специфические механизмы прикрепления к поверхности, которые регулируются разнообразными характеристиками питательной среды, субстрата и клеточной поверхности [19].

В природе адгезия – это широко распространенное явление, присущее многим микроорганизмам, что позволяет им колонизировать свои среды обитания. Адгезивная способность микромицетов обуславливает их дальнейшую колонизацию поверхности металла. Следующая за первичной адсорбцией стадия атаки микромицетов на поверхность металла характеризуется инвазивным (от лат. *invasio* – нашествие, нападение) ростом микроорганизма. Протеолитические, липолитические ферменты грибов (протеазы, гиалуронидаза, фосфолипаза, липаза и др.) участвуют в разрушении поверхностных структурных элементов защитной пленки на поверхности металла и реализуют дальнейшую ее колонизацию и пенетрацию (от лат. *penetratio* – проникать). К факторам патогенности микроскопических грибов относят адгезины. Адгезины – это участки поверхности грибов (белки, углеводные части маннопротеинов клеточной стенки и др.), обеспечивающие прикрепление микроорганизма к твердому субстрату. Адгезины микромицетов различаются по специфичности и дают им возможность фиксироваться на разных твердых

субстратах [20]. В статье [21] сообщается, что адгезия микроорганизмов является начальной стадией биообрастания материалов, в том числе металлов, в воздушной и водной средах. Авторы исследовали адгезию конидий микроскопического гриба *Trichoderma viride* к поверхности металлов, различающихся окислительными потенциалами, и определили количественные кинетические параметры, характеризующие стадию адгезии конидий микромицета.

В настоящее время для визуализации биопленок микромицетов широко применяется сканирующая электронная микроскопия [22]. В статье [23] методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии изучены стадии формирования биопленки микромицета *Aspergillus fumigatus*. Авторы статьи [24] этим же методом провели структурный анализ биопленок микромицета *Aspergillus niger*.

В своих исследованиях мы наблюдали образование биопленок микроскопических грибов на всех поверхностях корродирующих металлов. На рис. 2 и 3 показаны биопленки микроскопических грибов на поверхности сплава Д16Т.

Недавние достижения в области молекулярных методов исследований и конфокальной микроскопии показали, что образование биопленок является естественной и предпочтительной формой роста грибов и основной причиной персистирующих инфекций человека. В работе [25] представлены микроскопические, спектроскопические и микросенсорные методы изучения биопленок. Обобщены аналитические методы исследования внекле-

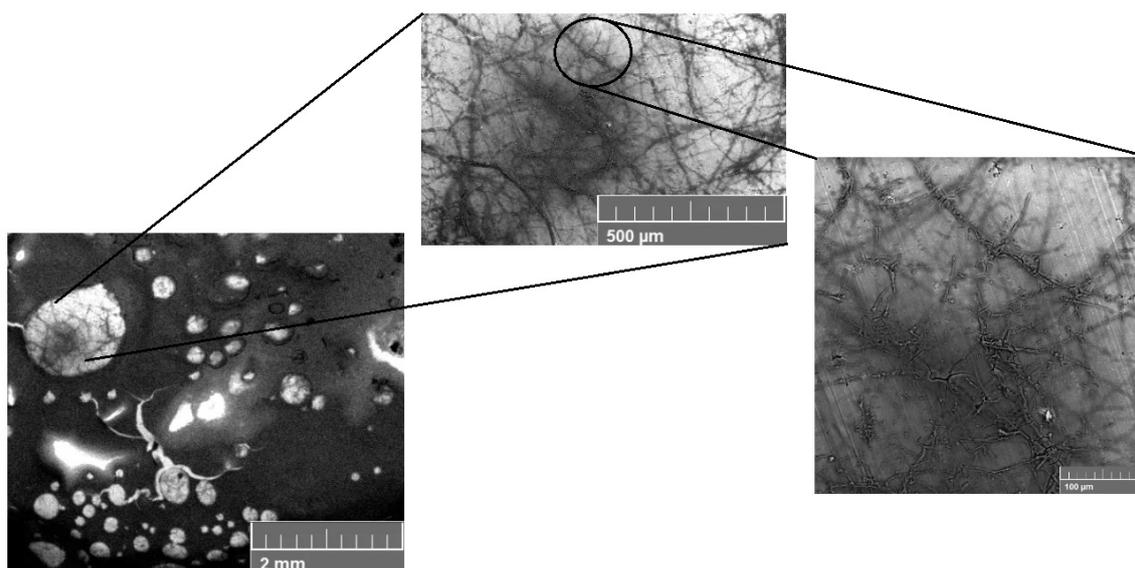


Рис. 2. Образование биопленки консорциума микроскопических грибов на поверхности сплава Д16Т

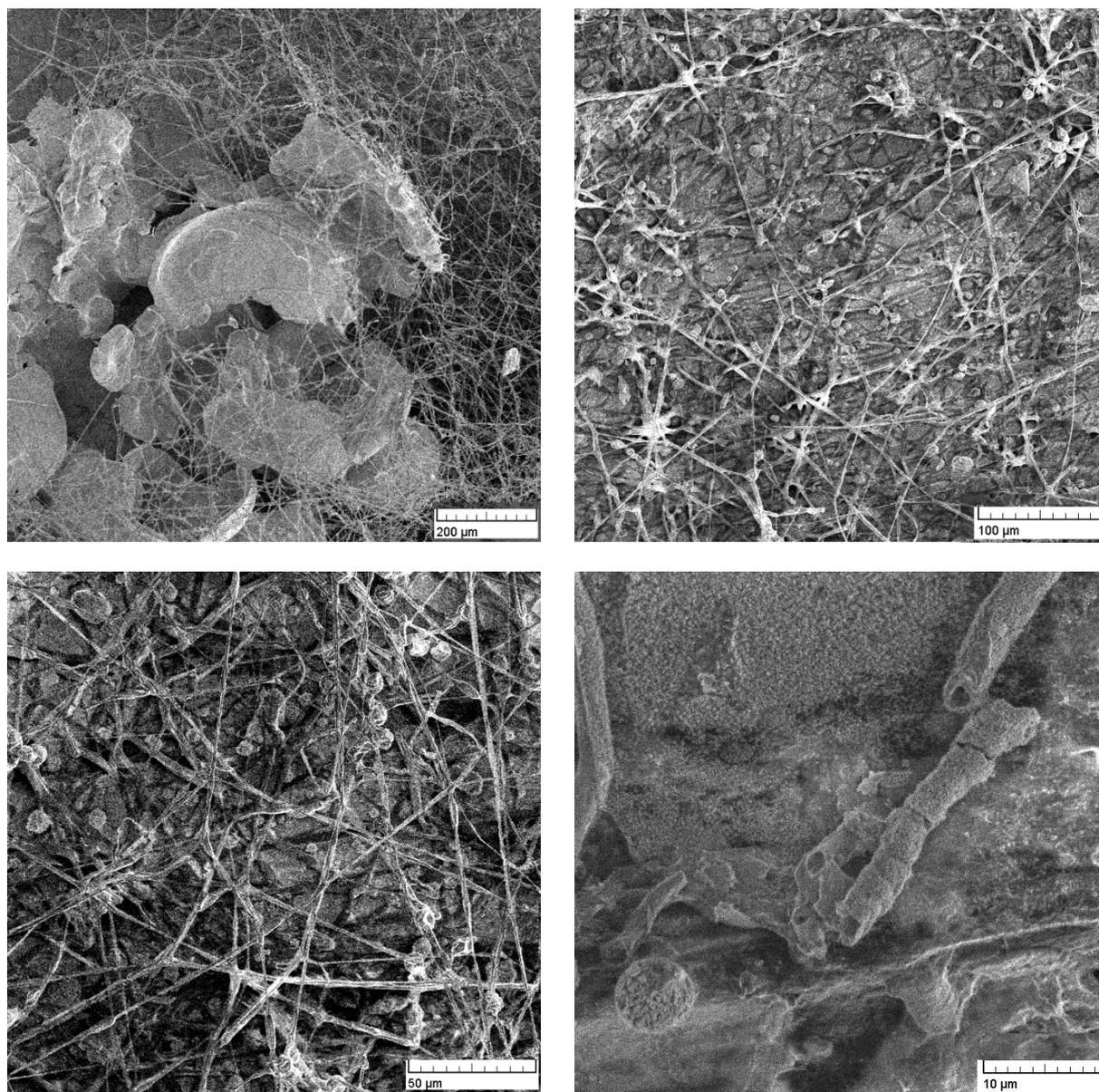


Рис. 3. Фотографии биопленки консорциума микроскопических грибов на поверхности сплава Д16Т

точных полимерных веществ, в частности полисахаридов и белков.

Присутствие микроорганизмов на поверхности материала может сильно повлиять на его эксплуатационные характеристики. Поверхностно-опосредованный микробный рост и образование на твердом субстрате биопленки, провоцирует его дальнейшее биообрастание. Наличие биопленок может способствовать межфазным физико-химическим реакциям, которые нежелательны в абиотических условиях. В этой связи расширяется общепринятое понятие биокоррозии. К существующему определению можно добавить, что это изменения свойств металлических материалов, вызванные

образованием биопленки или слоя биологического обрастания. Биокоррозию металлов можно рассматривать как следствие протекания сопряженных биологических и абиотических реакций переноса электронов от металлов к микробным клеткам [26].

Детальные механизмы биокоррозии до сих пор плохо изучены. Так в статье [27] основное внимание исследователей сосредоточено на изучении влияния на биокоррозию металлов процессов биоминерализации, происходящих на металлических поверхностях, и влиянии внеклеточных ферментов, активных в матрице биопленки, на электрохимические реакции на границе раздела биопленка-металл.

Принято считать, что биокоррозия металлов в условиях воздействия микроскопических грибов носит опосредованный характер и возникает при воздействии агрессивных сред, формирующихся в результате их жизнедеятельности. Однако нами в экспериментах показано, что в разрушении поверхности металлов микромицеты принимают непосредственное участие.

О роли активных форм кислорода (АФК) в биокоррозии металлов. Производство АФК, включая супероксидный анион-радикал ($O_2^{\cdot-}$), пероксид водорода (H_2O_2) и гидроксильные радикалы (HO^{\cdot}), является характерным явлением для всех живых организмов, в том числе плесневых грибов. АФК выполняют различные роли в клеточной защите и в передаче сигналов, контролирующих дифференцировку, развитие и патогенез клеток микромицетов [28]. АФК регулируют прорастание, развитие и межклеточные взаимодействия у микроскопических грибов. В статье [29] отмечается, что АФК образуются в микроскопических грибах в процессе метаболической активности. Образование АФК возрастает под действием различных факторов стресса, включая голодание, свет, механическое повреждение, взаимодействие с другими живыми объектами. Регуляция содержания АФК представляет собой важнейший аспект в развитии грибного организма. В обзоре рассмотрены источники АФК в грибной клетке, сенсоры и пути передачи сигнала АФК. Дана подробная характеристика антиоксидантной защиты у разных классов микроскопических грибов.

Невысокие концентрации активных метаболитов кислорода – пероксида водорода H_2O_2 и супероксидного анион-радикала $O_2^{\cdot-}$ всегда присутствуют в клетках, участвуя, в том числе, во внутри- и межклеточной передаче сигналов [30]. Пероксид водорода рассматривается как маркер окислительного стресса [31]. Пероксид водорода является побочным продуктом в различных клеточных процессах и конечным продуктом многих метаболических реакций.

В физиологическом диапазоне концентраций (от 1 нМ до 0.1–0.5 мкМ) H_2O_2 действует как сигнальная молекула, принимает участие в процессах дифференцировки, миграции и пролиферации клеток [32, 33]. При повышении концентрации до 1–10 мкМ H_2O_2 вызывает остановку деления, которое обычно восстанавливается и даже ускоряется в случае успешной адаптации к окислительному стрессу. При высоких концентрациях (≥ 10 мкМ H_2O_2) окислительный стресс

преобладает, адаптация не срабатывает, клетка уходит в апоптоз. Границы этих реакций относительно и сильно зависят от типа клеток, условий культивирования и неоднородного распределения H_2O_2 в клетке, что делает понятие о средней внутриклеточной концентрации H_2O_2 малоприменимым [34].

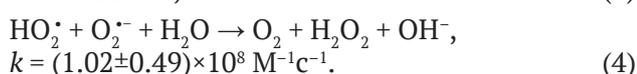
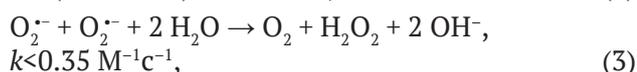
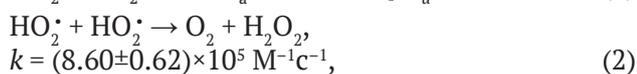
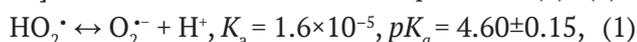
Широко известна способность почвенных микромицетов синтезировать и выделять во внешнюю среду пероксид водорода [35]. В работе [36] сообщается о способности микроскопических грибов вида *Trichoderma guizhouense* синтезировать и накапливать значительные количества пероксида водорода. Образование H_2O_2 грибами может происходить посредством двух основных метаболических реакций: как побочный продукт окисления ФАД-зависимыми оксидазами, такими как глюкозооксидаза или оксидазы аминокислот [37–40], и путем дисмутации супероксид анион-радикала $O_2^{\cdot-}$ супероксиддисмутазами (СОД) [41].

В работе [42] сообщается, что ключевая роль в развитии фитопатогенного гриба *Fusarium graminearum* зависит от сбалансированной динамики образования активных форм кислорода, в частности пероксида водорода. В работе [43] 50 штаммов грибов, принадлежащих к разным видам базидиомицетов, были протестированы на способность синтезировать и выделять во внешнюю среду H_2O_2 . Сравнительная оценка проводилась по способности микроорганизмов обесцвечивать синтетические красители. Пероксид водорода участвует в разложении лигнина и целлюлозы грибами белой и бурой гнили в качестве ко-субстрата [44, 45]. Кроме того, было показано, что H_2O_2 играет ключевую роль в процессах деградации лигноцеллюлозы [46].

В работе [47] доказана способность мицелиального гриба *Stilbella aciculosa* во время дифференцировки клеток продуцировать внеклеточный супероксидный анион-радикал. В работах [48–50] подробно рассмотрены химические и биохимические свойства $O_2^{\cdot-}$.

Супероксидный анион-радикал в иницировании биокоррозии металлов. В своих предыдущих работах [51, 52] было показано, что $O_2^{\cdot-}$, образующийся в процессе жизнедеятельности микроскопических грибов, может переходить в околочлеточную среду и выполнять роль инициатора физико-химических процессов, ведущих к глубокой деструкции металлов. Известно, что $O_2^{\cdot-}$ в водном растворе существует в виде равновесной смеси основания и сопряженной

кислоты – гидропероксидного радикала. При $pH > 7$ равновесие сминуто в сторону $O_2^{\cdot-}$, радикалы равновесной смеси в водных растворах быстро превращаются в устойчивые продукты в результате протекания параллельных реакций [53, 54] в соответствии со схемами реакций (1)–(4):



В результате протекания каскада этих реакций в среде накапливаются коррозионно-активные агенты, инициирующие коррозию металла.

Об участии пероксида водорода в коррозии металлов. В ряде литературных источников рассматривается вопрос о влиянии пероксида водорода на коррозию металлов и о его участии в инициировании и стимулировании коррозии металлов [55, 56].

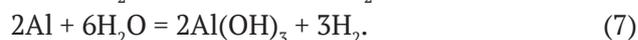
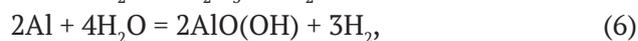
Так, в статьях [57, 58] изучено влияние пероксида водорода на коррозию нержавеющей стали. В работе приведены характеристики оксидных пленок, образующихся на нержавеющей стали при воздействии H_2O_2 и O_2 в воде. В статье [59] электрохимическими методами изучена коррозия различных нержавеющей сталей в хлорид-содержащих щелочных растворах пероксида водорода. Авторами сделан вывод, что щелочные растворы пероксида водорода вызывают коррозию нержавеющей сталей в разной степени вне зависимости от содержания хлорид-ионов, и их коррозионная активность увеличивается с увеличением содержания H_2O_2 .

Титан, широко используемый в настоящее время в дентальной имплантологии и ортопедии благодаря своей превосходной коррозионной стойкости и механическим свойствам, оказался нестойким в среде, содержащей H_2O_2 [60–62]. В статье [63] изучена коррозия титана в растворе пероксида водорода в щелочной среде. Авторами предложен механизм реакции, основанный на взаимодействии оксида титана с ионом пергидроксила ($HO_2^{\cdot-}$).

О механизме растворения алюминия в щелочных средах. С термодинамической точки зрения алюминий является активным металлом, что определяется отрицательным значением его равновесных электродных потенциалов (-1.662 В , $Al - 3e = Al^{3+}$; -2.35 В , $Al + 4OH^- - 3e = [Al(OH)_4]^-$) [64].

Высокая коррозионная стойкость алюминия в естественных условиях обусловлена наличием на его поверхности многослойной пассивной пленки. На воздухе чистый алюминий покрыт прочной оксидной пленкой толщиной 5–10 нм, защищающей его от дальнейшего окисления [65]. Она образуется в результате окисления поверхностного слоя чистого металла молекулами кислорода воздуха и воды и достигает толщины, обеспечивающей его газонепроницаемость. В настоящее время накоплено достаточно много сведений о ее строении. По одним данным [66] в естественных условиях при температуре 20–90 °С она состоит из трех слоев: непосредственно на поверхности алюминия – аморфный оксид или гидроксид толщиной в несколько нм; далее – слой псевдобемита $Al_2O_3 \cdot 1.3 H_2O$ и поверх него слой байерита $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$, толщиной несколько микрон. По другим данным [67–69] защитная пленка представляет собой прилегающий к металлической поверхности тонкий барьерный слой моногидратного орторомбического бемита $\gamma-AlO(OH)$ и более толстый наружный слой кристаллического оксида, состоящий из байерита или гидраргиллита $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$. Некоторые авторы отмечают, что при обычных условиях на поверхности алюминия формируется защитный рентгеноаморфный оксидный слой толщиной 4–10 нм, в состав которого могут входить байерит $Al(OH)_3$ и бемит $AlO(OH)$ [70–72]. Определяющее влияние на биокоррозию сплава Д16Т оказывает состав и состояние пассивирующего слоя на его поверхности [73–76].

Металлический алюминий активно реагирует с различными окислителями, в том числе с O_2 и H_2O . Например, продуктами реакции алюминия с водой являются водород и твердые продукты окисления, образующиеся по схемам (5)–(7):



Механизм окисления алюминия подробно изучен рядом авторов в работах [77–80]. Электрохимическое растворение алюминия, по мнению авторов работ [81, 82] включает как минимум два сопряженных процесса – образование защитной пассивной оксидной пленки ($Al + 3OH^- - 3e = AlO(OH) + H_2O$) и ее химическое растворение с образованием растворимых алюминатов. Авторы работы [83] считают, что в растворах с $pH < 12$ скорость образования пассивной пленки выше скорости ее растворения.

Поэтому скорость коррозии алюминия контролируется стадией удаления с поверхности металла пленок гидроксида, растворение которого определяется диффузией ионов $[Al(OH)_4]^-$ и OH^- . В работе [84] указано, что коррозия чистого алюминия в щелочном растворе может быть объяснена работой короткозамкнутой коррозионной ячейки и включает стадии образования и растворения пленки естественного оксида с одновременным восстановлением молекул воды.

Разработка современных методов достоверной оценки биоповреждений материалов, прогноз влияния биокоррозии на механические характеристики изделий и безопасности их дальнейшей эксплуатации являются важными и актуальными задачами. В связи с этим изучение проблемы микробиологической коррозии металлов имеет огромное значение для разработки способов повышения долговечности металлических материалов, изделий и конструкций на их основе. Алюминий и его сплавы находят применение в качестве основного конструкционного материала для изготовления оборудования пищевой промышленности, самолетов и космических аппаратов [85].

К настоящему времени механизм биокоррозии металлов под воздействием микроскопических грибов изучен недостаточно полно, а существующие способы защиты от нее малоэффективны [86, 87]. Биокоррозия алюминия и сплавов на его основе до сих пор остается малоизученным вопросом и вызывает много споров в научном мире.

Цель работы: определение основного биологического фактора, инициирующего биокоррозию сплава Д16Т; оценка биологического воздействия ассоциации микроскопических грибов на сплав с целью разработки научно обоснованных и эффективных методов защиты алюминия и его сплавов от биокоррозии микробиотами.

Объектом исследования был выбран сплав алюминия Д16Т в соответствии с ГОСТ 4784-2019 после закалки и естественного старения, широко применяющийся для изготовления силовых элементов конструкций и оборудования топливных систем самолетов, кузовов автомобилей, деталей различных машин и агрегатов, работающих при низких температурах, в пищевой и фармацевтической промышленности. В предыдущих работах нами исследовалась биокоррозия алюминия марки АД0 и сплавов на основе алюминия: В65, Д16, АМг6 [88, 89].

С помощью сканирующего электронного микроскопа изучены стадии инициирования и развития биокоррозии сплава Д16Т в условиях воздействия консорциума плесневых грибов. Изучен фазовый состав продуктов коррозии Д16Т.

2. Экспериментальная часть

В экспериментах использовался консорциум природных штаммов микроскопических грибов, споры которых были выделены из воздуха производственных помещений и из смывов с рабочих поверхностей оборудования. Поверхность плотной питательной среды Чапека–Докса с сахарозой, разлитая в чашки Петри, инокулировалась спорами микромицетов. Чашки Петри с плотной питательной средой в открытом виде находились в рабочих зонах производственных помещений в течение нескольких часов, после чего помещались в термостат для развития газона микромицетов. Согласно второму способу, на поверхность плотной питательной среды наносили смывы с поверхностей оборудования в виде суспензии спор микромицетов в физиологическом растворе (0.9 % NaCl), полученные с помощью протирки поверхностей ватным тампоном. Далее на газон консорциума микромицетов помещали подготовленные металлические образцы. Опыт длился не менее 10 месяцев при температуре (27 ± 2) °С в биологическом термостате. Сравнение проводили с контрольными образцами, помещенными на стерильные питательные среды. Методика эксперимента подробно описана в работах [51, 52, 90].

Идентификацию микромицетов с поверхности металлических образцов проводили на основании их морфолого-культуральных особенностей, используя определители [91, 92].

Результаты исследований показали, что микобиота алюминиевых сплавов представлена в основном следующими родами микромицетов: *Alternata*, *Aspergillus*, *Mucor* и *Penicillium*.

Подготовка образцов и оценка биокоррозионных повреждений. Образцы металлов в виде брусков $30 \times 20 \times 15$ мм и $20 \times 20 \times 15$ шлифовали до получения гладкой поверхности и полировали до зеркального блеска. Затем их промывали водой, обезжировали поверхность тетрагидрометаном, этиловым спиртом и высушивали.

Продукты коррозии после экспозиции удаляли механическим путем щеткой с полимерным ворсом. Прочно сцепленные с поверхностью удаляли ультразвуковой очисткой с частотой ультразвука 20–30 кГц. Средой являлась ди-

стиллированная вода с температурой (20 ± 2) °С. Для выявления наиболее сильных биоповреждений образцы анализировали визуально. Для выявления микроструктуры поверхности образцы протравливали в растворе Келлера следующего состава: HF (48 %) 1.0 мл; HCl ($\rho = 1.19$ г/см³) 1.5 мл; HNO₃ ($\rho = 1.42$ г/см³) 2.5 мл; H₂O 95.0 мл.

Макроскопическое изучение поверхности образцов проводили с помощью светового микроскопа МБС-2. Микроструктурные исследования в поперечном сечении прокорродировавших образцов проводили на оптическом микроскопе МТ 753F. Анализ тонкой структуры прокорродировавших образцов анализировали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 XMH производства компании TESCAN с катодом из гексаборида лантана LaB₆. Качественный и полуквантитативный анализ химических элементов, присутствующих в составе продуктов коррозии после экспозиции образцов на газоне консорциума микромицетов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS-анализ). Оборудованием для проведения EDS-анализа выступал энергодисперсионный спектрометр на основе полупроводникового кремний-дрейфового детектора с безазотным охлаждением, установленный на колонну растрового электронного микроскопа с диапазоном детектируемых элементов от Be(4) до Pu(94).

Рентгенофазовый анализ продуктов биокоррозии образцов проводили стандартным методом на дифрактометре Дрон-3М с применением монохроматизированного CuK_α-излучения в геометрии по Бреггу–Брентано. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными.

Идентификация АФК. Для регистрации внеклеточного супероксидного анион-радикала O₂⁻ использовали краситель – нитросиний тетразолий хлорид (НСТ²⁺) 2Cl⁻, который широко применяется для этих целей в разнообразных химических и биохимических исследованиях [93, 94], восстанавливаясь при этом до моно- и диформазапов, характеризующихся максимумами поглощения при 525 нм ($\epsilon_{525} = 23400$ М⁻¹см⁻¹ в этаноле) и 605 нм ($\epsilon_{605} = 40200$ М⁻¹см⁻¹ в смеси этанол – хлороформ) соответственно [95]. Для элюирования формаза из водного экстракта использовали смесь диметилсульфоксид – хлороформ в объемном соотношении 2:1. Концентрацию окрашенного формаза в анализируемых пробах опре-

деляли с помощью спектрофотометра UV-3600i Plus (Shimadzu, Япония). В качестве контроля использовали раствор красителя с добавлением супероксиддисмутазы (СОД, 15 ед. акт.), которая при pH = 7 и температуре $(20-25)$ °С с константой скорости $k = (1.8-2.3) \times 10^9$ М⁻¹с⁻¹ с абсолютной специфичностью катализирует реакцию дисмутации супероксидного анион-радикала до H₂O₂ и O₂ [96–98]. Методика проведения исследований подробно описана в работах [52, 90, 99].

Также образование O₂⁻ подтверждали спектрофотометрическим методом с помощью адреналина [100]. Для экспериментов использовали фармакопейный препарат эpineфрина гидрохлорида (1 мМ, pH = 7, время обработки 15 мин), который в присутствии O₂⁻ превращается в адренохром [101]. Образование адренохрома контролировали спектрофотометрически UV-3600i Plus (Shimadzu, Япония) при $\lambda_{\max} = 347$ нм. Константа реакции супероксидного анион-радикала с адреналином составляет $(4.0-5.6) \times 10^4$ М⁻¹с⁻¹ [102, 103]. Супероксидная специфичность адреналин-адренохромной системы была подтверждена значительным (до 75 %) ингибированием детекции супероксидного анион-радикала в присутствии супероксиддисмутазы (СОД, 15 ед. акт.). К 2 мл освобожденному от клеток микромицетов жидкому экссудату добавляли 200 мкл 0.1 % водного раствора гидрохлорида эpineфрина и после 15-минутной инкубации проводили спектрофотометрическое измерение.

Для определения пероксида водорода в жидком экссудате, образующимся в процессе биокоррозии алюминия, применяли так называемый FOX-метод, основанный на изменении окраски красителя ксиленолового оранжевого ($\lambda_{\max} = 540$ нм, $\epsilon_{540} = 26800$ М⁻¹см⁻¹). Реакционный реагент включал: 500 мкМ сульфата аммония железа; 50 мМ серной кислоты; 100 мМ сорбита; 250 мкМ ксиленолового оранжевого [104]. Измерения проводили на спектрофотометре UV-3600i Plus (Shimadzu, Япония) при длине волны 540 нм. Количество пероксида водорода рассчитывали с помощью калибровочных кривых.

Концентрацию H₂O₂ измеряли титановым методом [105, 106].

3. Результаты и обсуждение

Взаимодействия в системе «металл – микромицеты» на стадии иницирования биокоррозии следует рассматривать как совокупность физико-химических, химических и биохимических процессов, протекающих на границах

раздела поверхностных кислородных соединений алюминия, образующих его защитную пассивную пленку, и водного раствора экссудата, формирующегося в процессе жизнедеятельности клеток микроскопических грибов, с участием компонентов окружающей среды – кислорода и воды.

Начальный этап микологической коррозии металла характеризуется развитием колоний микромицетов. В течение некоторого периода времени (3–5 сут) происходит их адаптация, рост и развитие, затем появляются и локально накапливаются экзометаболиты, инициирующие первичные процессы разрушения поверхности металла. С появления экзометаболитов или, так называемого, экссудата в виде прозрачной подвижной жидкости с торцов и на боковых поверхностях образцов начинается биокоррозия. При локальном концентрировании экзометаболитов происходит их взаимодействие с компонентами пассивной защитной пленки металла. Это возможно только при участии воды, пленка которой может возникать на поверхности металла вследствие капиллярной конденсации. Этому будет способствовать и закрепившийся на поверхности металла мицелий микроскопических грибов. Ввиду энергетической неоднородности поверхности металла различные ее участки будут взаимодействовать с живыми клетками и электролитами с разной интенсивностью [107]. Это приводит к неравномерному формированию коррозионных очагов. Далее в общий механизм включаются электрохимические процессы на поверхности металла, возникает катодная и анодная деполяризации. При разрушении поверхностных структур, защищающих основной металл, происходит внедрение гиф и конидий микроскопических грибов вглубь металла и его взаимодействие с компонентами коррозионно-активной среды.

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

Нами проведена оценка коррозионных повреждений на всех этапах биокоррозии с подробным анализом стадий процесса, внешнего вида образцов, площади и глубины коррозионных повреждений:

– появление экссудата в виде прозрачной жидкости с торцов и на боковых поверхностях образцов и инициирование биокоррозии;

– обрастание поверхности образцов мицелием с последующим внедрением гиф в рыхлые поверхностные структуры металла;

– превращение прозрачного экссудата в подвижный гель, легко удаляемый с поверхности металла;

– превращение геля в студень;

– старение и кристаллизация студня с образованием аморфных продуктов коррозии;

– образование твердых кристаллических продуктов коррозии, прочно сцепленных с поверхностью образца.

В случае электрохимической коррозии алюминия аналогичной последовательности процессов не наблюдается. Рассмотрим эти стадии более подробно.

Начальной стадией биокоррозии является локальное появление на поверхности газона консорциума микромицетов, соприкасающегося с металлом, экссудата в виде прозрачной легко подвижной жидкости с pH 8–9 (рис. 4). Образование экссудата было замечено также при изучении биокоррозии алюминия в условиях воздействия на него индивидуальных штаммов микромицетов [90]. Сходства прослеживаются также в стадийности процесса и общих наблюдениях.

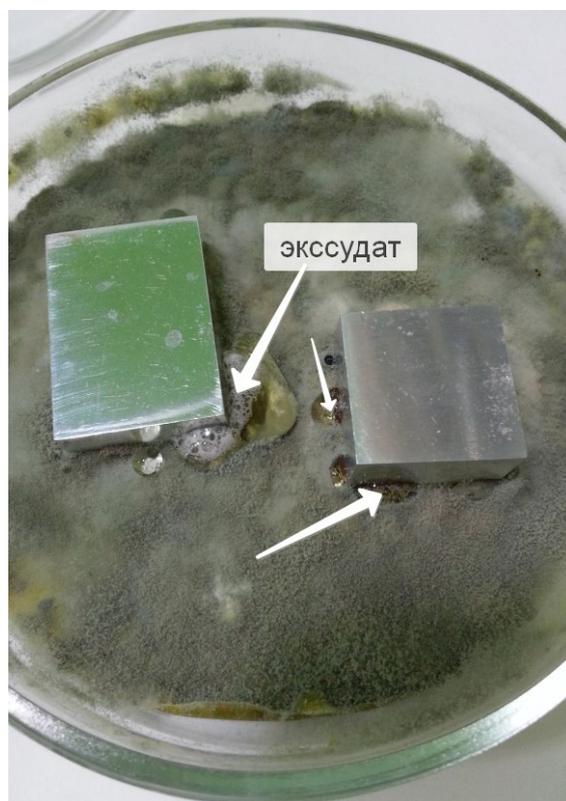


Рис. 4. Капли экссудата на боковых поверхностях корродирующих образцов (показаны стрелками)

В течение двух-трех суток с начала эксперимента консистенция экссудата становится гелеобразной (рис. 5). Прозрачный гель со временем превращается в студень, подвергается старению и происходят его структурные изменения: уплотнение, помутнение и кристаллизация, а значение pH постепенно смещается к нейтральному.

Изучение морфологии поверхности образцов на начальной стадии биокоррозии показало, что мицелий микромицетов закрепляется на поверхности образцов (рис. 6) и далее проникает сквозь защитную пленку вглубь металла (рис. 7).

После адсорбции и закрепления гиф микромицетов на определенных энергетически выгодных участках поверхности сплава, гифы и конидии микромицетов внедряются в рыхлые и дефектные места поверхностных слоев металла. В этих местах впоследствии обнаруживаются питтинги и язвы (рис. 8).

Механизм биокоррозии алюминия. Биокоррозия алюминия – это комплексное явление, включающее в себя как минимум три процесса [89]: 1) взаимодействие компонентов защитной пассивной пленки и чистого металла с активными формами кислорода, выделяющимися в процессе жизнедеятельности микроскопических грибов; 2) электрохимическая коррозия сплава за счет работы короткозамкнутых гальванических элементов; 3) восстановительная активация

кислорода с участием нульвалентного алюминия $ZVAl$ с образованием пероксида водорода, участвующего в прямом разрушении металла и в каскаде реакций АФК, а также гетерогенное разложение пероксида водорода по механизму, схожему с реакцией Фентона.

Интенсивные коррозионные повреждения поверхности сплава Д16Т на начальных этапах воздействия микроскопических грибов позволяют предположить, что коррозионно-активными агентами являются, прежде всего, OH^- и H_2O_2 . Источником OH^- -ионов может служить каскад восстановительных реакций с участием

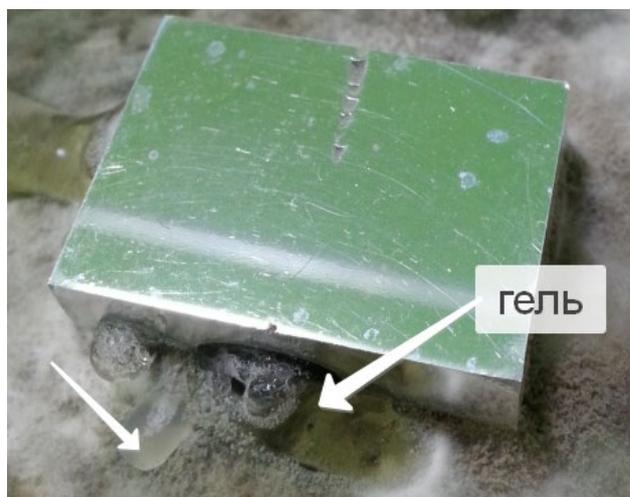


Рис. 5. Полупрозрачный гель на местах образования экссудата (показан стрелками)

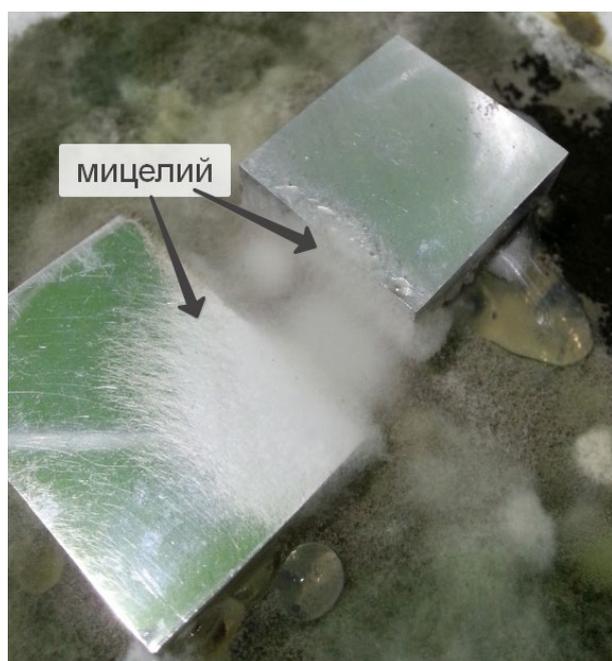


Рис. 6. Адгезия мицелия микромицетов на поверхности образцов и их постепенное обрастание (показано стрелками)

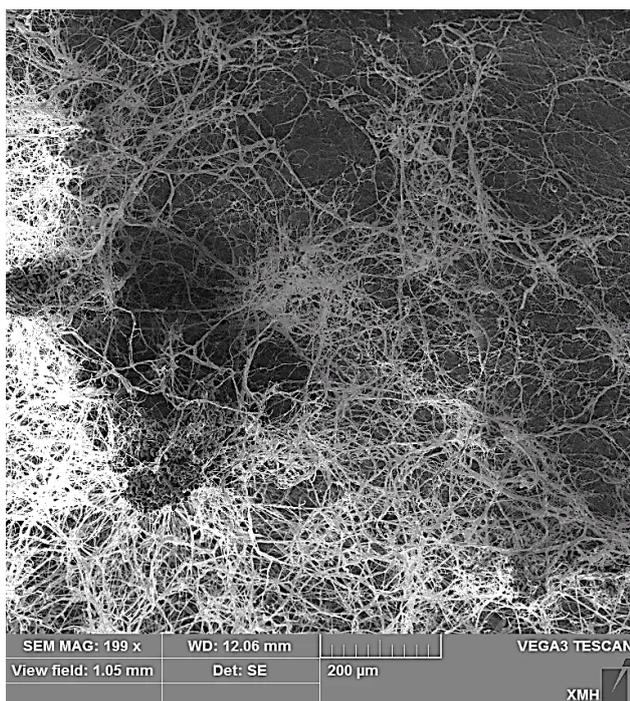


Рис. 7. Микрофотография поверхности образца с нитями мицелия (гифами) микромицетов

молекул воды, протекающих по электрохимическому механизму на микрокатодных участках поверхности корродирующего сплава алюминия, в то время как на микроанодных участках происходит его окислительное растворение. При реализации только электрохимического механизма коррозии становится сложным объяснить непрерывное накопление OH^- -ионов на начальных этапах биокоррозии. В этот период явных коррозионных повреждений не наблюдается, однако капли экссудата, находящиеся в непосредственном контакте с поверхностями образцов, растут в объеме и вместе с этим увеличивается их значение pH (до 10–11). При воздействии микроскопических грибов OH^- -ионы постоянно накапливаются в жидком экссудате в местах непосредственного контакта с металлом, что возможно только в результате протекания в клетках микроскопических грибов дыхательных и обменных процессов с участием кислорода и воды.

Взаимодействие алюминия с АФК, продуцируемыми микромицетами. Поверхностный заряд защитной оксидной пленки алюминия играет важную роль при ее взаимодействии с заряженными частицами. Как мы полагаем, поверхность алюминия в водном растворе, содержащем гидроксид-ионы, заряжена отрицательно. Это способствует адсорбции молекул – акцепторов электро-

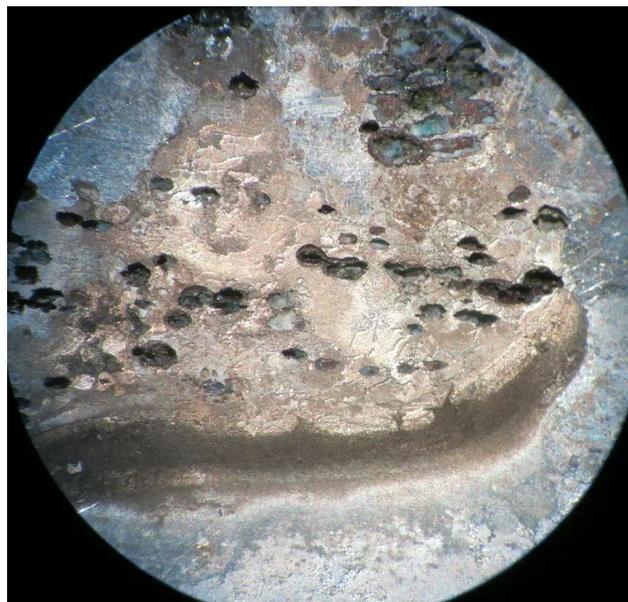


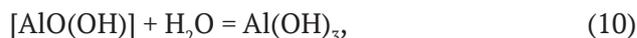
Рис. 8. Поверхность образца после экспозиции с консорциумом микромицетов в течение 60 суток. Видны питтинги. Некоторые питтинги сливаются в язвы и каверны

нов, в том числе молекул кислорода, на поверхности пассивной пленки алюминия, которые на ней быстро восстанавливаются.

Если предположить, что за счет локального увеличения pH произошло растворение защитной пассивной пленки с обнажением его чистой поверхности, то в этом случае произойдет быстрое взаимодействие алюминия с АФК, продуцируемыми клетками микромицетов. Например, становится возможным взаимодействие алюминия с супероксидным анион-радикалом, выделяющимся в процессе жизнедеятельности микроскопических грибов, что можно представить схемой (8):



Образовавшийся поверхностный адсорбционный комплекс подвергается гидролизу с образованием иона OH^- и $\text{Al}(\text{OH})_3$ по реакциям (9)–(11):



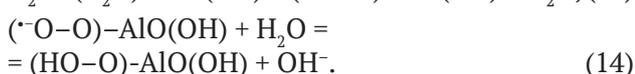
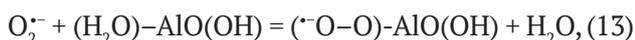
После растворения защитной пленки алюминия с образованием тетрагидроксоалюминат-ионов, они диффундируют в объем капли жидкого экссудата, где в непосредственной бли-

зости к мицелию микромицетов возможны его дальнейшие превращения.

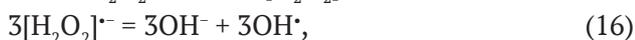
Гидроксид-ионы и молекулы воды способны проникать и двигаться в пленках поверхностных кислородных соединений алюминия [107]. Исследования [108, 109] показали существенное влияние на скорость растворения алюминия в щелочной среде диффузионного фактора – доставки ионов OH^- к корродирующему металлу. Мы полагаем, что развитие точечной (питтинговой) коррозии алюминия в водной среде с $\text{pH} > 7$ инициируется за счет локального обогащения поверхности гидроксид-ионами. Зарождение и развитие питтинга на поверхности алюминия протекает, прежде всего, в дефектах пассивной оксидной пленки вследствие вытеснения кислородсодержащих соединений алюминия агрессивными анионами OH^- с последующим взаимодействием металла с АФК. Возможна адсорбция/хемосорбция супероксидного анион-радикала на дырочных центрах компонентов пассивной пленки алюминия. Например, доказана способность поверхности бёмита $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ стабилизировать АФК [110]. Супероксидный анион-радикал O_2^- стабилизируется на бездефектной поверхности бёмита, затем с участием воды происходит образование поверхностного гидропероксидного (пергидроксильного) радикала HO_2^* в соответствии с реакциями (12)–(14):



или



В процессе жизнедеятельности микроскопических грибов, а также в условиях окислительного стресса клеток микромицетов, в среде метаболически накапливается определенное количество эндогенного пероксида водорода в концентрациях 10^{-4} – 10^{-6} М. В этом случае, может быть реализовано его взаимодействие с алюминием по типу реакции Фентона. Посредством переноса электронов от Al^0 к H_2O_2 будет инициировано образование гидроксильных радикалов (HO^*) по схемам (15)–(17) [111]:



Наши эксперименты подтверждают, что разложение пероксида водорода начинается спустя

некоторое время, в течение которого слой естественного оксида растворяется. Таким образом, пероксид водорода в рассматриваемых условиях является промежуточным продуктом реакций активации кислорода и подвергается гетерогенному разложению, электрохимическому превращению (сопряженные реакции окисления и восстановления), либо ферментативному распаду. В щелочной среде H_2O_2 превращается в HO_2^- и затем восстанавливается до OH^- по схемам (18)–(20):



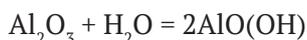
суммарно:



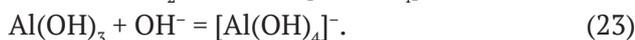
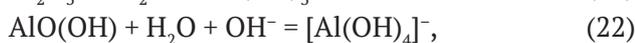
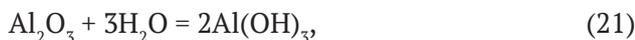
В настоящее время в ряде литературных источников [112–115] сообщается, что в водном растворе возможна генерация изомерных форм молекулы HOON , в частности, молекулы оксиводы $[\text{H}_2\text{O}^+\text{O}^-]$ в виде цвиттер-иона. Последняя гетеролитически диссоциирует с высвобождением молекулы воды и атома синглетного кислорода $\text{O}(\uparrow\downarrow|\uparrow|\downarrow)$ или ^1D -оксена $\text{O}(\uparrow\downarrow|\uparrow\downarrow|_)$, которые проявляют высокие окислительные свойства и опосредуют разложение самого пероксида водорода. Мы не исключаем возможности образования подобных высокорекреационных молекул в изучаемой нами системе. По всей видимости, образование оксиводы и синглетного кислорода можно постулировать в общей схеме взаимодействий «алюминий – АФК».

В брутто-процессе биокоррозии алюминия мы предлагаем условно выделить несколько стадий [116–118]. Стадия индукции биокоррозии алюминия, в процессе которой происходит гидролиз защитной пассивной пленки, приводящий к разрушению ее сплошности и увеличению проницаемости для молекул воды. Это становится возможным из-за наличия в пассивной пленке алюминия структурных дефектов, непроницаемых для кислорода воздуха, но раскрывающихся при контакте с жидкой водой, например за счет эффекта Ребиндера. Другой возможной причиной разрушения защитной пленки является ее химическое растворение, которое будет происходить локально в ее наиболее дефектных местах. Этому способствует образование микромицетами жидкого экссудата с основными свойствами. При $\text{pH} > 7$ растворение оксидных соединений алюминия происходит в основном с образованием ионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$ [119, 120] и включает в себя

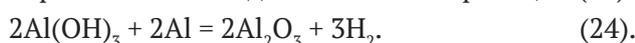
гидратацию оксида и растворение образовавшегося гидроксида алюминия по схемам (21)–(23):



или



Согласно работе [121], при контакте гидроксида алюминия с металлическим алюминием может происходить, так называемый, «регидролиз» гидроксида алюминия, приводящий к образованию оксида алюминия по реакции (24):



Образовавшийся оксид алюминия менее проницаем для молекул воды, чем гидроксид алюминия. Раскрывшиеся при контакте с водой дефекты закрываются вновь сформировавшимся оксидом, что существенно тормозит биокоррозию металла.

На стадии индукции [77–80] происходит разрушение структурных мостиков Al–O–Al с образованием связей Al–OH; одновременно нарастает рН экссудата, образуемого микромицетами, значение которого может достигать до 11. При толщине пассивной пленки алюминия, составляющей 2–4 нм [76], над поверхностью чистого металла может быть расположено 5–10 слоев оксида алюминия. По всей видимости, наиболее дефектной структурой будет обладать пассивная пленка, локализованная на границах кристаллических зерен [79].

Гидроксильные группы способны диффундировать от поверхности раздела «экссудат – пассивная пленка» к поверхности раздела «пассивная пленка – алюминий», образуя в объеме структурные гидроксиды. Диффузия OH-групп существенно ускоряется с увеличением коли-

чества дефектов в оксиде алюминия [80]. Когда OH-группы достигают металлического алюминия, происходит «регидролиз» гидроксида алюминия по реакции (24). Образовавшийся оксид алюминия будет увеличивать толщину пассивной пленки и может вновь подвергаться гидролизу. Интенсификации процесса будет способствовать разрушение оксидного покрытия.

В экспериментах нами замечено образование водорода и насыщение им капель жидкого экссудата, прилегающего к поверхностям образцов (рис. 9). Если скорость образования водорода больше скорости его диффузии, образующийся водород, накапливаясь под оксидным покрытием, может приводить к его разрушению [75]. Оксидное покрытие является существенным препятствием для образующегося водорода, поскольку коэффициент диффузии водорода в оксиде составляет 10^{-13} – 10^{-14} см²/с [122, 123]. В свою очередь, эффективный коэффициент диффузии OH-групп в оксиде значительно меньше и составляет $\sim 10^{-17}$ см²/с [80]. Условное окончание периода индукции связано с тем, что гидролизованная пассивная пленка локально растворяется в наиболее дефектных местах, что приводит к интенсификации биокоррозии.

Стадия интенсивной биокоррозии алюминия. По мере протекания окисления металла точечные сквозные дефекты увеличиваются, возрастает их количество на единицу поверхности. Образовавшийся гидроксид алюминия закрывает большую часть поверхности алюминия. В процессе окисления алюминия в зонах сквозных дефектов образуются мицеллы гидроксида алюминия, не препятствующие переносу воды к окисляющемуся металлу, заполняющие объем дефекта и со временем выходящие на поверхность алюминия. Далее это приводит к образованию водонасыщенного геля, обволакивающего корродирующий участок поверхности образца металла.

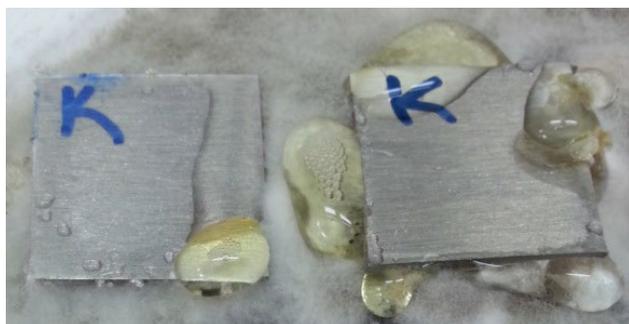


Рис. 9. Образование водорода, образующегося при взаимодействии экссудата со сплавом Д16Т в местах его контакта с газом мицелия микромицетов

Перенос гидроксида алюминия осуществляется главным образом ионами $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ [118]. Массоперенос препятствует быстрому накоплению твердых продуктов коррозии на поверхности алюминия и способствует увеличению скорости биокоррозии. Со временем происходит преобразование гелеобразного гидроксида алюминия, обволакивающего поверхность металла, в его кристаллическую форму. С течением времени гель стареет: теряет молекулы воды, структурируется, уплотняется и теряет способность пропускать воду к поверхности окисляемого металла [77]. При недостатке гидроксид-ионов происходит уменьшение водопроницаемости за счет увеличения объема продуктов коррозии и структурирования свежесформированного гидроксида. Эти процессы можно представить схемой: *мицеллы $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ водонасыщенный гель \rightarrow структурированный гель \rightarrow кристаллические продукты коррозии*. С этого момента наблюдается замедление общей скорости биокоррозии алюминия. Интенсивное окисление металла постепенно затухает.

Изменение pH экссудата в процессе биокоррозии алюминия. Нами замечено, что в изучаемой системе значение pH экссудата, образующегося на границе «металл – консорциум микромицетов», может как возрастать, так и снижаться. Известно [124], что в процессе гидратации оксида алюминия, формирующего поверхностную пассивную пленку, образуются гидроксид-ионы, которые различным образом связаны с поверхностью металла. Формирование поверхностного заряда контролируется адсорбцией протонов и

гидроксид-ионов активными центрами поверхности. Поверхность гидроксида алюминия является амфотерной и в зависимости от pH среды может выступать в качестве кислоты или основания Бренстеда. Как известно, при значении pH, меньшем значения, соответствующего точке нулевого заряда (ТНЗ), поверхность заряжается положительно, при большем значении pH – отрицательно. В зависимости от типа оксида алюминия значение ТНЗ может изменяться от ~7 до ~10 [124]. Уменьшение pH экссудата на стадии интенсивной биокоррозии алюминия связано с растворением гидроксида алюминия, а возрастание pH – с объединением $\text{Al}(\text{OH})_3$ в цепочки (полимеризацией) [118], сопровождающимся потерей ионов OH^- по реакции (25):



Эти процессы конкурируют между собой. В свою очередь на стадии инициирования биокоррозии (3–5 сут) pH экссудата может достигать 8–9, что связано с образованием клетками микромицетов АФК и их взаимодействием с водой и кислородом воздуха. Данные наблюдения подтверждены нами для широкого ряда металлов [125, 126].

Финишные этапы биокоррозии. Процесс биокоррозии заканчивается при истощении питательной среды и прекращении жизнедеятельности микромицетов. В наших экспериментах спустя не менее десяти месяцев экспозиции наблюдалось полное истощение питательной среды. Продукты биокоррозии алюминия последовательно превращались из геля (рис. 10) в раз-



а



б

Рис. 10. Продукты биокоррозии сплава: гель и студень на местах образования экссудата (а); кристаллические продукты коррозии (б)

ноцветные кристаллические образования неправильной формы (рис. 11). Поверхность образцов, которая находилась в непосредственном контакте с газом микромицетов, подверглась существенным разрушениям (рис. 12).

Оценка коррозионных повреждений. Коррозионные разрушения развиваются по механизму питтинговой коррозии, переходящей в язвенную, и локализуются в местах контакта алюминия с экссудатом, продуцируемым микромицетами. После 10 месяцев экспозиции вся поверхность образцов, находящаяся в тесном контакте с мицелием консорциума микроскопических грибов, была подвергнута коррозионным поражениям. Характерными признаками финальной стадии биокоррозии сплавов

алюминия являются глубокие язвы (до 2–3 мм) и каверны различной формы, заполненные продуктами коррозии (рис. 11, 12).

Наряду с продуктами коррозии белого и коричневого цвета в виде скоплений неправильной формы, мы наблюдали незначительное количество продуктов коррозии светло-голубого оттенка, характерных для соединений меди (рис. 13).

В табл. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов коррозии образца Д16Т, которые были собраны с разных участков поверхности. В процессе разрушения материала в условиях воздействия микромицетов в его продуктах коррозии нами были обнаружены некоторые кислородные соединения алюминия:

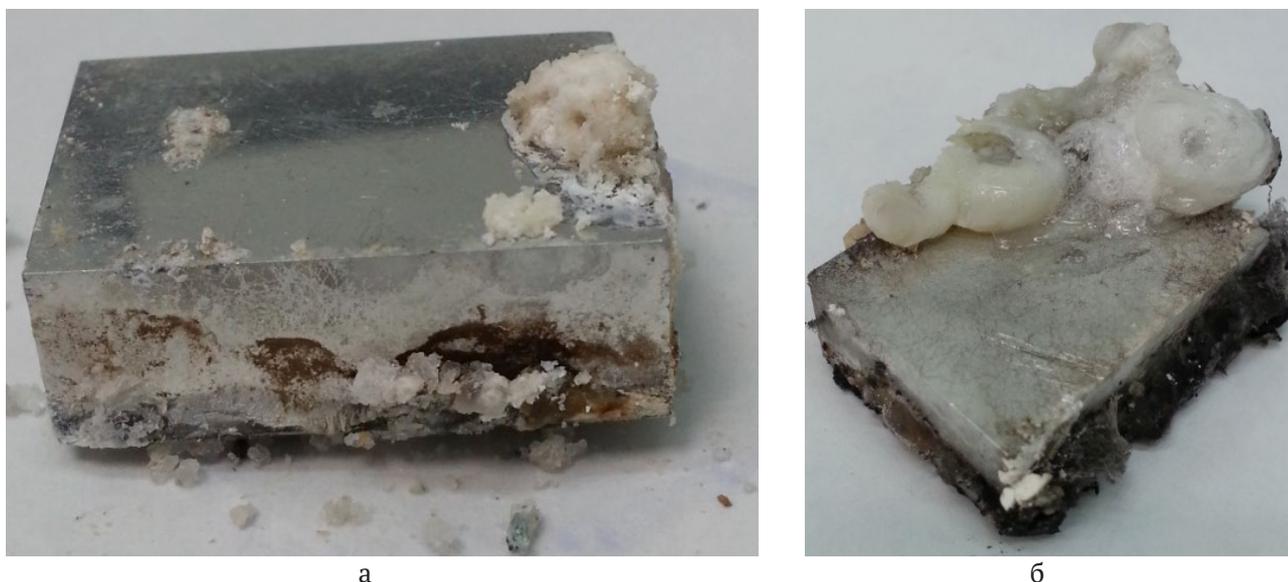


Рис. 11. Внешний вид образцов с продуктами коррозии: (а) спустя 3 месяца с начала эксперимента; (б) спустя 10 месяцев с начала эксперимента



Рис. 12. Внешний вид образца без продуктов коррозии на заключительных этапах эксперимента (10 мес): боковые грани образца (а) (четко видна подповерхностная коррозия); поверхность, находившаяся в непосредственном контакте с газом консорциума микромицетов (б)

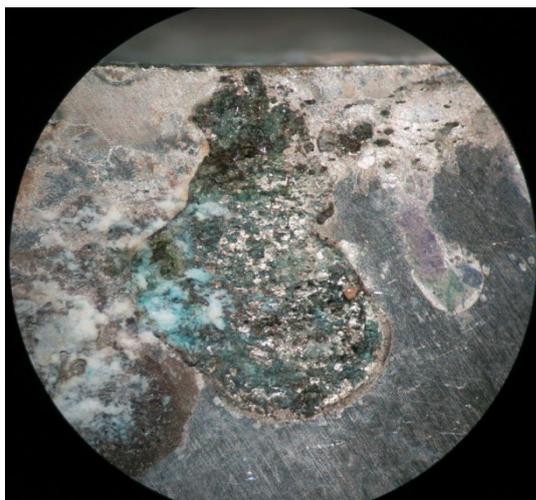


Рис. 13. Продукты коррозии меди на поверхности образца

$\gamma\text{-Al(OH)}_3$, $\gamma\text{-AlO(OH)}$, $5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ [120, 127, 128], меди и магния.

EDS-анализ подтвердил присутствие в продуктах коррозии кислородных соединений алюминия, меди и магния [121, 129]. На рис. 14 приведены результаты EDS-анализа продуктов коррозии образца сплава Д16Т, собранных с разных участков поверхности образца. Помимо кислорода среди неметаллов были зафиксированы фосфор, сера и азот. На наш взгляд, источниками этих неметаллов являются остатки кле-

ток микроскопических грибов и элементы питательной среды.

На начальном этапе наблюдается локальная избирательная коррозия на небольшой площади, которая интенсивно распространяется вглубь металла по границам зерен. Далее локальная коррозия в виде пятен распространяется по поверхности образцов. Наблюдения с помощью электронного микроскопа позволили обнаружить наличие очагов межкристаллитной коррозии (рис. 15). Глубина коррозионных поражений на некоторых участках поверхности достигает 1.5–2.0 мм. Коррозионно-активная среда, формирующаяся в результате жизнедеятельности микроскопических грибов и содержащая АФК и гидроксид-ионы, поступает вглубь металла и разрушает внешние границы зерен сплава Д16Т. Происходит фрагментарное разрушение зерен. В этом случае материал границы зерен выполняет роль анода по отношению к зернам, богатым медью, которые являются катодными участками.

Микроструктурные исследования образцов показали наличие участков биокоррозионных разрушений под поверхностью металла. Подповерхностная коррозия начинается на поверхности металла и распространяется вглубь. Мицелий микроскопических грибов может легко проникать в образующиеся полости в объеме сплава, что будет способствовать углублению процесса.

Таблица 1. Данные рентгеноструктурного анализа продуктов коррозии сплава Д16Т

Расположение участков (№ 1, № 2) на поверхности образца с продуктами коррозии, для которых проводился рентгенофазовый анализ	Номер участка поверхности	2θ, град	d, нм	I, %	Фаза
40.2	2.2432	12.35	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$		
43.54	2.0785	37.18	Al		
44.8	2.0230	58.70	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$		
0.64	1.8025	16.97	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$		
65.18	1.4312	15.46	Al		
2	35.22	2.5481	9.16	AlO(OH)	
	36.9	2.4358	12.07	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	
	38.69	2.3278	45.20	$5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	
	40.26	2.2400	9.60	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	
	44.94	2.0170	100	Al	
	50.7	1.8005	15.13	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	
	65.28	1.4293	51.96	Al	
	78.3	1.2205	22.15	Al	

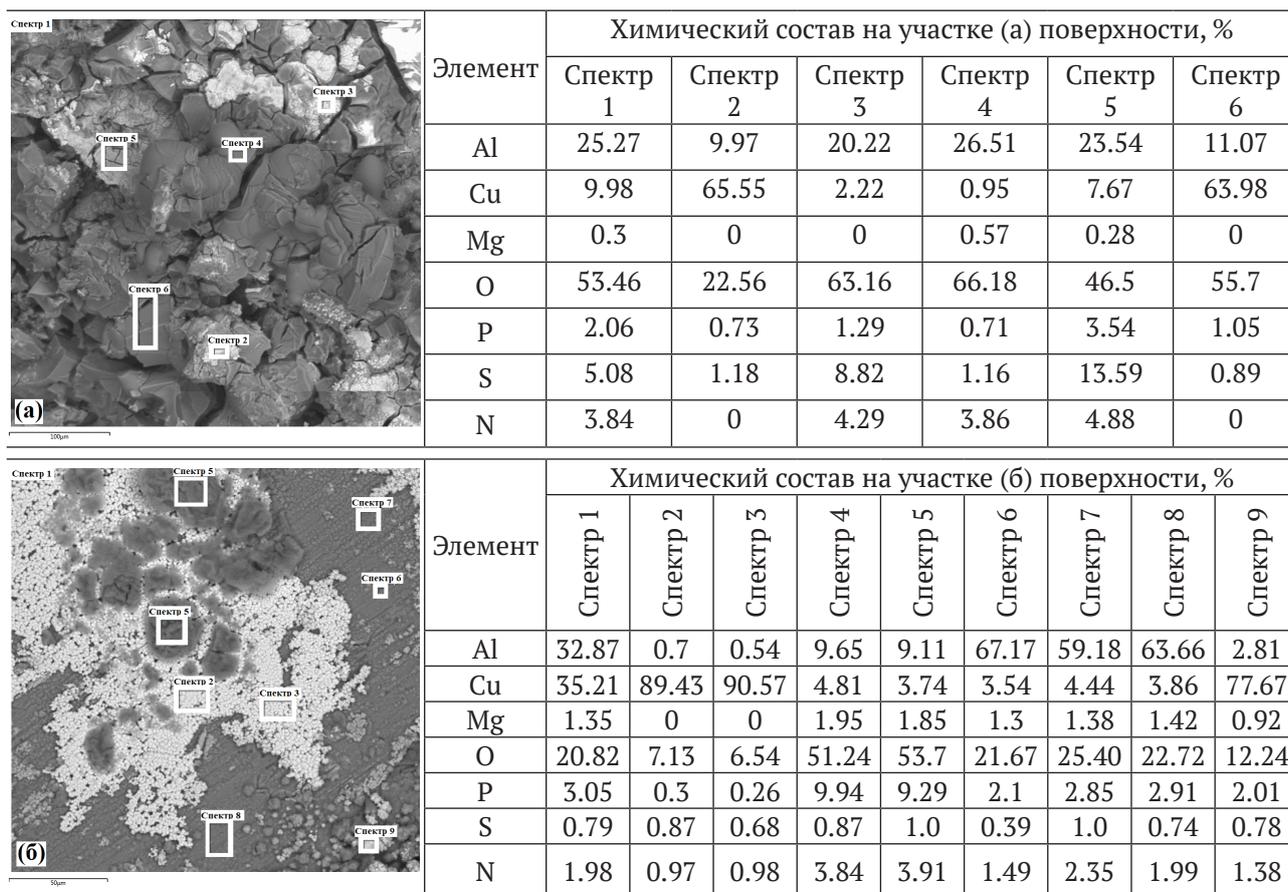
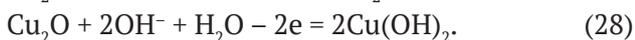
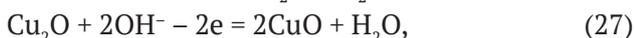
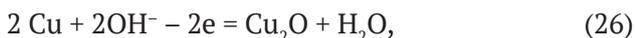


Рис. 14. Результаты EDS-анализа продуктов коррозии на участках (а) и (б) поверхности образца

Наличие в составе продуктов биокоррозии сплава Д16Т соединений меди и магния можно объяснить компонентно-избирательной коррозией сплава и селективным вытравливанием из его структуры алюминия. В поверхностных слоях Д16Т происходит более интенсивное разрушение алюминия. Взаимодействие меди и магния с АФК при pH > 7 также термодинамически возможно. Это подтверждено EDS-анализом продуктов коррозии, изученных на поперечном шлифе образца (Табл. 1).

Мы полагаем, что окисление меди в щелочной среде реализуется с образованием кислородных соединений меди по схемам (26)–(28):



Межкристаллитная коррозия. Из анализа литературных данных следует, что движущей силой МКК является разница электрохимических потенциалов, возникающая на границе раздела матрица/частица (алюминиевый твердый раствор/вторая фаза), величина которой, в

общем случае, тем больше, чем менее когерентна межфазная граница и чем больше размер частицы [130].

Интенсивность и глубина МКК зависят от строения матрицы, и прежде всего от протяженности и структуры границ зерен и субзерен [131]. Поскольку сплав Д16Т находится на границе (α + S) и (α + S + θ) областей, то в нем могут выделяться два вида упрочняющих частиц – θ (Al₂Cu) и S (Al₂MgCu), поляризация которых по отношению к матрице различна: θ фаза является катодом по отношению к матрице, а S фаза – анодом.

Фаза интерметаллидного соединения Al₂Cu выделяется по границам зерен, является малоустойчивой и избирательно разрушается вследствие электрохимической гетерогенности. Из интерметаллидного соединения Al₂Cu алюминий может избирательно переходить в раствор, а медь образует конгломераты неправильной формы. Поверхность становится пористой, образуются полости различной конфигурации и глубины (рис. 15, 16). В дальнейшем и медь подвергается разрушению, о чем свидетельствует наличие продуктов ее окисления.

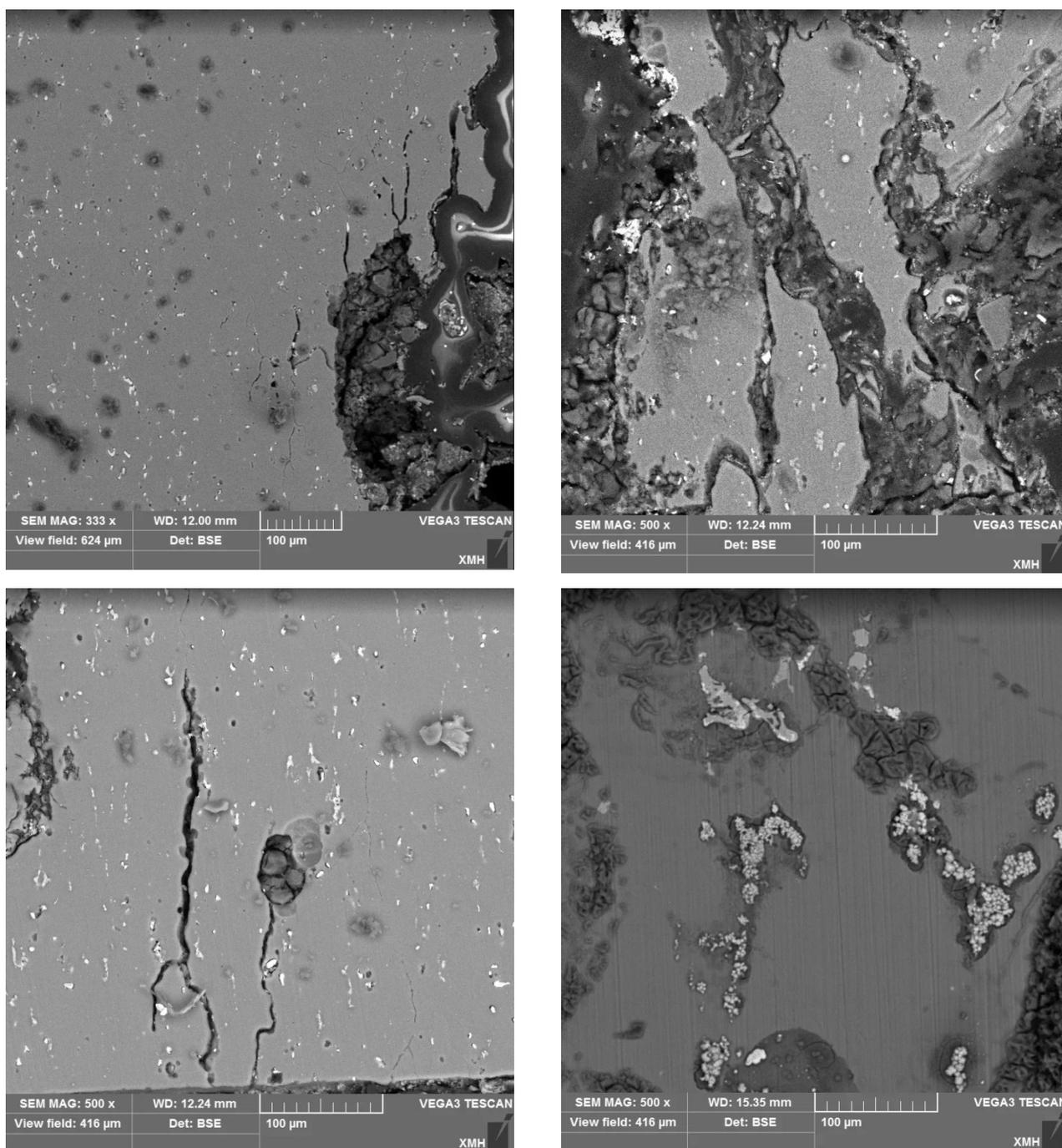


Рис. 15. Микроструктуры разных участков поверхности бокового шлифа образца с очагами межкристаллитной коррозии

Процесс растворения S фазы более сложен. Сначала она растворяется по анодному механизму, теряя ионы алюминия и магния. Это приводит к изменению химического состава фазы, и она становится катодом по отношению к матрице с соответствующим изменением механизма ее выкрашивания [130].

Исходя из полученных данных можно заключить, что МКК сплава Д16Т в условиях воздейст-

вия на него микроскопических грибов обусловлена синергическим эффектом структурных и фазовых факторов. Коррозионные поражения характеризуются большой глубиной и разветвленностью. Это может быть обусловлено выделением фаз по границам субзерен и возникновением большей движущей силы коррозии (разницей электрохимических потенциалов). Наряду с этим наблюдаются сравнительно узкие, но

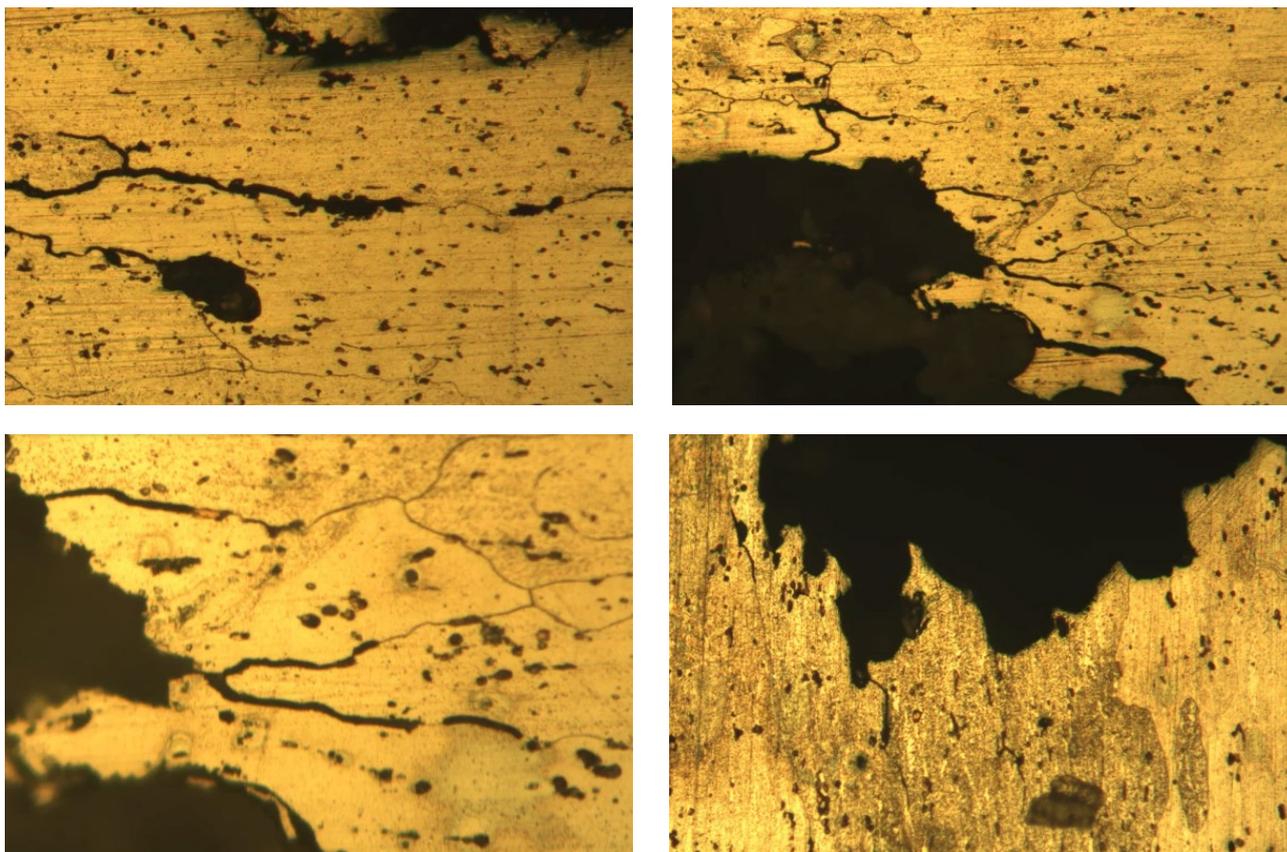


Рис. 16. Очаги межкристаллитной коррозии образцов

весьма глубокие каналы коррозионных поражений, которые сливаются в сплошные коррозионные очаги в виде язв. Такая картина может быть обусловлена распадом твердого раствора, который приводит к формированию в рекристаллизованных областях крупных частиц стабильных S и θ фаз [132, 133].

Классические методы защиты от коррозии, заключающиеся в применении органических ингибиторов или покрытий на основе полимерных материалов, в условиях развития микроскопических грибов становятся малоэффективны. Гораздо чаще специалисты предлагают методы ингибирования, а не борьбы с биокоррозией. Тактика борьбы с биокоррозией металлов при воздействии микромицетов должна учитывать особенности биохимических механизмов функционирования микроорганизмов. Только зная механизмы взаимодействия в системе «микроорганизм – металл», можно создать эффективные способы защиты металлов от биокоррозии.

Образование и выделение во внешнюю среду микромицетами активных форм кислорода является одним из факторов биокоррозии. Гиперпродукция АФК может быть следствием окисли-

тельного стресса микромицетов. Это может быть вызвано нарушением естественного «редокс-статуса» клеток микроскопических грибов, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью металла. Наличие воды способствует превращению АФК в их наиболее стабильные и «долгоживущие» формы, которые либо сами являются инициаторами биокоррозии дюралюминия и его сплавов, либо запускают каскад реакций с участием гидроксидных ионов.

На модельных системах показано, что поверхность сплава алюминия, контактировавшая с консорциумом микромицетов, подвергается глобальным разрушениям, что является недопустимым при эксплуатации оборудования или изделия в условиях воздействия микромицетов. Основываясь на подробном изучении механизма возникновения и развития биокоррозии дюралюминия при воздействии на него микроскопических грибов, будут разработаны эффективные методы защиты от биокоррозии.

4. Заключение

В процессе жизнедеятельности микроскопических грибов образуются активные формы

кислорода, инициирующие биокоррозию сплава Д16Т. Начальная стадия биокоррозии обусловлена гидролизом защитной пассивной пленки алюминия. На стадии интенсивной биокоррозии образуются кислородсодержащие соединения алюминия в виде водонасыщенного геля. Далее происходит наработка этого продукта коррозии и уменьшение его водопроницаемости. Гель подвергается «старению» и превращается в кристаллические продукты. Конидии и гифы микроскопических грибов адгезируются, механически закрепляются на поверхности металла и проникают в поверхностные слои и вглубь металла, вызывая его коррозионные разрушения в виде питтингов, язв и каверн. Инициирование биокоррозии металлов является следствием гиперпродукции клетками микромицетов активных форм кислорода в результате окислительного стресса. Это может являться их защитной стратегией, направленной на разрушение ксенобиотического материала.

Развитие межкристаллитной и точечной (питтинговой) коррозии сплава Д16Т под действием микромицетов происходит в местах контакта с экссудатом, который за счет протекания каскада реакций с участием АФК локально обогащается гидроксид-ионами. Зарождение и развитие питтинга на поверхности дюралюминия протекает в дефектах пассивной оксидной пленки вследствие вытеснения кислородсодержащих поверхностных соединений алюминия и их взаимодействия с коррозионно-активными анионами ОН⁻ и АФК. Пероксид водорода, как промежуточный продукт метаболизма микромицетов, на поверхности сплава Д16Т может участвовать в фентоновском процессе или гетерогенно разлагаться, также провоцируя развитие биокоррозии алюминия.

Конечной целью исследований микробной коррозии металлов является разработка молекулярных инструментов, направленных на диагностику возникновения, изучения механизмов и скорости биокоррозии металлов. Это позволит реализовать наиболее эффективные стратегии защиты от биоразрушений материалов. Необходим системный биологический подход, включающий инновационные методы выделения и характеристики коррозионно-активных штаммов микроскопических грибов; проведение функциональных геномных исследований; изучение особенностей функционирования микробных сообществ и динамично развивающихся взаимоотношений с занимаемыми ими сре-

дами обитания; уникальных метаболитов, являющихся конечными точками специфических клеточных процессов.

Для определения диагностических признаков биокоррозионных процессов металлов необходимо осуществлять систематическое изучение уникальных химических и биохимических процессов, протекающих в живых клетках, в том числе, изучение их низкомолекулярных метаболитических профилей.

Изучение механизмов коррозии металлов с участием микробных сообществ приведет к новым стратегиям защиты от биокоррозии. Наши успехи в понимании механизмов коррозии металлов в условиях воздействия различных микробиомов явно находятся в зачаточном состоянии, но междисциплинарные электрохимические, микробиологические и молекулярные инструменты поспособствуют развитию быстрого прогресса в этой области.

Заявленный вклад авторов

Белов Д. В. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Беляев С. Н. – проведение экспериментальных исследований, написание литературного обзора и редактирование текста.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Колесникова Н. Н., Луканина Ю. К., Хватов А. В. Биологическая коррозия металлических конструкций и защита от нее. *Вестник Казанского технологического университета*. 2013;16(1): 170–174. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18726011>
2. Lekbach Y., Liu T., Li Y., Moradi M., Dou W., Xu D., Smith J. A., Lovley D. R. Microbial corrosion of metals: The corrosion microbiome. *Advances in Microbial Physiology*. 2021;78: 317–390. <https://doi.org/doi:10.1016/bs.ampbs.2021.01.002>
3. Tang H. Y., Yang C., Ueki T., Pittman C. C., Xu D., Woodard T. L., Holmes D. E., Gu T., Wang F., Lovley D. R. Stainless steel corrosion via direct iron-to-microbe electron transfer by *Geobacter* species. *The ISME Journal: Multidisciplinary Journal of Microbial Ecology*. 2021;15: 3084–3093. <https://doi.org/10.1038/s41396-021-00990-2>

4. Tang H. Y., Holmes D. E., Ueki T., Palacios P. A., Lovley D. R. Iron corrosion via direct metal-microbe electron transfer. *mBio*. 2019;10(3): e00303-19. <https://doi.org/10.1128/mBio.00303-19>
5. Deutzmann J. S., Sahin M., Spormann A. M. Extracellular enzymes facilitate electron uptake in biocorrosion and bioelectrosynthesis. *mBio*. 2015;6(2): e00496-15. <https://doi.org/10.1128/mbio.00496-15>
6. Costerton J. W., Geesey G. G., Cheng K. J. How bacteria stick. *Scientific American*. 1978;238(1): 86–95. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0178-86>
7. Li X., Duan J., Xiao H., Li Y., Liu H., Guan F., Zhai X. Analysis of bacterial community composition of corroded steel immersed in sanya and xiamen seawaters in China via method of illumina MiSeq Sequencing. *Frontiers in Microbiology*. 2017;8: 1737. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01737>
8. Cetin D., Aksu M. L. Corrosion behavior of low-alloy steel in the presence of *Desulfotomaculum* sp. *Corrosion Science*. 2009;51(8): 1584–1588. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.001>
9. Wikieł A. J., Datsenko I., Vera M., Sand W. Impact of *Desulfovibrio alaskensis* biofilms on corrosion behaviour of carbon steel in marine environment. *Bioelectrochemistry*. 2014;97: 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2013.09.008>
10. Zhang P., Xu D., Li Y., Yang K., Gu T. Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm. *Bioelectrochemistry*. 2015;101: 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2014.06.010>
11. McBeth J. M., Emerson D. In situ microbial community succession on mild steel in estuarine and marine environments: Exploring the role of iron-oxidizing bacteria. *Frontiers in Microbiology*. 2016; 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00767>
12. Dinh H. T., Kuever J., Mußmann M., Hassel A. W., Stratmann M., Widdel F. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms. *Nature*. 2004;427(6977): 829–832. <https://doi.org/10.1038/nature02321>
13. Beech I. B., Gaylarde C. C. Adhesion of *Desulfovibrio desulfuricans* and *Pseudomonas fluorescens* to mild steel surfaces. *Journal of Applied Bacteriology*. 1989;67(2): 201–207. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1989.tb03396.x>
14. Zottola E. A. Characterization of the attachment matrix of *Pseudomonas fragi* attached to non-porous surfaces. *Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*. 1991;5(1-2): 37–55. <https://doi.org/10.1080/08927019109378227>
15. Siqueira V. M., Lima, N. Biofilm formation by filamentous fungi recovered from a water system. *Journal of Mycology*. 2013; Article ID 152941: 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/152941>
16. Fox E. P., Singh-Babak S. D., Hartooni N., Nobile C. J. Biofilms and antifungal resistance. *Antifungals: From Genomics to Resistance and the Development of Novel Agents*. 2015; 71–90. <https://doi.org/10.21775/9781910190012.04>
17. Müller F.-M. C., Seidler M., Beauvais A. *Aspergillus fumigatus* biofilms in the clinical setting. *Medical Mycology*. 2011;49(S1): S96–S100. <https://doi.org/10.3109/13693786.2010.502190>
18. Reichhardt C., Ferreira J. A. G., Joubert L.-M., Clemons K. V., Stevens D. A., Cegelski L. Analysis of the *Aspergillus fumigatus* biofilm extracellular matrix by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *ASM Journals. Eukaryotic Cell*. 2015;14(11): 1064–1072. <https://doi.org/10.1128/EC.00050-15>
19. Donlan R. M. Biofilms: Microbial life on surfaces. *Emerging Infectious Diseases*. 2002;8(9): 881–890. <https://doi.org/10.3201/eid0809.020063>
20. Горбушина А. А., Панина Л. К. Адгезия конидий микромицетов к полимерным материалам. *Микология и фитопатология*. 1992;26(5): 372–377.
21. Калинина И. Г., Гумаргалиева К. З., Кузнецова О. Н., Заиков Г. Е. Взаимосвязь адгезии конидий микроскопического гриба *Trichoderma viride* с электрохимическими свойствами металлов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012;15(12): 115–118. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17846266>
22. Joubert L.-M., Ferreira J. A., Stevens D. A., Nazik H., Cegelski L. Visualization of *Aspergillus fumigatus* biofilms with scanning electron microscopy and variable pressure-scanning electron microscopy: A comparison of processing techniques. *Journal of Microbiological Methods*. 2017;132: 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2016.11.002>
23. González-Ramírez A.I., Ramírez-Granillo A., Medina-Canales M.G., Rodríguez-Tovar A. V., Martínez-Rivera M. A. Analysis and description of the stages of *Aspergillus fumigatus* biofilm formation using scanning electron microscopy. *BMC Microbiology*. 2016;16, 243. <https://doi.org/10.1186/s12866-016-0859-4>
24. Villena G. K., Fujikawa T., Tsuyumu S., Gutiérrez-Correa M. Structural analysis of biofilms and pellets of *Aspergillus niger* by confocal laser scanning microscopy and cryo scanning electron microscopy. *Bioresource Technology*. 2010;101(6): 1920–1926. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.036>
25. Denkhaus E., Meisen S., Telgheder U., Wingen J. Chemical and physical methods for characterisation of biofilms. *Microchimica Acta*. 2007;158(1-2): 1–27. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0688-5>
26. Beech I. B., Sunner J. A., Hiraoka K. Microbe-surface interactions in biofouling and biocorrosion processes. *International Microbiology*. 2005;8:157–168. PMID: 16200494. <https://doi.org/10.2436/IM.V8I3.9522>
27. Beech I. B., Sunner J. Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and

metals. *Current Opinion in Biotechnology*. 2004;15(3): 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2004.05.001>

28. Yang S. L., Chung K. R. The NADPH-oxidase-mediated production of hydrogen peroxide (H₂O₂) and resistance to oxidative stress in the necrotrophic pathogen *Alternaria alternata* of citrus. *Molecular Plant Pathology*. 2012;13(8): 900–914. <https://doi.org/10.1111/j.1364-3703.2012.00799.x>

29. Гесслер Н. Н., Аверьянов А. А., Белозерская Т. А. Активные формы кислорода в регуляции развития грибов (Обзор). *Биохимия*. 2007;72(10): 1342–1364. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9601862>

30. Gamaley I. L., Klyubin N. N. The role of hydrogen peroxide as a second messenger. *Tsitologiya*. 1996;38(12): 1242–1247. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=14933936>

31. Барсукова М. Е., Веселова И. А., Шеховцова Т. Н. Основные методы и подходы к определению маркеров окислительного стресса – органических пероксидных соединений и пероксида водорода. *Журнал аналитической химии*. 2019;74(5): 335–349. <https://doi.org/10.1134/S0044450219020038>

32. Hansberg W., Aguirre J. Hyperoxidant states cause microbial cell differentiation by cell isolation from dioxygen. *Journal of Theoretical Biology*. 1990;142(2): 201–221. PMID: 2352433. [https://doi.org/10.1016/s0022-5193\(05\)80222-x](https://doi.org/10.1016/s0022-5193(05)80222-x)

33. Sideri M., Georgiou C. D. Differentiation and hydrogen peroxide production in *Sclerotium rolfsii* are induced by the oxidizing growth factors, light and iron. *Mycologia*. 2000;92(6): 1033–1042. <https://doi.org/10.2307/3761468>

34. Ткачук В. А., Тюрин-Кузьмин П. А., Белоусов В. В., Воротников А. В. Пероксид водорода как новый вторичный посредник. *Биологические мембраны*. 2012;29(1–2): 21–37. Режим доступа: <https://istina.msu.ru/media/publications/articles/300/3a4/1513469/BMM0021.pdf>

35. Zúñiga-Silva J. R., Chan-Cupul W., Kuschik P., Loera O., Aguilar-López R., Rodríguez-Vázquez R. Effect of Cd²⁺ on phosphate solubilizing abilities and hydrogen peroxide production of soil-borne micromycetes isolated from *Phragmites australis*-rhizosphere. *Ecotoxicology*. 2015;25(2): 367–379. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1595-5>

36. Zhang J., Miao Y., Rahimi M. J., Zhu H., Steindorff A., Schiessler S., Cai F., Pang G., Chenthamara K., Xu Y., Kubicek C. P., Shen Q., Druzhinina I. S. Guttation capsules containing hydrogen peroxide: an evolutionarily conserved NADPH oxidase gains a role in wars between related fungi. *Environmental Microbiology*. 2019;21(8): 2644–2658 <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14575>

37. Stosz S. K., Fravel D. R., Roberts D. P. In vitro analysis of the role of glucose oxidase from *Talaromyces flavus* in biocontrol of the plant pathogen *Verticillium dahliae*. *Applied and Environmental Microbiology*. 1996;62(9): 3183–3186. <https://doi.org/10.1128/aem.62.9.3183-3186.1996>

38. Murray F. R., Llewellyn D. J., Peacock W. J., Dennis E. S. Isolation of the glucose oxidase gene from *Talaromyces flavus* and characterisation of its role in the biocontrol of *Verticillium dahliae*. *Current Genetics*. 1997;32(5): 367–375. <https://doi.org/10.1007/s002940050290>

39. Yang C.-A., Cheng C.-H., Lo C.-T., Liu S.-Y., Lee J.-W., Peng K.-C. A Novel Amino Acid Oxidase from *Trichoderma harzianum* ETS 323 Associated with Antagonism of *Rhizoctonia solani*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2011;59(9): 4519–4526. <https://doi.org/10.1021/jf104603w>

40. Smirnova I. P., Karimova E. V., Shneider Y. A. Antibacterial Activity of L-Lysine- α -Oxidase from the Trichoderma. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*. 2017;163(6): 777–779. <https://doi.org/10.1007/s10517-017-3901-0>

41. Heller J., Tudzynski P. Reactive oxygen species in phytopathogenic fungi: signaling, development, and disease. *Annual Review of Phytopathology*. 2011;49(1): 369–390. <https://doi.org/10.1146/annurev-phyto-072910-095355>

42. Mentges M., Bormann J. Real-time imaging of hydrogen peroxide dynamics in vegetative and pathogenic hyphae of *Fusarium graminearum*. *Scientific Reports*. 2015;5(1), 14980: 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep14980>

43. Eichlerová I., Homolka L., Lisá L., Nerud F. The influence of extracellular H₂O₂ production on decolorization ability in fungi. *Journal of Basic Microbiology*. 2006;46(6): 449–455. <https://doi.org/10.1002/jobm.200610064>

44. Zhao J., Janse B. J. H. Comparison of H₂O₂-producing enzymes in selected white rot fungi. *FEMS Microbiology Letters*. 1996;139(2-3): 215–221. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1996.tb08205.x>

45. Wiberth C.-C., Casandra A.-Z. C., Zhiliang F., Gabriela H. Oxidative enzymes activity and hydrogen peroxide production in white-rot fungi and soil-borne micromycetes co-cultures. *Annals of Microbiology*. 2019;69: 171–181. <https://doi.org/10.1007/s13213-018-1413-4>

46. Zhao Y., Li J., Chen Y., Hang H. Response to oxidative stress of *Coriolus versicolor* induced by exogenous hydrogen peroxide and paraquat. *Annals of Microbiology*. 2009;59(2): 221–227. <https://doi.org/10.1007/bf03178320>

47. Hansel C. M., Zeiner C. A., Santelli C. M., Webb S. M. Mn(II) oxidation by an ascomycete fungus

- is linked to superoxide production during asexual reproduction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2012;109(31): 12621–12625. <https://doi.org/10.1073/pnas.1203885109>
48. Hayyan M., Hashim M. A., AlNashef I. M. Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. *Chemical Reviews*. 2016;116(5): 3029–3085. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00407>
49. Winterbourn C. C. Biological chemistry of superoxide radicals. *ChemTexts (The Textbook Journal of Chemistry)*. 2020;6(1): 7. <https://doi.org/10.1007/s40828-019-0101-8>
50. Janik I., Tripathi G. N. R. The nature of the superoxide radical anion in water. *The Journal of Chemical Physics*. 2013;139(1): 014302-1–014302-7. <https://doi.org/10.1063/1.4811697>
51. Челнокова М. В., Белов Д. В., Калинина А. А., Соколова Т. Н., Смирнов В. Ф., Карташов В. Р. Активные формы кислорода в коррозии металлов. *Коррозия: материалы, защита*. 2011;3: 19–26. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16317997>
52. Белов Д. В., Челнокова М. В., Соколова Т. Н., Смирнов В. Ф., Калинина А. А., Карташов В. Р. Генерация супероксидного анион-радикала микромицетами и его роль в коррозии металлов. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2011;54(10): 133–136. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16547211>
53. De Grey A. D. N. J. HO₂·: The forgotten radical. *DNA and Cell Biology*. 2002;21(4): 251–257. <https://doi.org/10.1089/104454902753759672>
54. Bielski B. H. J., Allen A. O. Mechanism of the disproportionation of superoxide radicals. *Journal of Physical Chemistry*. 1977;81(11): 1048–1050. <https://doi.org/10.1021/j100526a005>
55. Xu W., Yu F., Yang L., Zhang B., Hou B., Li Y. Accelerated corrosion of 316L stainless steel in simulated body fluids in the presence of H₂O₂ and albumin. *Materials Science and Engineering: C*. 2018;92: 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.06.023>
56. Yu F., Addison O., Davenport A. J. A synergistic effect of albumin and H₂O₂ accelerates corrosion of Ti6Al4V. *Acta Biomaterialia*. 2015;26: 355–365. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.07.046>
57. Miyazawa T., Terachi T., Uchida S., Satoh T., Tsukada T., Satoh Y., Wada Y., Hosokawa H. Effects of hydrogen peroxide on corrosion of stainless steel, (V) characterization of oxide film with multilateral surface analyses. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2006;43(8): 884–895. <https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711173>
58. Dong C., Yuan C., Bai X., Li J., Qin H., Yan X. Coupling mechanism between wear and oxidation processes of 304 stainless steel in hydrogen peroxide environments. *Scientific Reports*. 2017;7(1): 2327. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02530-5>
59. Singh A., Chaudhary V., Sharma A. Electrochemical studies of stainless steel corrosion in peroxide solutions. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2012;30(2): 99–109. <https://doi.org/10.4152/pea.201202099>
60. Mabillean G., Bourdon S., Joly-Guillou M. L., Filmon R., Baslé M. F., Chappard D. Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium. *Acta Biomaterialia*. 2006;2(1): 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.09.004>
61. Furiya-Sato S., Fukushima A., Mayanagi G., Sasaki K., Takahashi N. Electrochemical evaluation of the hydrogen peroxide- and fluoride-induced corrosive property and its recovery on the titanium surface. *Journal of Prosthodontic Research*. 2020;64(3): 307–312. <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2019.09.002>
62. Yu F., Addison O., Davenport A. J. A synergistic effect of albumin and H₂O₂ accelerates corrosion of Ti6Al4V. *Acta Biomaterialia*. 2015;26: 355–365. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.07.046>
63. Been J., Tromans D. Titanium corrosion in alkaline hydrogen peroxide. *Corrosion*. 2000;56(8): 809–818. <https://doi.org/10.5006/1.3280584>
64. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия; 1981. 488 с.
65. Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. *Основы физики воды*. АН УССР. Институт теоретической физики. Киев: Наукова думка; 1991. 672 с.
66. *Справочник. Структура и коррозия металлов и сплавов*: Атлас. М.: Металлургия; 1989. 400 с.
67. Moon S.-M., Pyun S.-I. The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminum in alkaline solution. *Electrochimica Acta*. 1999;44: 2445–2454. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00368-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00368-5)
68. Davis G. D., Moshier W. C., Long G. G., Black D. R. Passive film structure of supersaturated Al-Mo alloys. *Journal of the Electrochemical Society*. 1991;138(11): 3194–3198. <https://doi.org/10.1149/1.2085392>
69. Nguyen L., Hashimoto T., Zakharov D. N., Stach E. A., Rooney A. P., Berkels B., Burnett T. L. Atomic-scale insights into the oxidation of aluminum. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(3): 2230–2235. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17224>
70. Hunter M. S., Fowle P. Natural and thermally formed oxide films on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*. 1956;103(9): 482–485. <https://doi.org/10.1149/1.2430389>
71. Gulbransen Earl A., Wysong W. S. Thin oxide films on aluminum. *Journal of Physical Chemistry*. 1947;51(5): 1087–1103. <https://doi.org/10.1021/j150455a004>

72. Vargel C. *Corrosion of aluminium*. Hardbound: Elsevier; 2004. 700 p.
73. Gromov A. A., Il'in A. P., Foerter-Barth U., Teipel U. D. Effect of the passivating coating type, particle size, and storage time on oxidation and nitridation of aluminum powders. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2006;42(2): 177–184. <https://doi.org/10.1007/S10573-006-0036-4>
74. Ларичев М. Н., Ларичева О. О., Лейпунский И. О., Пшеченков П. А., Жигач А. Н., Кусков М. Л., Седой В. С. Новые «реактивные» покрытия для пассивации поверхности наноразмерных частиц Al, предназначенных для энергетического использования. *Химическая физика*. 2006;25(10): 72–79. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9295873>
75. Deng Z. Y., Ferreira J. M. F., Tanaka Y., Ye J. Physicochemical mechanism for the continuous reaction of γ -Al₂O₃ modified Al powder with water. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007;90(5): 1521–1526. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01546.x>
76. Fernandez A., Sanchez-Lopez J. C., Caballero A. Characterization of nanophase Al-oxide/Al powders by electron energy-loss spectroscopy. *Journal of Microscopy*. 1998;191: 212–220. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1998.00355.x>
77. Razavi-Tousi S. S., Szipunar J. A. Mechanism of corrosion of activated aluminum particles by hot water. *Electrochimica Acta*. 2014;127: 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.024>
78. Lozhkomoev A. S., Glazkova E. A., Bakina O. V., Lerner M. I., Gotman I., Gutmanas E. Y., Kazantsev S. O., Psakhie S. G. Synthesis of core-shell Al(OH) hollow nanospheres by reacting Al nanoparticles with water. *Nanotechnology*. 2016;27(20): 205603 (7 pp). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/20/205603>
79. Kanehira S., Kanamori S., Nagashima K., Saeiki T., Visbal H., Fukui T. Controllable hydrogen release via aluminum powder corrosion in calcium hydroxide solutions. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2013;1: 296–303. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.08.001>
80. Bunker B. C., Nelson G. C., Zavadil K. R., Barbour J. C., Wall F. D., Sullivan J. P., Windisch C. F., Engelhardt M. H., Baer D. R. Hydration of passive oxide films on aluminum. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002;18(106): 4705–4713. <https://doi.org/10.1021/jp013246e>
81. Фатеев Ю. Ф., Вржосек Г. Г., Антропов Л. И. О коррозии алюминия в растворах щелочей. *Вестник Киевского политехнического института. Серия: химическое машиностроение и технология*. 1979;16: 60–63. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17937682>
82. Григорьева И. О., Дресвянников А. Ф. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия в растворах гидроксидов калия и лития. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012;15(14): 199–202. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17937682>
83. Григорьева И. О., Дресвянников А. Ф., Масник О. Ю., Закиров Р. А. Электрохимическое поведение алюминия в растворах гидроксида аммония и гидроксида натрия. *Вестник Казанского технологического университета*. 2011;6: 72–78. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16147047>
84. Pyun S. I., Moon S. M. Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2000;5(4): 267–272. <https://doi.org/10.1007/s100080050203>
85. Bryan J. M. *Aluminium and aluminium alloys in the food industry with special reference to corrosion and its prevention*. Department of Science and Industrial Research. Food Investigation Special Report. London: H. M. Stationery Office; 1948;50: p. 153.
86. Лаптев А. Б., Луценко А. Н., Курс М. Г., Бухарев Г. М. Опыт исследований биокоррозии металлов. *Практика противокоррозионной защиты*. 2016;2(80): 36–57. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29311937>
87. Nardy K., Johannes A.V. The dual role of microbes in corrosion. *The ISME Journal*. 2015;9(3): 542–551. <https://doi.org/10.1038/ismej.2014.169>
88. Смирнов В. Ф., Белов Д. В., Соколова Т. Н., Кузина О. В., Карташов В. Р. Микробиологическая коррозия материалов на основе алюминия. *Прикладная биохимия и микробиология*. 2008;44(2): 213–218. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9934660>
89. Белов Д. В., Беляев С. Н., Максимов М. В., Геворгян Г. А. Исследование коррозионного разрушения алюминиевых сплавов Д16Т и АМг6 при воздействии микроскопических грибов. *Вопросы материаловедения*. 2021;3(107): 163–183. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2021-107-3-163-183>
90. Белов Д. В., Челнокова М. В., Соколова Т. Н., Смирнов В. Ф., Карташов В. Р. О роли активных форм кислорода в иницировании коррозии металлов микроскопическими грибами. *Коррозия: материалы, защита*. 2009;11: 43–48. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13032869>
91. Коваль Э. З., Сидоренко Л. П. *Микодеструкторы промышленных материалов*. Киев: Наукова думка; 1989. 192 с.
92. Саттон Д., Фотергилл А., Ринальди М., *Определитель патогенных и условно патогенных грибов*. М.: Мир; 2001. 486 с.
93. Berridge M. V., Herst P. M., Tan A. S. Tetrazolium dyes as tools in cell biology: New insights into their cellular reduction. *Biotechnology Annual Review*. 2005;11: 127–152. [https://doi.org/10.1016/s1387-2656\(05\)11004-7](https://doi.org/10.1016/s1387-2656(05)11004-7)

94. Seidler E. The tetrazolium-fomazan system: design and histochemistry. *Progress in Histochemistry and Cytochemistry*. 1991;24(1): 1–79. [https://doi.org/10.1016/s0079-6336\(11\)80060-4](https://doi.org/10.1016/s0079-6336(11)80060-4)
95. Altman F. P. Tetrazolium salts and formazans. *Progress in Histochemistry and Cytochemistry*. 1976;9(3): 3–51. [https://doi.org/10.1016/s0079-6336\(76\)80015-0](https://doi.org/10.1016/s0079-6336(76)80015-0)
96. Rotilio G., Bray R. C., Fielden E. M. A pulse radiolysis study of superoxide dismutase. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Enzymology*. 1972;268(2): 605–609. [https://doi.org/10.1016/0005-2744\(72\)90359-2](https://doi.org/10.1016/0005-2744(72)90359-2)
97. Fridovich I. Superoxide radical and superoxide dismutases. *Annual Review of Biochemistry*. 1995;64(1): 97–112. <https://doi.org/10.1146/annurev.bi.64.070195.000525>
98. Fielden E. M., Roberts P. B., Bray R. C., Lowe D. J., Mautner G. N., Rotilio G., Calabrese L. The mechanism of action of superoxide dismutase from pulse radiolysis and electron paramagnetic resonance. Evidence that only half the active sites function in catalysis. *Biochemical Journal*. 1974;139(1): 49–60. <https://doi.org/10.1042/bj1390049>
99. Калинина А. А., Белов Д. В., Челнокова М. В., Соколова Т. Н., Москвичев А. Н., Разов Е. Н., Карташов В. Р. Соединения – акцепторы электронов в исследовании биокоррозионных явлений. *Коррозия: материалы, защита*. 2011;12: 29–32. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17241858>
100. Сирота Т. В. Цепная реакция автоокисления адреналина – модель хиноидного окисления катехоламинов. *Биофизика*. 2020;65(4): 646–655 <https://doi.org/10.31857/S0006302920040031>
101. Misra H. P., Fridovich I. The univalent reduction of oxygen by reduced flavins and quinones. *Journal of Biological Chemistry*. 1972;247(1): 188–192. [https://doi.org/10.1016/s0021-9258\(19\)45773-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)45773-6)
102. Misra H. P., Fridovich I. The role of superoxide anion in the autoxidation of epinephrine and a simple assay for superoxide dismutase. *Journal of Biological Chemistry*. 1972;247(10): 3170–3175. [https://doi.org/10.1016/s0021-9258\(19\)45228-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)45228-9)
103. Bors W., Michel C., Saran M., Lengfelder E. Kinetic investigations of the autoxidation of adrenalin. *Zeitschrift Für Naturforschung C*. 1978;33(11-12): 891–896. <https://doi.org/10.1515/znc-1978-11-1215>
104. Burns J. M., Cooper W. J., Ferry J. L., King D. W., DiMento B. P., McNeill K., Miller C. J., Miller W. L., Peake B. M., Rusak S. A., Rose A. L., Waite T. D. Methods for reactive oxygen species (ROS) detection in aqueous environments. *Aquatic Sciences*. 2012;74(4): 683–734. <https://doi.org/10.1007/s00027-012-0251-x>
105. MacNevin W. M., Urone P. F. Separation of hydrogen peroxide from organic hydroperoxides. *Analytical Chemistry*. 1953;25(11): 1760–1761. <https://doi.org/10.1021/ac60083a052>
106. Pobiner H. Determination of hydroperoxides in hydrocarbon by conversion to hydrogen peroxide and measurement by titanium complexing. *Analytical Chemistry*. 1961;33(10): 1423–1426. <https://doi.org/10.1021/ac60178a045>
107. Bunker B. C., Nelson G. C., Zavadil K. R., Barbour J. C., Wall F. D., Sullivan J. P., Windisch C. F., Engelhardt M. H., Baer D. R. Hydration of passive oxide films on aluminum. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(18): 4705–4713. <https://doi.org/10.1021/jp013246e>
108. Belitskus D. Reaction of aluminum with sodium hydroxide solution as a source of hydrogen. *Journal of the Electrochemical Society*. 1970;117: 1097–1099. <https://doi.org/10.1149/1.2407730>
109. Heusler K. E., Allgaier W. Die kinetik der auflösung von aluminium in alkalischen lösungen. *Werkstoffe und Korrosion*. 1971;22(4): 297–302. <https://doi.org/10.1002/mac0.19710220405>
110. Ribeiro T., Motta A., Marcus P., Gaigeot M.-P., Lopez X., Costa D. Formation of the OOH radical at steps of the boehmite surface and its inhibition by gallic acid: A theoretical study including DFT-based dynamics. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2013;128: 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.07.024>
111. Ren T., Yang S., Jiang Y., Sun X., Zhang Y. Enhancing surface corrosion of zero-valent aluminum (ZVAL) and electron transfer process for the degradation of trichloroethylene with the presence of persulfate. *Chemical Engineering Journal*. 2018;348: 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.216>
112. Meredith C., Hamilton T. P., Schaefer H. F. Oxywater (water oxide): new evidence for the existence of a structural isomer of hydrogen peroxide. *The Journal of Physical Chemistry*. 1992;96(23): 9250–9254. <https://doi.org/10.1021/j100202a034>
113. Jursic B. S. Density functional theory and *ab initio* study of oxywater isomerization into hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 1997;417(1-2): 81–88. [https://doi.org/10.1016/s0166-1280\(97\)00059-6](https://doi.org/10.1016/s0166-1280(97)00059-6)
114. Franz J., Francisco J. S., Peyerimhoff S. D. Production of singlet oxygen atoms by photodissociation of oxywater. *The Journal of Chemical Physics*. 2009;130(8): 084304. <https://doi.org/10.1063/1.3080808>
115. Чумаков А. А., Котельников О. А., Сливков Ю. Г., Минакова Т. С. Обоснование генерирования цвиттерионов оксидов и синглетных атомов кислорода из молекул пероксида водорода в водных растворах. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия»*. 2018;10(4): 44–59. <https://doi.org/10.14529/chem180405>
116. Шайтура Н. С., Ларичева О. О., Ларичев М. Н. Изучение механизма низкотемператур-

ного окисления микроразмерного порошка алюминия водой. *Химическая физика*. 2019;38(3): 9–23. <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030087>

117. Larichev M. N. Reaction of aluminum powders with liquid water and steam. In: (2014). *Metal Nanopowders*. Gromov A., Teipel U. (Eds.). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. W.; 2014. p. 163. <https://doi.org/10.1002/9783527680696.ch8>

118. Ларичев М. Н., Ларичева О. О., Лейпунский И. О., Пшеченков П. А. Реакция алюминиевых частиц с жидкой водой и водяным паром – перспективный источник водорода для нужд водородной энергетики. *Известия РАН. Энергетика*. 2007;5: 125–139. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9584641>

119. Zang J., Klasky M., Letellier B.C. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *Journal of Nuclear Materials*. 2009;384(2): 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.009>

120. Deng Z.-Y., Ferreira J. M. F., Tanaka Y., Ye J. Physicochemical mechanism for the continuous reaction of γ -Al₂O₃-modified aluminum powder with water. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007;90(5): 1521–1526. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01546.x>

121. Rosliza R., Izman S. SEM-EDS characterization of natural products on corrosion inhibition of Al-Mg-Si alloy. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2011;47: 395–401. <https://doi.org/10.1134/S2070205111030129>

122. Song W., Du J., Xu Y., Long B. A study of hydrogen permeation in aluminum alloy treated by various oxidation processes. *Journal of Nuclear Materials*. 1997;246(2–3): 139–143. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00146-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00146-3)

123. Ulanovskiy I. B. Hydrogen diffusion and porosity formation in aluminium. I. B. Ulanovskiy (Ed.). Moscow: Izdatelskiy Dom 'MISIS' Publ., 2015. p. 122.

124. Kaspzyk-Hordern B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2004;110(1–2): 19–48. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.02.002>

125. Belov D. V., Sokolova T. N., Smirnov V. F., Kuzina O. V., Kostyukova L. V., Kartashov V. R. Corrosion of aluminum and its alloys under the effect of microscopic fungi. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2008;44: 737–742. <https://doi.org/10.1134/S0033173208070151>

126. Белов Д. В., Беляев С. Н., Максимов М. В., Геворгян Г. А. О механизме биокоррозии сплавов алюминия Д16Т и АМг6 (обзор). *Korroziya: Materialy, Zashchita*. 2021;10: 1–10. <https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-10-1-22>

127. Lee S., Shin J. H., Choi M. Y. Watching the growth of aluminum hydroxide nanoparticles from aluminum nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in aqueous surfactant solution. *Journal of Nanoparticle Research*. 2013;15: 1473–1480. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1473-0>

128. Wefers K., Misra C., Bridenbaugh P. *Oxides and hydroxides of aluminum*. Alcoa Laboratories. 1987. 92 p.

129. Ahmed M., Qi Y., Zhang L., Yang Y., Abas A., Liang J., Cao B. Influence of Cu²⁺ ions on the corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy with microarc oxidation. *Materials*. 2020;13(11): 2647. <https://doi.org/10.3390/ma13112647>

130. Синявский В. С., Вальков В. Д., Калинин В. Д. *Коррозия и защита алюминиевых сплавов*. М.: Металлургия, 1986. 386 с.

131. Beaunier L. Corrosion of grain boundaries: initiation processes and testing. *Journal de Physique Colloques*. 1982;43(C6): 271–282. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1982624>

132. Крымский С. В., Ильясов Р. Р., Автократова Е. В., Ситдииков О. Ш., Маркуше М. В. Межкристаллитная коррозия криопрокатанного и составленного алюминиевого сплава Д16. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017;53(6): 646–655. <https://doi.org/10.7868/s0044185617060158>

133. Абрамова М. Г., Гончаров А. А. Межкристаллитная коррозия деформируемых алюминиевых сплавов при натуральных и натурно-ускоренных климатических испытаниях. *Труды ВИАМ*. 2019;11(83): 85–94. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-11-85-94>

Информация об авторах

Белов Денис Владимирович, к. х. н., доцент, с. н. с., Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7190-0477>
belov.denbel2013@yandex.ru

Беляев Сергей Николаевич, к. х. н., н. с., Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2346-9103>
serg_belyaev@bk.ru

Поступила в редакцию 29.12.2021; одобрена после рецензирования 11.04.2022; принята к публикации 15.04.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546(561.722.682.22)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9257>

Квазибинарный разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4

Ш. С. Абдуллаева✉, И. Б. Бахтиярлы, Р. Дж. Курбанова, З. М. Мухтарова

Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

Аннотация

Разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 изучен методами физико-химического анализа: дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) и методом измерения микротвердости. По результатам полученных данных была построена фазовая диаграмма разреза $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 тройной системы Cu_2S – In_2S_3 – FeS . Установлено, что разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 является квазибинарным сечением тройной Cu_2S – In_2S_3 – FeS системы и относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе обоих исходных компонентов. Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз σ_1 (твердый раствор на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$) и σ (твердый раствор на основе FeIn_2S_4). Эвтектическая точка имеет координаты: температуру 1150 К и состав 42 мол. % FeIn_2S_4 . Область твердых растворов на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ простирается до 3 мол. % FeIn_2S_4 , область твердых растворов на основе FeIn_2S_4 простирается до 5 мол. % $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при комнатной температуре.

Ключевые слова: микротвердость, фазовая диаграмма, система, квазибинарный разрез, эвтектика, твердый раствор

Для цитирования: Абдуллаева Ш. С., Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж., Мухтарова З. М. Квазибинарный разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 182–186. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9257>

For citation: Abdullaeva Sh. S., Bakhtiyarly I. B., Kurbanova R. J., Mukhtarova Z. M. Quasi-binary section $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ - FeIn_2S_4 . *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 182–186. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9257>

✉ Абдуллаева Шахри Сейфалы кызы, e-mail: sehri.abdullayeva.83@mail.ru

© Абдуллаева Ш. С., Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж., Мухтарова З. М., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Изучение систем на основе халькогенидов тяжелых металлов представляет интерес в связи актуальностью разработки новых полупроводниковых материалов с различными функциональными свойствами. К ним относятся системы на основе соединений групп I–III–VI (где I – Cu, Ag; III – Al, Ga, In; VI – S, Te) [1–8]. Тройное соединение FeIn_2S_4 относится к группе разбавленных магнитных полупроводников, которые привлекают внимание в связи с перспективностью их использования для спинтроники [9–12], изготовления диодов Шоттки, переключателей, лазеров, управляемых магнитным полем, модуляторов света и других устройств [13–16].

Данная работа является продолжением наших исследований по изучению тройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ по разрезу $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$. Исследование проводили с целью выяснения характера химического взаимодействия в тройной системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ в области с большим содержанием In_2S_3 и определения фазообразования в $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ и $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ системах [17].

Исходные компоненты разреза $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и FeIn_2S_4 образуются в бинарных соответствующих системах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$, $\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ которые, являются квазибинарными сечениями тройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ [18–20].

Соединение состава $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – плавится конгруэнтно при температуре 1085 °С, кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 0.660$ нм, $b = 0.691$ нм, $c = 0.812$ нм, $\beta = 89^\circ$, $Z = 1$ [17,18,21]. Соединение состава FeIn_2S_4 плавится конгруэнтно при температуре 1125 °С и кристаллизуется в кубической решетке с параметрами: $a = 1.053$ нм [20,24,25].

Цель настоящей работы является изучение характера химического взаимодействия между соединениями $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и FeIn_2S_4 .

2. Экспериментальная часть

Синтез образцов для исследования проводили из предварительно полученных соединений Cu_2S , In_2S_3 , FeS в вакуумированных до 1.33 Па кварцевых ампулах длиной 15–18 см диаметром 15 см при температурах 1370–1400 К. После завершения реакции выдерживали в режиме 1.5÷2 ч. После чего ампулу охлаждали до 900 К и при этой же температуре проводили длительный гомогенизирующий отжиг.

Сплавы исследовали методами физико-химического анализа: дифференциально терми-

ческого ДТА, микроструктурного МСА, рентгенофазового РФА; измерением микротвердости. ДТА проводили на термоанализаторе STA 449 F3 марки “Jupiter” (фирмы NETZSCH, Германия) при скорости нагрева 10 град/мин с использованием Pt-Pt/Rh термопары. Прибор работает под управлением программного обеспечения “Proteus”.

РФА образцов проводился на рентгенодифрактометре «D2 Phaser» (Bruker, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (Ni-фильтр). Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 0.1 и 0.2 Н. МСА сплавов системы исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах, полированных пастой. При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава NH_4NO_3 (3–8 масс. %) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.02–0.5 масс. %) + концентрированная H_2SO_4 , время травления 20 с.

3. Результаты и их обсуждение

Взаимодействие между $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и FeIn_2S_4 изучали на 15 образцах, составы которых представлены в таблице. На основании данных ДТА можно предположить, что характер взаимодействия между этими соединениями носит несложный характер, так как на термограммах образцы имеют по два эффекта.

Исследования МСА, проведенные на отшлифованных полированных поверхностях сплавов, показали, что образцы до 5 мол. % FeIn_2S_4 и 7 мол. % $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ однородные, а с увеличением содержания второго компонента образуются двухфазные

Таблица 1. Состав, результаты ДТА сплавов системы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$

Состав мол. %		Термические эффекты T, К
$\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$	FeIn_2S_4	
100	–	1360
95	5	1350, 1275
90	10	1340, 1215
80	20	1300, 1150
70	30	1240, 1150
60	40	1148, 1170
50	50	1150, 1200
40	60	1150, 1250
30	70	1300, 1155
20	80	1350, 1150
10	90	1370, 1150
5	95	1390, 1150
–	100	1400

механические смеси состоящих из твердых растворов на основе исходных компонентов ($\sigma_1 + \sigma$).

Микротвердость измеряли под нагрузкой 0.1 Н. При измерении микротвердости стабильно получили значения для $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ 2900 МПа и для FeIn_2S_4 3300 МПа (рис. 1.) Как видно из рис., значения микротвердости сплавов, богатых $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$

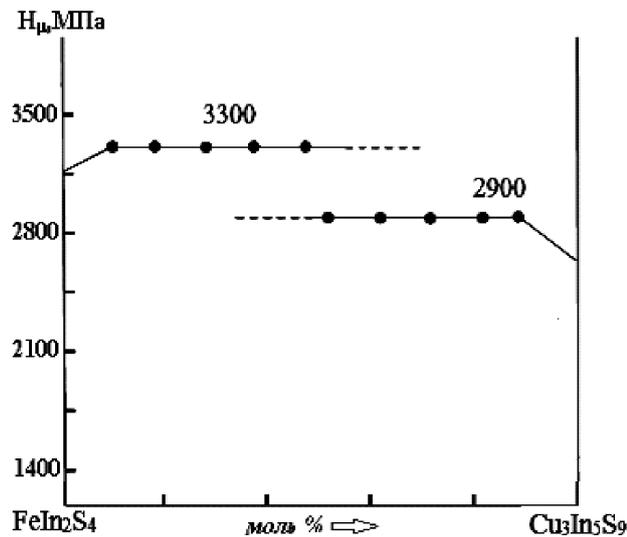


Рис. 1. H_{μ} -х диаграммы системы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$

и FeIn_2S_4 , значительно повышаются от 2700 до 2900 МПа и от 3150 до 3300 МПа при образовании твердых растворов.

Методом РФА исследованы образцы, содержащие 0, 30, 50, 70 и 100 мол. % FeIn_2S_4 .

Образцы состава 30, 50, 70 мол. % FeIn_2S_4 оказались двухфазными (рис. 2).

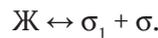
Результаты ДТА представлены в табл. 1.

По совокупности полученных результатов построена фазовая диаграмма разреза $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$, которая дает представление о характере химического взаимодействия между исходными компонентами (рис. 3)

Разрез является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{FeS}$.

Линия ликвидуса представлена двумя кривыми, отвечающими первичному выделению кристаллов σ_1 (твердый раствор на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$) и σ_2 (твердый раствор на основе FeIn_2S_4).

Совместная кристаллизация σ_1 и σ_2 фаз происходит при составе 42 мол. % FeIn_2S_4 и температуре 1150 К:



Состав эвтектики также подтверждает построение треугольника Таммана графическим

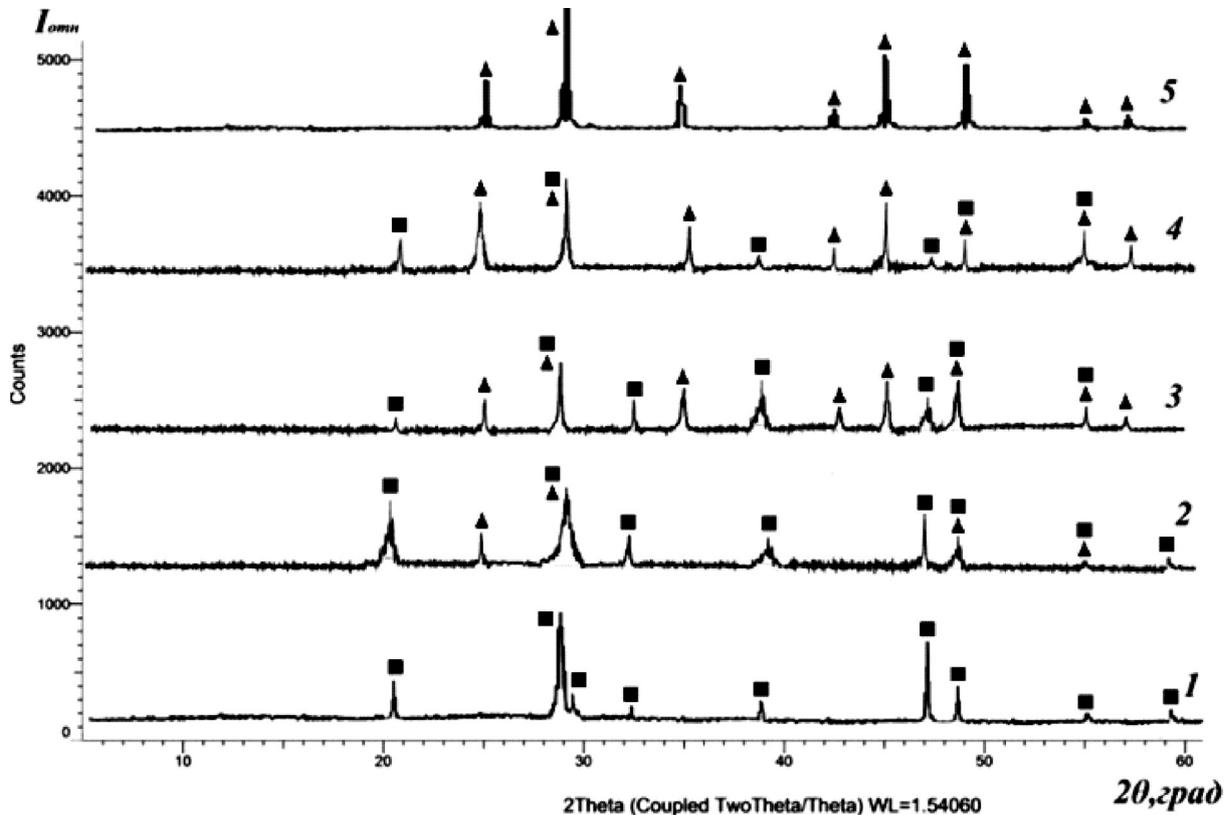


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы сплавов системы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$: 1 – $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$; 2 – 30 мол. % FeIn_2S_4 ; 3 – 50 мол. % FeIn_2S_4 ; 4 – 70 мол. % FeIn_2S_4 ; 5 – FeIn_2S_4 (▲ – FeIn_2S_4 ; ■ – $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$)

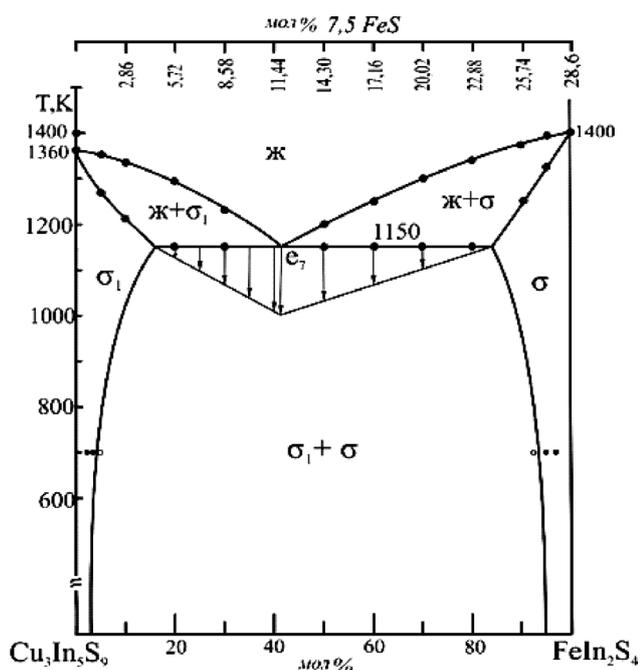


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$

методом. Как видно из рисунка, на основе компонентов имеются области твердого раствора.

Для определения границы твердого растворов дополнительно синтезировали сплавы составов: 2.0; 3.0; 5.0 мол. % FeIn_2S_4 и 3.0; 5.0; 8.0 мол. % $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$. Образцы отжигали при температуре 700 К в течение 150 ч, а затем закаляли в ледяной воде. После термообработки тщательно изучали микроструктуры этих образцов. Установили, что при температуре 700 К взаимная растворимость компонентов достигает 5 мол. % на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и 7 мол. % на основе FeIn_2S_4 . А при комнатной температуре – 3 мол. % на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и 5 мол. % на основе FeIn_2S_4 .

4. Заключение

Построена фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$. Установлено, что разрез является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{FeS}$ и относится к эвтектическому типу. Взаимная растворимость компонентов при температуре 700 К достигает 5 мол. % на основе $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и 7 мол. % на основе FeIn_2S_4 .

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных

отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Бабанлы М. Б., Юсипов Ю. А., Абишев В. Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: БГУ; 1993. 342 с.
2. Isika M., Nasser H., Ahmedova F., Guseinov A., Gasanly N. M. Optical properties of $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ single crystals by spectroscopic ellipsometry. *Optik*. 2018;171: 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.06.056>
3. Gasanly N. M. Combined low-temperature photoluminescence and thermally stimulated current studies in $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ layered single crystals. *Optik*. 2016;127(12): 5148–5151. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.03.006>
4. Бабаева Б. К. В сб.: *Тройные полупроводники и их применение*. Кишинев: Штиинца; 1976. 96 с.
5. Berends A. C., Mangnus M. J. J., Xia C., Rabouw F. T., de Mello Donega C. Optoelectronic properties of ternary I–III–VI₂ semiconductor nanocrystals: Bright prospects with elusive Origins. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2019;10(7): 1600–1616. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b03653>
6. Guseinov A. G., Kyazimzade A. G., Salmanov V. M., Mamedov R. M., Salmanova A. A., Gasanova L. G., Mahammadov A. Z. Features of laser-induced luminescence and photoconductivity of layered $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ crystals. *Optics and Spectroscopy*. 2016;121(6): 897–900. <https://doi.org/10.1134/s0030400x16120134>
7. Parlak M., Ercelebi C., Gunal I., Ozkan H., Gasanly N. M., Culfaz A. Crystal data, electrical resistivity and mobility in $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ and $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$ single crystals. *Crystal. Research and Technology*. 1997;32(3): 395–400. <https://doi.org/10.1002/crat.2170320305>
8. Tomashik V. Cu-In-S (Copper-Indium-Sulfur). In: *Non-Ferrous Metal Systems. Part 1*. Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry. 2006; 300–318. https://doi.org/10.1007/10915981_24
9. Нифтиев Н. Н. Термостимулированные токи в монокристаллах MnIn_2S_4 . *Физика и техника полупроводников*. 2002;36(7): 836–837. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21323814>
10. Myoung B. R., Lim J. T., Kim C. S. Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of FeGa_2S_4 and FeIn_2S_4 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;438: 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.056>
11. Нифтиев Н. Н., Тагиев О. Б., Мамедов Ф. М., Мурадов М. Б. Электрические свойства FeIn_2S_4 на переменном токе. *Журнал технической физики*. 2012;82(4): 147–149. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20325563>
12. Bodnar I. V., Pavlyukovets S. A., Rud V. Yu., Rud Yu. V. Growing FeIn_2S_4 single crystals and fabri-

cation of photosensitive structures on their basis. *Semiconductors*. 2009;43(11): 1510–1513. <https://doi.org/10.1134/s1063782609110190>

13. Mammadov F. M., Babanly D. M., Amiraslanov I. R., Tagiyev D. B., Babanly M. B. $\text{FeS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$ system *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021;66(10): 1533–1543. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100090>

14. Hwang Y., Choi J., Ha Y., Cho S., Park H. Electronic and optical properties of layered chalcogenide FeIn_2Se_4 . *Current Applied Physics*. 2020;20(1): 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.005>

15. Niftiyev N. N., Mammadov F. M., Muradov M. B. AC electrical conductivity of FeGaInSe_4 . *Semiconductors*. 2020;54(6): 627–629. <https://doi.org/10.1134/s1063782620060123>

16. Guseinov A. G., Salmanov V. M., Mamedov R. M., Magomedov A. Z. Specific features of photoluminescence and nanosecond relaxation of photo-current in CuIn_5S_8 crystals upon strong optical excitation. *Optics and Spectroscopy*. 2020;128(12): 1978–1982. <https://doi.org/10.1134/s0030400x20120905>

17. Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж., Абдуллаева Ш. С., Мухтарова З. М., Маммадова Ф. М., Поверхность ликвидуса квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 16–24. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3293>

18. Binsma J. J. M., Giling L. J., Bloem J. Phase relations in the system $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$. *Journal of Crystal Growth*. 1980;50(20): 429–436. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1)

19. Womes M., Olivier-Fourcade J., Jumas J.-C., Aubertin F., Gonser U. Characterization of the single phase region with spinel structure in the ternary system $\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}-\text{FeS}_2$. *Journal of Solid State Chemistry*. 1992;97(2): 249–256. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90032-q](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90032-q)

20. Mammadov F. M., Niftiyev N. N., Mammadov F. I. Synthesis and crystal structure of the FeGaInS_4 compound. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2017;2: 56–59. Режим доступа: <https://akj.az/en/journals/211>

21. Абдуллаева Ш. С., Мамедов Ф. М., Бахтиярлы И. Б. Квазибинарный разрез $\text{CuInS}_2 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$.

Журнал неорганической химии. 2020;65(1): 98–103. <https://doi.org/10.31857/S0044457X19110023>

22. Бахтиярлы И. Б., Абдуллаева Ш. С., Курбанова Р. Дж., Мамедова Ф. М., Гусейнова Ш. Б. Изучения взаимодействий в системе $\text{CuInS}_2-\text{FeS}$. *Журнал общей химии*. 2019;89(8): 1281–1285. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19080183>

23. Новикова М. А. Оптические свойства твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$. *Доклады БГУИР*. 2014;3(81): 22–26. Режим доступа: <https://doklady.bsuir.by/jour/article/view/301>

24. Боднарь И. В., Жафар М. А., Касюк Ю. В., Федотова Ю. А. Монокристаллы твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$: кристаллическая структура, спектры ядерного гамма-резонанса и тепловое расширение. *Физика и техника полупроводников*. 2017;51(3): 291–296. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.03.44195.8328>

25. Allakhverdiev K. R., Bedalova S. A., Gasanova L. G., Magomedov A. Z. Raman scattering in $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ crystals. *Physica Status Solidi (b)*. 1991;167: K75–K77. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221670157>

Информация об авторах

Абдуллаева Шахри Сейфалы кызы, аспирант, н. с., Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-17232783>
sehri.abdullayeva.83@mail.ru

Бахтиярлы Ихтияр Бахрам оглы, д. х. н., профессор, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-7765-0672>
ibakhtiyarli@mail.ru

Курбанова Руксана Джалал кызы, PhD (химия), доцент, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-6467-0079>
kurbanova.48@inbox.ru

Мухтарова Зияфат Мамед кызы, PhD (химия), доцент, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-1222-969X>
ziyafatmukhtarova@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2022; одобрена после рецензирования 04.03.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.31:546.57'289'811/23'24

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9258>

Калориметрическое определение фазовых переходов соединений Ag_8BX_6 ($B = Ge, Sn; X = S, Se$)

У. Р. Байрамова, А. Н. Поладова, Л. Ф. Машадиева, М. Б. Бабанлы✉

Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

Аннотация

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы тройные соединения Ag_8GeS_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnS_6 и Ag_8SnSe_6 , имеющие полиморфные превращения при относительно низких температурах. Были исследованы два образца каждого соединения с различными массами навесок в интервале 20–40 мг, для которых были сняты по три кривых ДСК нагревания. На основании данных кривых ДСК определены температуры и энтальпии фазовых переходов исследуемых соединений от низкотемпературной ромбической модификации к высокотемпературной кубической. Данные ДСК для каждого образца на всех кривых нагревания отличались не более чем на 2 %. Из полученных данных были рассчитаны энтропии фазовых переходов и показано, что эти значения являются аномально высокими. Также был проведен сравнительный анализ полученных термодинамических данных для соединений Ag_8GeSe_6 и Ag_8SnSe_6 с результатами, полученными методом электродвижущих сил.

Ключевые слова: Ag_8GeS_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnS_6 , Ag_8SnSe_6 , фазовый переход, термодинамические функции, энтальпия, энтропия, дифференциально-сканирующая калориметрия

Источник финансирования: работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – в рамках гранта № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

Для цитирования: Байрамова У. Р., Поладова А. Н., Машадиева Л. Ф., Бабанлы М. Б. Калориметрическое определение фазовых переходов соединений Ag_8BX_6 ($B = Ge, Sn; X = S, Se$). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 187–195. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9258>

For citation: Bayramova U. R., Poladova A. N., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Calorimetric determination of phase transitions of Ag_8BX_6 ($B = Ge, Sn; X = S, Se$) compounds. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 187–195. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9258>

✉ Бабанлы Магомед, email: babanlymb@gmail.com

©Байрамова У. Р., Поладова А. Н., Машадиева Л. Ф., Бабанлы М. Б., 2022



1. Введение

Соединения семейства аргиродита с общей формулой $A_8B^IVX_6$ (где А – Cu, Ag; B^{IV} -Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te) обладают рядом ценных функциональных свойств и являются объектом исследования многих исследовательских групп [1–3]. Эти соединения привлекают все большее внимание как перспективные кандидаты в термоэлектрические материалы благодаря их превосходным транспортным свойствам и относительно низкой теплопроводности и, наряду с этим, низкой токсичности, а также широкой распространённости составляющих компонентов [4–13]. Многие из этих соединений имеют фазовые переходы при относительно низких температурах (310–520 К). Как правило, высокотемпературные модификации кристаллизуются в кубической структуре, а низкотемпературные фазы имеют более низкую симметрию. Большинство высокотемпературных фаз этих соединений благодаря особенностям кристаллической структуры обладают смешанной электронно-ионной проводимостью и демонстрируют высокие для твердых тел значения катионной проводимости и ионной диффузии за счет высокой мобильности ионов меди (или серебра) в «жидко-подобной» ионной подрешетке [14–20]. Это делает их перспективными материалами для ионоселективных электродов, твердых электролитов при разработке различных типов электрических батарей, датчиков и пр. [14–22].

Целью данной работы было определение термодинамических функций фазовых переходов

соединений Ag_8GeS_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnS_6 и Ag_8SnSe_6 методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Этот метод считается одним из наиболее совершенных и высокочувствительных методов фазового анализа, а современные приборы ДСК обладают широким спектром возможностей, с помощью которых можно определять не только температуру и энтальпию фазовых превращений, теплоёмкость и её зависимость от термодинамических параметров, но и кинетические характеристики физико-химических процессов в условиях линейного изменения температуры [23].

Характер плавления и кристаллические структуры объектов нашего исследования достаточно подробно изучены. Халькогениды серебра-германия Ag_8GeS_6 и Ag_8GeSe_6 плавятся конгруэнтно при 1228 и 1175 К, и имеют полиморфные превращения при 493 и 321 К соответственно [24–26]. Соединения Ag_8SnS_6 и Ag_8SnSe_6 также плавятся конгруэнтно при 1112 и 1015 К, и имеют полиморфные превращения при температурах 445 и 356 К соответственно [24, 27]. Низкотемпературные модификации (НТ) всех исследуемых соединений имеют ромбическую, а высокотемпературные (ВТ) – кубическую структуру [24, 28–32]. Более детальная информация о параметрах кристаллической решетки вышеуказанных соединений приведена в табл. 1.

Термодинамические свойства исследуемых соединений были изучены в ряде работ [33–37]. В [33–35] методом ЭДС со стеклообразным Ag^+

Таблица 1. Кристаллографические данные соединений Ag_8GeS_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnS_6 и Ag_8SnSe_6

Соединение	Температура фазового перехода, К	Кристаллографические данные
Ag_8GeS_6	493	НТ ромбическая фаза; Пр.гр.: $Pna2_1$; $a = 15.149 \text{ \AA}$; $b = 7.476 \text{ \AA}$; $c = 10.589 \text{ \AA}$ [28]
		ВТ кубическая фаза; Пр.гр.: $F-43m$; $a = 10.70 \text{ \AA}$ [24]
Ag_8GeSe_6	321	НТ ромбическая фаза; Пр.гр.: $Pmn2_1$; $a = 7.823 \text{ \AA}$, $b = 7.712 \text{ \AA}$, $c = 10.885 \text{ \AA}$ [29]
		ВТ кубическая фаза; Пр.гр.: $F-43m$; $a = 10.99 \text{ \AA}$ [24]
Ag_8SnS_6	445	НТ ромбическая фаза; Пр.гр.: $Pna2_1$; $a = 15.2993(9) \text{ \AA}$; $b = 7.5479(4) \text{ \AA}$; $c = 10.7045(6) \text{ \AA}$ [31]
		ВТ кубическая фаза; Пр.гр.: $F-43m$; $a = 10.85 \text{ \AA}$ [24]
Ag_8SnSe_6	356	НТ ромбическая фаза; Пр.гр.: $Pmn2_1$; $a = 7.89052(6) \text{ \AA}$; $b = 7.78976(6) \text{ \AA}$; $c = 11.02717(8) \text{ \AA}$ [2]
		ВТ кубическая фаза; Пр.гр.: $F-43m$; $a = 11.12 \text{ \AA}$ [24, 32]

проводящим электролитом в интервале температур 400–520 К изучены системы Ag–Ge–Se и Ag–Sn–Se и определены термодинамические функции образования высокотемпературных модификаций соединений Ag_8GeSe_6 и Ag_8SnSe_6 . Несколько позже эти системы были исследованы нами [36, 37] в более низкотемпературной области (390–450 К) методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 . Из данных измерений ЭДС были вычислены стандартные интегральные термодинамические функции образования обоих кристаллических модификаций соединений Ag_8GeSe_6 и Ag_8SnSe_6 и комбинированием полученных данных рассчитаны термодинамические функции их полиморфных переходов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез

Соединения Ag_8GeS_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnS_6 и Ag_8SnSe_6 были синтезированы для проведения исследований методом прямого сплавления элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) и запаянных кварцевых ампулах. При синтезе использовали высокочистые элементарные компоненты производства Evochem Advanced Materials GmbH (Германия): серебро в гранулах (Ag-00047; 99.999 %), кусочки германия (Ge-00003; 99.9999 %), олово в гранулах (Sn-00005; 99.999 %), кусочки серы (S-00001; 99.999 %), селен в гранулах (Se-00002; 99.999 %). Учитывая высокую упругость паров серы и селена при температурах плавления синтезируемых соединений, синтез проводился в двухзонном режиме. Температурный режим синтеза для каждого соединения выбирался с учетом их температур плавления и фазового превращения. Ампулу с реакционной смесью нагревали в наклонной трубчатой печи до температуры, на $\sim 50^\circ$ выше точки плавления синтезируемого соединения («горячая» зона). Часть ампулы (~ 8 см) находилась вне печи и охлаждалась водой для контроля давления паров серы или селена и предотвращения взрыва ампулы («холодная» зона). Для ускорения взаимодействия ампулу вращали вокруг продольной оси и подвергали вибрации. После взаимодействия основной массы серы или селена ампулу полностью вводили в печь и выдерживали в горячей зоне в течение 1 часа. Далее ампула охлаждалась (очень медленно в области температуры полиморфного превращения), а затем подвергалась термическому отжигу чуть ниже этих температур в течение

10–15 ч. Это было сделано с целью обеспечения полного перехода высокотемпературной фазы в низкотемпературную, чтобы максимально снизить погрешность при расчетах энтальпии. Были получены также высокотемпературные модификации каждого соединения нагреванием образцов в вакуумированных и запаянных ампулах до 350°C и дальнейшей закалкой вбрасыванием их в ледяную воду.

Синтезированные соединения были идентифицированы методом рентгенофазового анализа (РФА). РФА образцов был проведен на порошковом диффрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия) с $\text{CuK}\alpha_1$ -излучением. Порошковые диффрактограммы, представленные на рис. 1, показывают, что дифракционные картины медленно охлажденных после синтеза соединений полностью совпадают с рентгеновскими данными (красные штрихи в онлайн версии) низкотемпературных ромбических модификаций из кристаллографической базы данных. Порошковые диффрактограммы закаленных образцов имели дифракционные картины, полностью индицирующиеся в кубической структуре. На рис. 2 в качестве примера представлена диффрактограмма закаленного образца Ag_8GeS_6 . Таким образом, результаты РФА синтезированных образцов подтвердили их однофазность.

2.2. Методика эксперимента

Температуры и теплоты фазовых переходов исследуемых соединений были определены методом ДСК. Принцип этого метода основан на измерении температурной зависимости разности тепловых потоков в веществе и эталонном материале, подвергаемых воздействию температурной программы. В методе ДСК теплоту определяют через тепловой поток – производную теплоты по времени. Дифференциальные сканирующие калориметры имеют две измерительные ячейки: одна предназначена для исследуемого образца, в другую – эталонную ячейку – обычно помещают пустой тигель. Измеряемой величиной является разница температур между ячейками с образцом и эталоном в каждый момент времени. В хорошем приближении можно принять, что теплообмен между различными элементами измерительной системы осуществляется только по механизму теплопроводности. Согласно уравнению теплопроводности, разница температур, измеренная в двух точках в один момент времени, пропорциональна величине теплового потока между ними. Дифференциальный сигнал отображается в качестве базовой линии. Эффек-

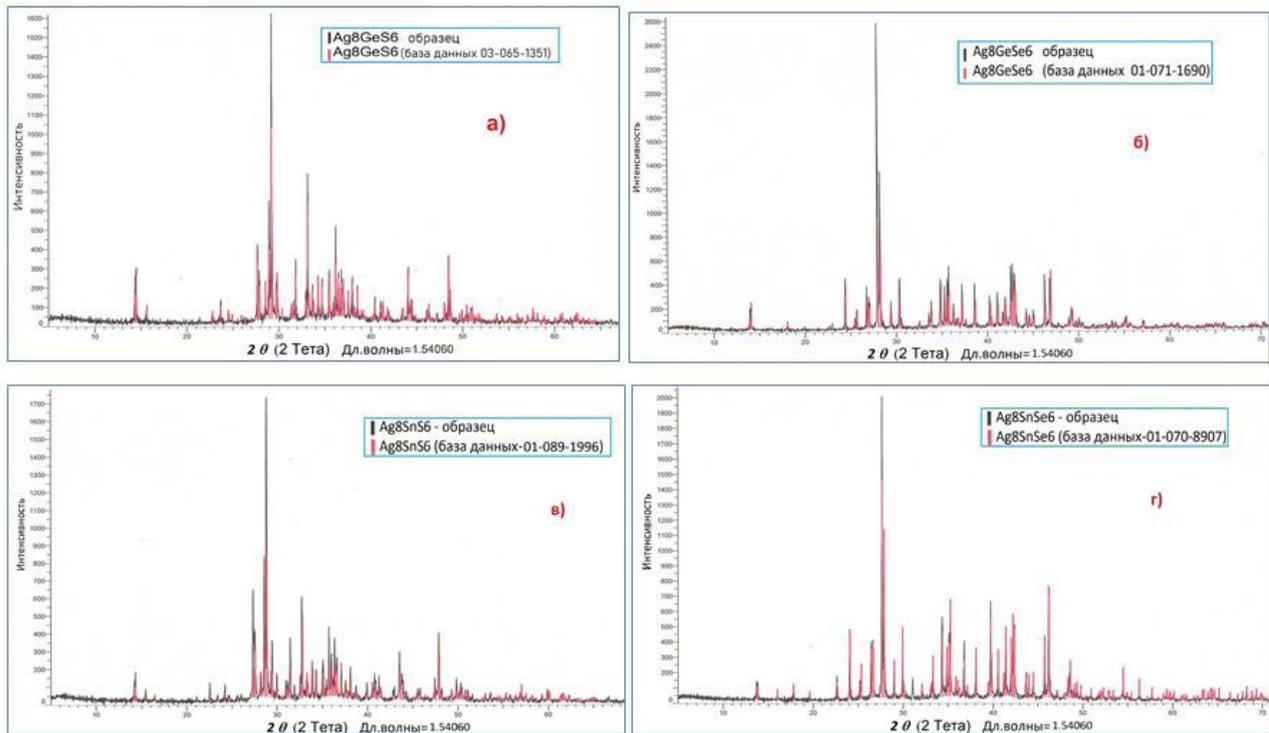


Рис. 1. Порошковые диффрактограммы низкотемпературных модификаций соединений Ag_8GeS_6 (а), Ag_8GeSe_6 (б), Ag_8SnS_6 (в) и Ag_8SnSe_6 (г)

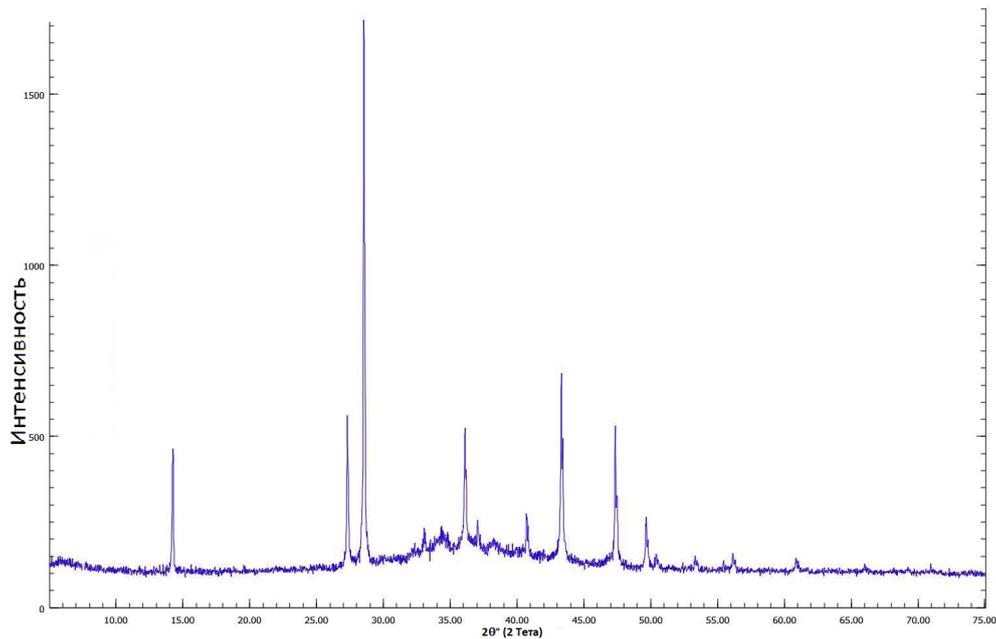


Рис. 2. Порошковая диффрактограмма образца Ag_8GeSe_6 , закаленного от 350 °С

ты, например, фазовые переходы первого рода, можно наблюдать в виде пика. Площадь пика дает количество энтальпии, а направление пика указывает направление теплового потока – эндотермический или экзотермический [23].

Три характеристические температуры можно использовать для описания пика на кривой

ДСК: T_{onset} , T_{peak} и T_{end} (рис. 3). Начальная и конечная температура соответствуют пересечению экстраполированной в область пика базовой линии и касательных, проведенных через точку перегиба. Базовой линией называется виртуальная линия, проведенная через интервал, в котором протекает реакция или фазовый

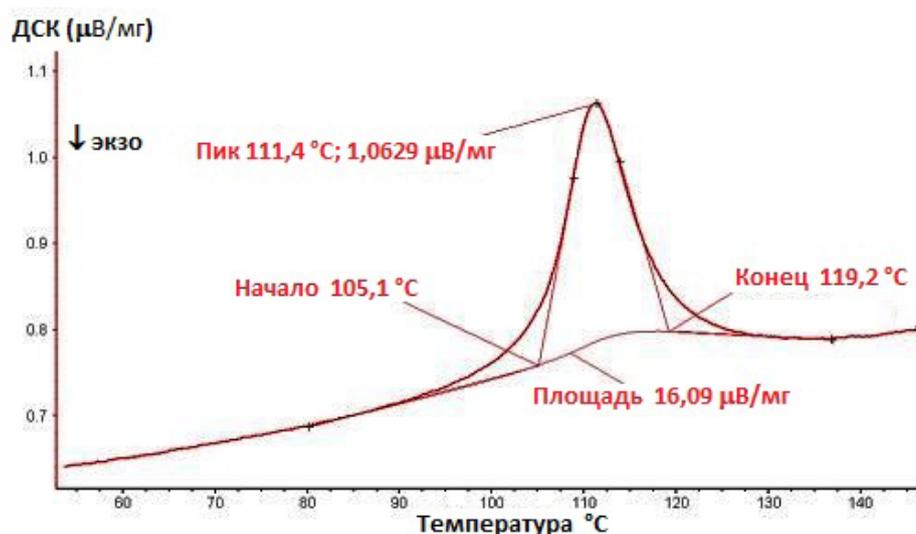


Рис. 3. Характеристики пика на кривой ДСК

переход в предположении, что теплота процесса равна нулю.

Наши эксперименты были проведены на дифференциально сканирующем калориметре DSC400 фирмы Linseis (Германия), который имеет следующие технические характеристики:

- Температурный интервал платиновой печи нагрева: от комнатной до 1600 °С.
- Скорость сканирования температуры: в диапазоне от 0.01 до 100 °С/мин.
- Термопары: платин-платинородиевые.
- Точность измерения температуры: 0.01°.
- Разрешение ДСК: 1 мкВт.
- Калориметрическая чувствительность: 17.6 мкВт.
- Точность измерения теплоты: ±1 %.

Измерения проводились с помощью программы Linseis TA V 2.3.1. Предварительно была проведена калибровка калориметра. Учитывая, что наши исследования проводились при низких температурах (300–550 К), для калибровки нашего прибора в качестве эталонов были использованы относительно легкоплавкие металлы: индий, олово, висмут и цинк, предоставленные фирмой Linseis для этой цели с соответствующими сертификатами. Температурный режим калибровки каждого из веществ был выбран нами в соответствии с рекомендациями, данными в руководстве по использованию прибора.

ДСК соединений и эталонов проводили с использованием алюминиевого тигля с крышкой. Учитывая, что исследуемые соединения – твердые поликристаллические образцы, перед измерением они предварительно были измельчены до порошкообразного состояния с целью обеспече-

ния максимально возможной площади контакта между исследуемым образцом и дном тигля. Ввиду того, что величина навески тестируемого методом ДСК препарата очень мала (порядка нескольких десятков мг), большая погрешность взвешивания приводит к весьма заметной относительной ошибке определения экстенсивных величин. Поэтому для взвешивания образцов применяли точные (1-й класс точности по ГОСТ) электронные аналитические весы фирмы Radwag (Польша) серии AS220 с диапазоном от 1 мг до 220 г и точностью измерения 0.01/0.1 мг. Режим исследования ДСК был выбран с учетом температуры фазового перехода исследуемого соединения. Скорость нагрева составляла 3 °/мин. Измерения проводились в потоке аргона.

3. Результаты и обсуждение

Для определения температур и энтальпий фазовых переходов соединений Ag_8GeSe_6 , Ag_8GeS_6 , Ag_8SnS_6 и Ag_8SnSe_6 нами были сняты кривые ДСК нагрева образцов. Были отобраны два образца каждого соединения с различными массами навесок в интервале 20–40 мг, для которых были сняты по 3 кривых ДСК нагрева. Таким образом, для каждого соединения было снято по 6 кривых ДСК. Далее кривые ДСК были обработаны с помощью программного обеспечения Linseis TA Evaluation V2.3.1 и получены значения температур начала и конца пика и энтальпии фазового перехода для 1 моля вещества. Эти значения для каждого образца почти совпадали на всех шести кривых ДСК и отличались не более чем на 2 %. Согласно [38], в таких случаях погрешность определения тепловых эффектов составляет не более ±4 %.

Ниже в качестве примера приводится ход исследования и расчетов для соединения Ag_8SnSe_6 . Нами были отобраны две навески этого соединения с массами 25.56 и 33.72 мг. Учитывая, что температура фазового перехода соединения Ag_8SnSe_6 равна 356 К [24], ДСК исследование было проведено в динамическом режиме нагревания от комнатной температуры до 400 К. Полученная ДСК кривая нагревания для образца Ag_8SnSe_6 с массой 25.56 мг представлена на рис. 4. Были получены следующие средние значения энтальпий фазового перехода: $\Delta H_{ф.п.} = 19.63$ кДж/моль

(25.56 мг); $\Delta H_{ф.п.} = 19.71$ кДж/моль (33.72 мг). Среднее значение этих величин было принято, как конечное значение $\Delta H_{ф.п.}$ соединения Ag_8SnSe_6 (табл. 2).

В табл. 2 также приведены температуры и средние значения энтальпий фазовых переходов остальных исследуемых соединений. Используя полученные значения энтальпий и температур (T_{onset}) фазовых переходов, вычисляли энтропии фазовых переходов (табл. 2) по формуле:

$$\Delta S_{ф.п.} = \Delta H_{ф.п.} / T_{ф.п.}$$

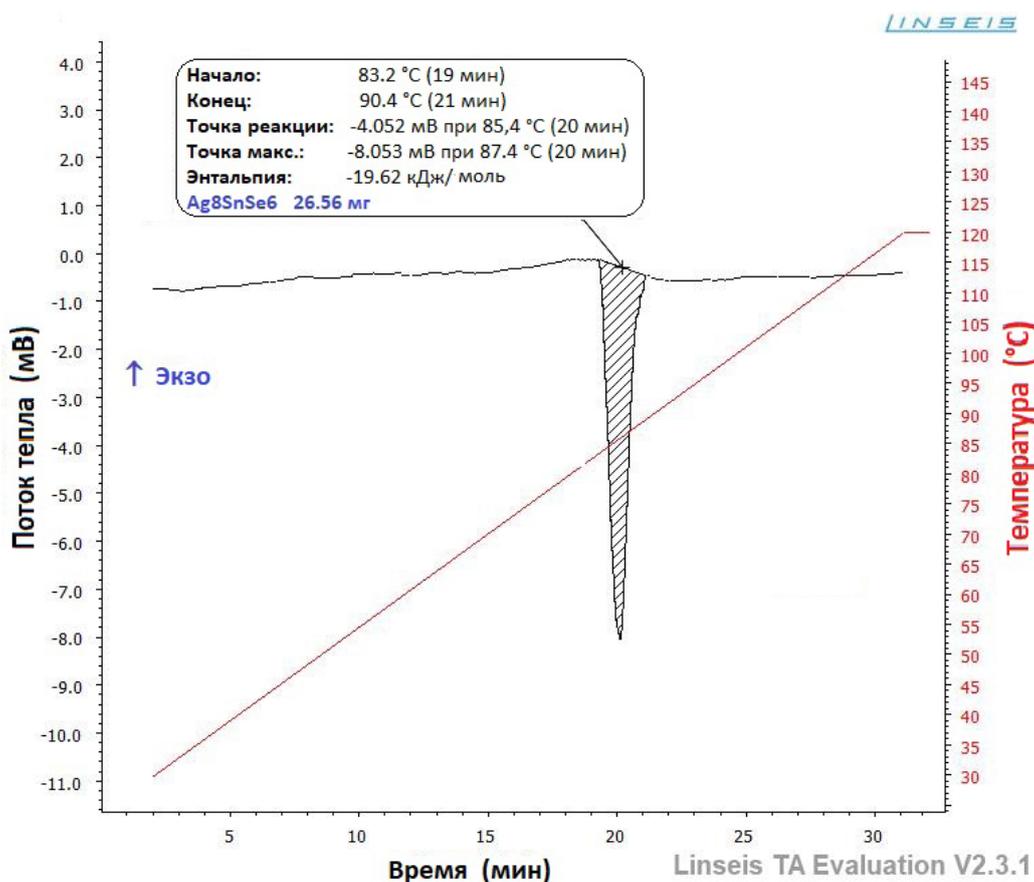


Рис. 4. Кривая ДСК нагревания соединения Ag_8SnSe_6 с массой 26.56 мг

Таблица 2. Термодинамические данные фазовых переходов соединений Ag_8GeS_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnS_6 и Ag_8SnSe_6

Соединение	Температура фазового перехода, К	$\Delta H_{ф.п.}$, кДж/моль	$\Delta S_{ф.п.}$, Дж/(моль×К)
Ag_8GeS_6	495	9.46 ± 0.38	19.11 ± 0.76
Ag_8GeSe_6	321	16.95 ± 0.68	52.80 ± 2.11
		15.0 ± 4.7 [36]	46.9 ± 14.8 [36]
Ag_8SnS_6	446	8.77 ± 0.35	19.66 ± 0.79
Ag_8SnSe_6	355	19.67 ± 0.6	55.41 ± 2.22
		15.4 ± 4.3 [37]	43.4 ± 12.1 [37]

Как видно из табл. 2, значения энтропий фазовых переходов двух сульфидных соединений очень близки. По видимому, это связано с тем, что эти величины относятся к одному и тому же типу изменения кристаллической структуры при фазовом переходе (от ромбического в кубическую решетку). Другими словами, степень разупорядочения при фазовом переходе примерно одинакова для обоих соединений. Аналогичная картина наблюдается и для селенидов. Следует также отметить значительно более высокие значения $\Delta S_{ф.п.}$ селенидов по сравнению с сульфидами. Это косвенно указывает на большую разупорядоченность ионов серебра в кубической решетке селенидов по сравнению с сульфидами.

Отметим, что ранее полученные методом ЭДС значения $\Delta H_{ф.п.}$ соединений Ag_8GeSe_6 и Ag_8SnSe_6 [36, 37] отличаются от результатов настоящей работы до 22 %, что находится в пределах погрешности данных, полученных методом ЭДС (табл. 2). Очевидно, что калориметрические данные являются более точными, так как в методе ЭДС теплота фазового перехода определяется из разностей наклонов прямых температурных зависимостей ЭДС для двух модификаций [39, 40].

Анализ литературных данных по термодинамическим функциям фазовых переходов халькогенидов [41] показывает, что значения таких функций для наших объектов исследования довольно высоки по сравнению со значениями термодинамических функций фазовых переходов 1-го рода. По-видимому это связано с более высокой степенью разупорядочения их структуры при фазовом превращении. При переходе в высокотемпературную модификацию соединений типа аргиродита $Ag_8B^IVX_6$ в жестком анионном каркасе образуются много пустых позиций, за счет которых катионы серебра приобретают мобильность [14, 24]. Это приводит к дополнительному росту энтропии.

4. Заключение

Нами приводятся новые данные по термодинамическим функциям фазовых переходов соединений Ag_8GeSe_6 , Ag_8GeS_6 , Ag_8SnS_6 и Ag_8SnSe_6 – представителей семейства аргиродита, полученные методом ДСК. Аномально высокие значения энтропий фазовых переходов, характерные для этих соединений, могут быть объяснены сильным разупорядочением в катионной подрешетке высокотемпературных кубических модификаций, сопровождающейся увеличением мобильности ионов серебра.

Заявленный вклад авторов

Бабанлы М. Б. – научное руководство, концепция исследования, итоговые выводы. Машадиева Л. Ф. – концепция исследования, написание статьи, обсуждение результатов. Байрамова У. Р., Поладова А. Н. – синтез соединений, проведение исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Бабанлы М. Б., Юсубов Ю. А., Абишев В. Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: БГУ; 1993. 342 с.
2. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnez V. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electronics Review*. 2017;25(1): 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.04.002>
3. Studenyak I. P., Pogodin A. I., Studenyak V. I., Izai V. Y., Filep M. J., Kokhan O. P., Kúš P. Electrical properties of copper- and silver-containing superionic $(Cu_{1-x}Ag_x)_7Si_5I$ mixed crystals with argyrodite structure. *Solid State Ionics*. 2020;345: 115183. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115183>
4. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Materials Today*. 2021;48:198–213. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
5. Shen X., Yang C., Liu Y., Wang G., Tan H. A High temperature structural and thermoelectric study of argyrodite Ag_8GeSe_6 . *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2019;11(2): 2168–2176. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19819>
6. Jin M., Lin S., Li W., Chen Z., Li R., Wang X. Pei Y. Fabrication and thermoelectric properties of single-crystal argyrodite Ag_8SnSe_6 . *Chemistry of Materials*. 2019;31(7): 2603–2610. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00393>
7. Jiang B., Qiu P., Eikeland E., Chen H., Song Q., Ren D., Chen L. Cu_8GeSe_6 -based thermoelectric materials with an argyrodite structure. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017;5(4): 943–952. <https://doi.org/10.1039/C6TC05068A>
8. Jiang Q., Li S., Luo Y., Xin J., Li S., Li W., Yang J. Ecofriendly highly robust Ag_8SiSe_6 -based thermoelectric composites with excellent performance near room temperature. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(49): 54653–54661. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15877>
9. Fan Y., Wang G., Wang R., Zhang B., Shen X., Jiang P., Zhang X., Gu H., Lu X., Zhou X. Enhanced thermoelectric properties of p-type argyrodites

- Cu_8GeS_6 through Cu vacancy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;822: 153665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153665>
10. Yang C., Luo, Y., Li X., Cui J. N-type thermoelectric Ag_8SnSe_6 with extremely low lattice thermal conductivity by replacing Ag with Cu. *RSC Advances*. 2021;11: 3732–3739. <https://doi.org/10.1039/D0RA10454J>
11. Li W., Lin S., Ge B., Yang J., Zhang W., Pei Y. Low sound velocity contributing to the high thermoelectric performance of Ag_8SnSe_6 . *Advanced Sciences*. 2016;3(11): 1600196–1600212. <https://doi.org/10.1002/advs.201600196>
12. Ghrib T., Al-Otaibi A. L., Almessiere M. A., Assaker I. B., Chtourou R. High thermoelectric figure of merit of Ag_8SnS_6 component prepared by electro-deposition technique. *Chinese Physics Letters*. 2015; 32(12): <https://doi.org/10.1088/0256-307X/32/12/127402>
13. Namiki H., Yahisa D., Kobayashi M., Shono A., Hayashi H. Enhancement and manipulation of the thermoelectric properties of n-type argyrodite Ag_8SnSe_6 with ultralow thermal conductivity by controlling the carrier concentration through Ta doping. *AIP Advances*. 2021;11: 075125. <https://doi.org/10.1063/5.0056533>
14. Иванов Шциц А. К., Мурун И. В. *Ионика твердого тела. т. 1*. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та; 2000. 616 с.
15. Березин В. М., Вяткин Г. П. *Суперионные полупроводниковые халькогениды*. Челябинск: Изд. ЮУрГУ; 2001. 135 с.
16. Liu H., Shi X., Xu F. et al. Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nature Materials*. 2012;11(5): 422–425. <https://doi.org/10.1038/nmat3273>
17. Heep B. K., Weldert K. S., Krysiak Y., Day T. W., Zeier W. G., Kolb U., Snyder G. J., Tremel W. High electron mobility and disorder induced by silver ion migration lead to good thermoelectric performance in the argyrodite Ag_8SiSe_6 . *Chemistry of Materials*. 2017;29(11): 4833–4839. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00767>
18. Lin Y., Fang S., Su D., Brinkman K. S. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Nature Communications*. 2015;6(1): 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms7824>
19. Boucher F., Evain M., Brec R. Distribution and ionic diffusion path of silver in $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$: A temperature dependent anharmonic single crystal structure study. *Journal of Solid State Chemistry*. 1993;107(2): 332–346. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1356>
20. Heep B. K., Weldert K. S., Krysiak Y., Day T. W., Zeier W. G., Kolb U., Snyder G. J., Tremel W. High electron mobility and disorder induced by silver ion migration lead to good thermoelectric performance in the argyrodite Ag_8SiSe_6 . *Chemistry of Materials*. 2017;29(11): 4833–4839. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00767>
21. Babanly M. B., Yusibov Yu. A., Babanly N. B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides. Electromotive force and measurement in several systems. *Electromotive Force and Measurement in Several Systems*. 2011;57-78: <https://doi.org/10.5772/28934>
22. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M. et al. Some aspects of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenid systems involving EMF Measurements (Review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
23. Menczel J., Grebowicz J. *The handbook of differential scanning calorimetry: Techniques and low molecular mass materials*. Elsevier Science; 2022. 858 p.
24. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te). *Bulletin de la Société chimique de France*. 1968; 2263–2275.
25. Prince A., *Silver-germanium-selenium, in Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*. Stuttgart: Max Plank Inst.; 1992. 492 p.
26. Юсубов Ю. Ф., Алвердиев И. Дж., Ибрагимова Ф. С., Мамедов А. Н., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Исследование и 3d моделирование фазовой диаграммы системы Ag-Ge Se. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(9): 1332–1342. <https://doi.org/10.7868/s0044457x17090148>
27. Юсубов Ю. А., Алвердиев И. Дж., Машадиева Л. Ф., Бабанлы Д. М., Мамедов А. Н., Бабанлы М. Б. Экспериментальное исследование и 3D-моделирование фазовой диаграммы системы Ag–Sn–Se. *Журнал неорганической химии*. 2018;63(12): 1607–1621. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18120231>
28. Eulenberger G. Die kristallstruktur der tieftemperaturmodifikation von Ag_8GeS_6 . *Monatshefte Fur Chemie*. 1977;108(4): 901–913. <https://doi.org/10.1007/bf00898056>
29. Carré D., Ollitrault Fichet R., Flahaut J. Structure de Ag_8GeSe_6 . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1980;36(2): 245–249. <https://doi.org/10.1107/S0567740880003032>
30. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfieldite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). *Neues Jahrb. Mineral., Monatshefte*; 1978; 269–272.
31. Slade T. J., Gvozdetzkyi V., Wilde J. M., Kreysig A., Gati E., Wang L., Mudryk Y., Ribeiro R. A., Pecharsky V. K., Zaikina J. V., Bud'ko S. L., Canfield P. C. A low-temperature structural transition in canfieldite, Ag_8SnS_6 , single crystals. *Inorganic Chemistry*.

2021;60(24): 19345–19355. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03158>

32. Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of β - Ag_8SnSe_6 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2002; 339(1): 113–117. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)01970-3](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)01970-3)

33. Мороз Н. В., Прокопенко М. В. Определение термодинамических свойств насыщенных твердых растворов системы Ag–Ge–Se методом ЭДС. *Электрохимия*. 2015;51(7): 784 с. <https://doi.org/10.7868/S042485701507004X>

34. Мороз Н. В., Прохоренко М. В. Определение методом ЭДС термодинамических свойств насыщенных твердых растворов соединений системы Ag–Sn–Se. *Журнал физической химии*. 2015;89(8): 1199–1203. <https://doi.org/10.7868/S0044453715080221>

35. Moroz M. V., Prokhorenko M. V., Demchenko P. Yu., Reshetnyak O. V. Thermodynamic properties of saturated solid solutions of Ag_7SnSe_5Br and Ag_8SnSe_6 compounds in the Ag–Sn–Se–Br system measured by the EMF method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2017;106: 228–231. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.12.004>

36. Алвердиев И. Дж., Багхери С. М., Имамалиева С. З., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование соединения Ag_8GeSe_6 методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 . *Электрохимия*. 2017;53(5): 622–625. <https://doi.org/10.7868/S0424857017050036>

37. Алвердиев И. Дж., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Юсиров Ю. А., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование селенидов серебра-олова методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 . *Электрохимия*. 2019;55(5): 629–636. <https://doi.org/10.1134/S0424857019050025>

38. Hohne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Berlin: Springer; 2003. 300 p. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9_3

39. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдериш В. А., Куценок И. Б. *Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем*. М.: ИЦК «Академкнига»; 2003. 334 с.

40. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку: Элм; 2011. 306 с.

41. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник. Под. ред. Новоселовой А.В. и Лазерева В.Б. М.: Наука, 1976, 339 с.

Информация об авторах

Байрамова Ульвия Рафик гызы, диссертант, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5096-2513>

Поладова Альбина Наджаф гызы, м. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-9653-6675>

Машадиева Лейла Фархад гызы, к. х. н., доцент, с. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-2357-6195>

Бабанлы Магомед Баба оглы, д. х. н., профессор, член-корр. НАН Азербайджана, исполняющий директор, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>

babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 03.03.2022; одобрена после рецензирования 18.03.2022; принята к публикации 15.04.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.431.11:544.726

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9259>

Сорбция 3-глюкозидов шести основных природных антоцианидов на анатазе

В. И. Дейнека[✉], Я. Ю. Саласина, Л. А. Дейнека

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород 308015, Российская Федерация*

Аннотация

В работе исследована сорбция 3-глюкозидов шести основных природных агликонов – дельфинидина, цианидина, петунидина, пеларгонидина, пеонидина и мальвидина на поверхности анатаза в сравнении с сорбцией на поверхности силикагеля, в итоге найден различающийся порядок изменения сорбционной активности антоцианов в зависимости от их строения. Предложено строение грани (001) поверхностного слоя кристаллов анатаза вследствие оялции и оксоляции исходных октаэдров $[Ti(OH)_4(H_2O)_2]$ при конденсации в трехмерные сетки.

Предложены механизмы сорбции антоцианов на поверхности сорбентов. Наивысшей сорбционной активностью на анатазе обладают производные дельфинидина.

Ключевые слова: антоцианы, сорбция, механизмы сорбции, анатаз, структура поверхностного слоя, силикагель

Для цитирования: Дейнека В. И., Саласина Я. Ю., Дейнека Л. А. Сорбция 3-глюкозидов шести основных природных антоцианидов на анатазе. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2022;24(2): 196–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9259>

For citation: Deineka V. I., Salasina Ya. Yu., Deineka L. A. Sorption of 3-glucosides of six common natural anthocyanidins *Condensed Matter and Interphases.* 2022;24(2): 196–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9259>

[✉] Виктор Иванович Дейнека, e-mail: deineka@bsu.edu.ru

© Дейнека В. И., Саласина Я. Ю., Дейнека Л. А., 2022



1. Введение

Сенсибилизированные красителями солнечные батареи (dye sensitized solar cells, DSSC) оказались в центре внимания после работы швейцарских исследователей [1], создавших солнечную батарею комбинацией наноструктурированных электродов и красителя, способного к эффективному переносу заряда. Использование спеченного мезопористого диоксида титана оказалось прорывной идеей, позволившей заложить основы конструирования DSSC, подняв эффективность преобразования световой энергии в электрическую от 1 % (для батарей с непористым TiO_2) до 7 % [2]. Принцип работы DSSC состоит в следующем [2]:

1) на аноде краситель улавливает квант света, переходя в возбужденное электронное состояние:



2) краситель в возбужденном состоянии передает электрон полупроводнику (TiO_2), превращаясь в соответствующий катион:



3) краситель возвращается в исходное состояние, окисляя иодид ион из электролита:



4) электролит регенерируется на катоде (Pt):



В качестве сенсибилизаторов для получения дешевых и экологически безопасных DSSC исследованы различные природные красители, в том числе и антоцианы [2–5]. Для возможности эффективного переноса электронов с красителя на полупроводник необходимо прямое химическое связывание между антоцианами и атомами титана. Для такого связывания предложено

два варианта различающихся схем, представленных на рис. 1. В первом варианте сорбируется хиноноидная [3], а во втором – флавилиевая [4] форма антоцианов, но взаимодействие в обоих случаях осуществляется через кольцо В антоцианов. В то же время из различий в строении антоцианов определяющее влияние на связывание должно иметь строение именно кольца В, причем в случае производных пеларгонидина возможно только одноточечное взаимодействие вследствие наличия только одной гидроксильной (или кето-группы в хиноноидной форме) группы в кольце В.

Ни в одной из известных нам работ по данной тематике эффективность сорбции на диоксиде титана антоцианов, построенных на различных агликонах, не была исследована.

Цель настоящей работы – сопоставление сорбции 3-глюкозидов шести основных антоцианидинов (пеларгонидина, цианидина, пеоноидина, дельфинидина, петунидина и мальвидина) на анатазе – одной из трех природных кристаллических модификаций TiO_2 , используемой в качестве полупроводника в солнечных батареях, и сравнение с сорбцией этих же веществ на силикагеле.

2. Экспериментальная часть

Антоцианы получали экстракцией 0.1 М водным раствором HCl из растительных материалов – листьев церциса канадского и плодов барбариса обыкновенного. Полученные экстракты очищали твердофазной экстракцией на патронах ДИАПАК С18 [5]. Реэкстракты получали элюированием антоцианов с патронов смесью этанола и 0.1 М водного раствора HCl . Этанол удаляли на вакуумном ротационном испарителе. Растворы смешивали для получения полного набора: 3-глюкозидов цианидина, пеоноидина, дельфинидина, петунидина и мальвидина

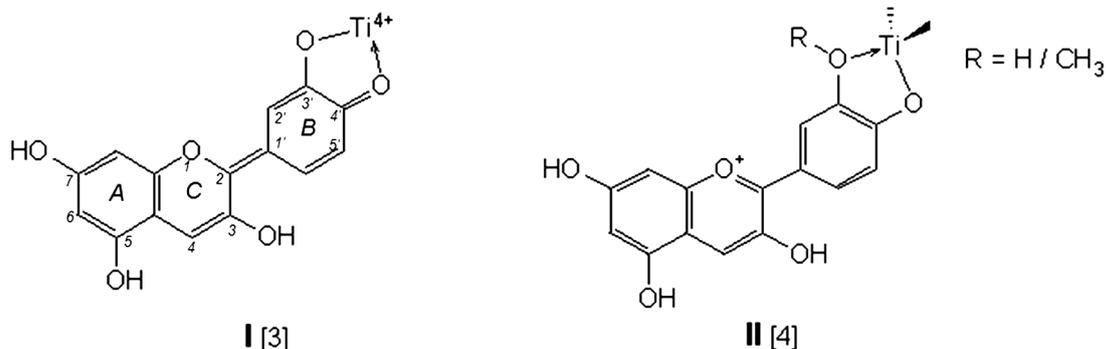


Рис. 1. Связывание антоцианов с поверхностными атомами титана по работам [3] и [4]

из листьев церциса [7] и 3-глюкозида пеларгонидина – из плодов барбариса [8] в сопоставимых количествах.

Для сорбции антоцианов анатазом и силикагелем использовали одни и те же очищенные экстракты или их смеси. К 10 мл экстрактов с приведенной (т. е. с учетом разбавления перед спектрофотометрированием) оптической плотностью в максимуме абсорбции порядка 2–3 прибавляли навески анатаза или силикагеля в количестве от 0.2 г до 1.0 г с шагом 0.2 г. Полученные смеси интенсивно встряхивали в течение не менее 2 ч с последующим центрифугированием в течение 10 мин при 2700 об/мин. Декантацией отделяли маточный раствор и его состав, как и состав исходного экстракта анализировали методом ВЭЖХ [9].

3. Результаты и обсуждение

Отметим, что предложенные в научной литературе и представленные на рис. 1 схемы взаимодействия антоцианов и поверхности анатаза не обоснованы. Так, схема I на рис. 1 предполагает образование хелатных комплексов с участием хиноноидной структуры, хотя приведенные в цитируемой статье электронные спектры поглощения антоцианов в сорбированном состоянии соответствуют флавилиевой форме. Структура II включает титан со степенью окисления +3 с тетраэдрическим окружением и флавилиевую форму антоцианов также в виде хелатного комплекса. Производные пеларгонидина такие комплексы образовывать не могут, но их неэффективность никак не вытекает из известных литературных данных (см. обзор [2]).

С другой стороны, известно [10, 11], что структуры анатаза, рутила и брукита построены искаженными октаэдрами, и различие – только в сочленении этих октаэдров и в их расположении в пространстве. При этом в работе [12]

предложена схема ояции и оксоляции при объединении октаэдров состава $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ или $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, в объемные кристаллические структуры. При ояции двух таких октаэдров по ребрам возникают два мостиковых гидроксид-иона OH^- , а в результате дальнейшей оксоляции возникает атом кислорода с тригональным окружением атомами титана. Таким образом, координационное число титана внутри кристаллов равно 6, а атомов кислорода равно 3.

Исследование по сопоставлению склонности к сорбции антоцианов на поверхности анатаза выполнили в сравнении с сорбцией на поверхности силикагеля. Смесь была составлена так, чтобы строение антоцианов различалось по числу доноров водородной связи (ОН-групп) и акцепторов водородной связи (а также доноров пар электронов для донорно-акцепторного взаимодействия – ОН- и/или OCH_3 -групп) в кольце В. Для этого приготовили раствор, содержащий 3-глюкозиды шести основных природных антоцианидинов: дельфинидина (Dp3Glu, три ОН-группы в кольце В), цианидина (Cy3Glu, две ОН-группы в кольце В), петунидина (Pt3Glu, две ОН-группы и одна OCH_3 -группа в кольце В), пеонидина (Pn3Glu, одна ОН-группа и одна OCH_3 -группа в кольце В) и мальвидина (Mv3Glu, одна ОН-группа и две OCH_3 -группы в кольце В), и пеларгонидина (Pg3Glu, только одна ОН-группа в кольце В). Результаты, полученные для анатаза и силикагеля, представлены в табл. 1 и табл. 2.

В таблицах приведены степени сорбции каждого из антоцианов (α), относительные значения степени сорбции, рассчитанные по формуле:

$$\alpha(\text{отн.}) = \frac{\alpha(i)}{\alpha(\text{Pg3Glu})}, \quad (5)$$

и β – параметр сорбции, рассчитанный по формуле [13]:

Таблица 1. Параметры сорбируемости антоцианов на анатазе

№	Антоциан	Опыт № 1			Опыт № 2			Среднее значение $\bar{\beta}$
		α	$\alpha(\text{отн.})$	β	α	$\alpha(\text{отн.})$	β	
1	Dp3G	0.57	11	24.5	0.74	8.81	31.5	28.0
2	Cy3G	0.28	5.43	7.19	0.45	5.31	8.83	8.01
3	Pt3G	0.37	7.01	10.5	0.55	6.5	13.2	11.8
4	Pg3G	0.05	1	1	0.08	1	1	1
5	Pn3G	0.14	2.65	2.92	0.21	2.53	2.94	2.93
6	Mv3G	0.18	3.38	3.88	0.26	3.11	3.86	3.87

α – степень сорбции антоциана, $\alpha(\text{отн.})$ – отношение к параметру для Pg3Glu, $\bar{\beta}$ – среднее значение.

Таблица 2. Параметры сорбируемости антоцианов на силикагеле

№	Антоциан	Опыт № 1			Опыт № 2			Среднее значение $\bar{\beta}$
		α	$\alpha(\text{отн.})$	β	α	$\alpha(\text{отн.})$	β	
1	Dp3G	0.42	0.92	0.86	0.47	0.94	0.88	0.87
2	Cy3G	0.43	0.94	0.90	0.47	0.93	0.87	0.89
3	Pt3G	0.45	0.98	0.97	0.51	1.01	1.03	1
4	Pg3G	0.46	1	1	0.5	1	1	1
5	Pn3G	0.5	1.09	1.19	0.55	1.1	1.22	1.2
6	Mv3G	0.51	1.11	1.23	0.59	1.17	1.41	1.32

α – степень сорбции антоциана, $\alpha(\text{отн.})$ – отношение к параметру для Pg3Glu, $\bar{\beta}$ – среднее значение.

$$\beta(i) = \frac{\frac{1}{\alpha(A)} - 1}{\frac{1}{\alpha(B)} - 1} = \frac{b(B)}{b(A)} \quad (6)$$

На силикагеле активными и доступными являются силанольные (Si-O-H) группы, а силоксановые группы стерически менее доступны и имеют второстепенное значение при сорбции. Кислотность поверхностных силанольных групп обеспечивает им участие в образовании водородных связей с сорбатом в качестве доноров протонов. При этом различие в акцепторной способности (при образовании водородной связи) OH- и OCH₃-групп не должно быть большим с некоторым предпочтением для групп с атомами кислорода с наибольшим зарядом.

Для оценки зарядового состояния атомов кислорода в антоцианах был выполнен расчет распределения электронной плотности в модельных 3-метилагликонах полуэмпирическим методом PM3, табл. 3.

При сорбции на кислотных центрах силикагеля 3-глюкозидов их функциональные группы могут участвовать в образовании водородной связи в качестве акцепторов - атомов кислорода кольца В или кольца А. Сравнивая заряды на атомах кислорода, табл. 3, можно предположить, что

для производных цианидина, петунидина, пеонидина и мальвидина водородную связь (в качестве акцептора) должен образовывать атом кислорода гидроксильной группы в положении 4', в случае дельфинидина – в положении 3'.

В случае производного пеларгонидина сорбция по положению 7 (т. е. в кольце А) предпочтительнее сорбции по другим положениям. Но близкие значения параметров сорбируемости всех шести антоцианов (табл. 2) на силикагеле нельзя объяснить различной ориентацией антоцианов относительно поверхности силикагеля. Очевидно, что для более прочной сорбции антоцианов необходимо образование двух водородных связей. В таком случае общим для всех шести антоцианов является наличие гидроксильных групп в положениях 5 и 7, которые имеют лишь небольшие различия в зарядах для всех шести антоцианов. При этом благоприятными оказываются и геометрические параметры: расстояние между соседними силанольными группами на поверхности силикагеля (0.526 нм [13]) согласуется с расстоянием между атомами кислорода гидроксильных групп в положениях 5 и 7 в антоцианах (0.476 нм, расчет методом PM3); имеющиеся небольшие различия нивелируются гибкостью ориентации водородных связей, и схема взаимодействия представлена на рис. 2.

Таблица 3. Распределение электронной плотности по атомам кислорода в 3-метоксиантоцианидинах

Антоциан	Заряд на атоме кислорода в положении:				
	5	7	3'	4'	5'
3MeDp	-0.181	-0.185	-0.223	-0.203	-0.202
3MeCy	-0.183	-0.186	-0.209	-0.203	-
3MePg	-0.184	-0.187	-	-0.182	-
3MePt	-0.182	-0.187	-0.195	-0.204	-0.202
3MePn	-0.184	-0.188	-0.196	-0.179	-
3MeMv	-0.182	-0.187	-0.195	-0.204	-0.202

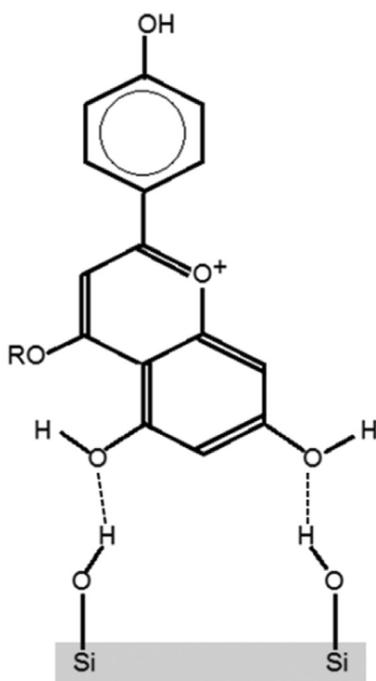


Рис. 2. Двухточечная сорбция антоцианов на поверхности силикагеля

Более того, плоскость антоциана может быть наклонена вглубь рисунка, чтобы стерическим влиянием гликозидного радикала в положении 3 можно было пренебречь.

Существенное различие в сорбции антоцианов на силикагеле и на анатазе становится очевидным при анализе данных табл. 1. Наибольший рост сорбционной активности наблюдается при росте числа гидроксильных групп в сорбате (в ряду производных пеларгонидина – цианидина – дельфинидина), а также, хотя и в меньшей степени, в ряду производных пеларгонидина – пеонидина – мальвидина.

Для предсказания возможного механизма сорбции антоцианов на анатазе необходимо знать строение поверхности TiO_2 , элементарная кристаллическая решетка которого представлена на рис. 3.

Внешний плоский октаэдрический слой титан-кислородных октаэдров грани [001] можно получить за счет оляции (т. е. объединения мостиковой OH-группой) октаэдров $[Ti(OH)_4(H_2O)_2]$, при которой удаляются все молекулы воды, а смежные октаэдры связываются экваториальными мостиковыми OH-группами, образуя сплошную плоскость, рис. 4а. При этом все атомы титана должны содержать по две аксиальные OH-группы для сохранения октаэдрической координации:

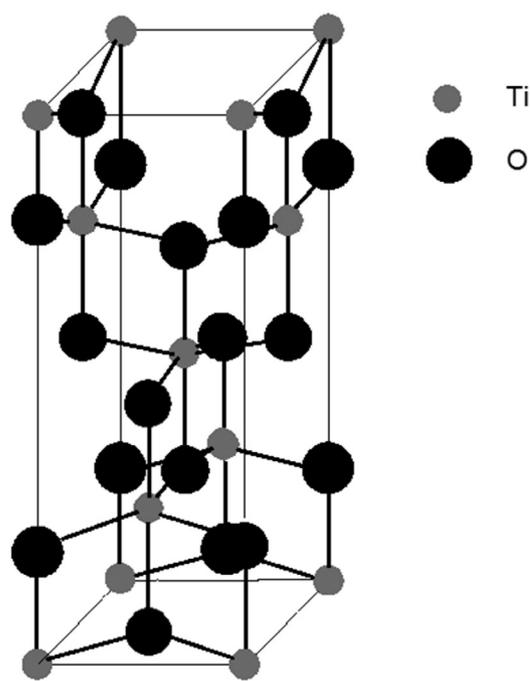


Рис. 3. Элементарная кристаллическая ячейка анатаза

а) первый октаэдрический слой А после оляции мономерных октаэдров; б) объединение двух слоев октаэдров (А и Б) с частичной оксоляцией; в) структура после частичной дегидратации.

Оксоляция при образовании трехмерной сетки может происходить за счет объединения верхнего слоя октаэдров (А) с другим аналогичным слоем (Б), рис. 4б. При этом, судя по элементарной кристаллической ячейке, оксо-группа образуется при конденсации мостиковой (экваториальной) OH-группы слоя А снизу с верхней аксиальной OH-группой нижнего слоя Б. Аналогично (поскольку октаэдры слоев А и Б объединяются по смежным противоположным ребрам) дополнительно происходит оксоляция (т. е. образование мостиковых оксо-групп) нижних аксиальных OH-групп слоя А с половиной экваториальных OH-групп слоя Б. Это приводит к искажению октаэдров из-за смещения оксо-групп слоя А вниз, тогда как по стерическим причинам другая пара *транс*-гидроксильных (до оксоляции) групп верхнего слоя должна из плоскости подняться вверх. Это позволит завершить оксоляцию слоя А сверху с третьим слоем (В) при образовании трехмерной структуры.

Без указанной оксоляции поверхность грани [001] будет представлена атомами титана, содержащими аксиальные OH-группы, лента-

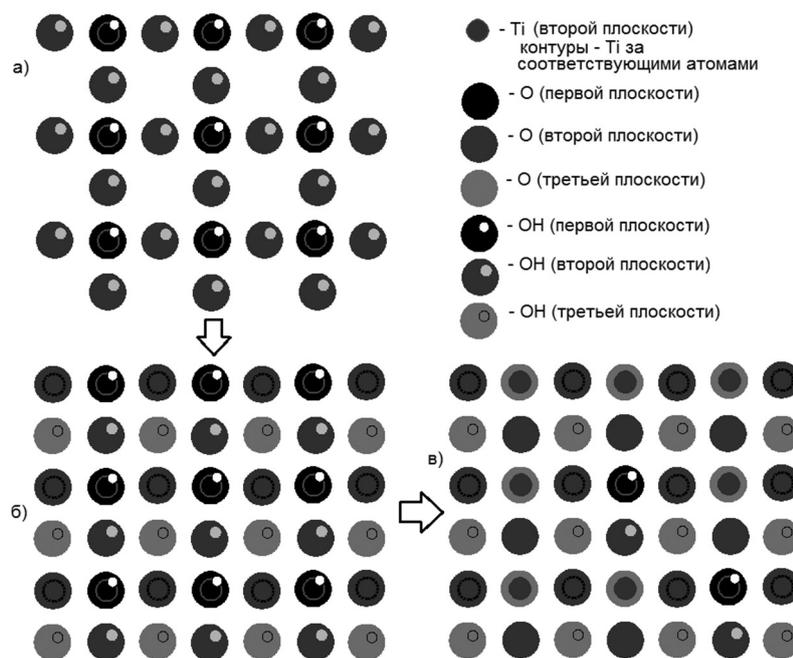


Рис. 4. Генерация поверхностных слоев грани [001] анатаза

ми координационно насыщенных оксо-групп, смещенными вниз из-за оксоляции, и лентами OH-групп, смещенными вверх и доступными к сорбции с молекулами потенциальных сорбатов, рис. 4б. Вследствие стерического влияния внутренних слоев (с полной оксоляцией и с укороченным расстоянием между атомами титана) возможна дегидратация внешнего слоя с заменой экваториальных OH-групп на координационно-ненасыщенные оксо-группы и с образованием аксиальной вакансии в координационной сфере атома титана, рис. 4в. Такая дегидратация и обратная ей гидратация обратимы, что следует из данных работы [14] по исследованию спектров рентгеновских фотоэлектронов обожженного нанопорошка диоксида титана до и после гидратации. Действительно, в не гидратированном диоксиде титана основная полоса имеет наименьшую энергию 534.0 эВ; ее приписывают внутренним (полностью оксолированным) атомам кислорода. Весьма заметны и атомы кислорода с энергией около 555.5 эВ, которые приписывают кислороду из поверхностных OH-групп. Их энергии заметно отличаются от энергии атомов кислорода сорбированных молекул воды с энергией фотонов около 537.5 эВ. При гидратации нанопорошка концентрация поверхностных гидроксильных групп возросла примерно в три-четыре раза, подтверждая обратимость гидратации-дегидратации. Но для получения

эффективных DSSC желательна прямая донорно-акцепторная связь координационно ненасыщенного атома титана на поверхности и атома кислорода ауксохромной гидроксид- или метокси-группы молекулы антоциана. Вероятно, что именно образование аксиальной вакансии атома титана на поверхности возможно при обжиге исходного TiO_2 и объясняет необходимость такой процедуры.

Из данных табл. 1 следует существенное различие в сорбционной способности антоцианов в зависимости от строения кольца В. Поэтому можно предположить, что именно кольцо В с существенными различиями в строении среди шести использованных антоцианов отвечает за сорбцию антоцианов на анатазе. Более того, двухточечная сорбция (т. е. наличие двух заместителей в кольце В) предпочтительнее одноточечной.

По величинам зарядов на атомах кислорода функциональных групп можно сделать предположение, что рост заряда атома кислорода (т. е. его донорных свойств при образовании донорно-акцепторной связи) способствует усилению сорбции в ряду замещенных пеларгонидина (по OH-группе в положении 4' с зарядом на атоме кислорода -0.182) < цианидина (по OH-группе в положении 3' с зарядом на атоме кислорода -0.209) < дельфинидина (по OH-группе в положении 3' с зарядом на атоме кислорода -0.223) с

возможностью двухточечной сорбции в двух последних случаях. Двухточечная сорбция возможна также и для производных петунидина, пеонидина и мальвидина. Но замена OH-группы на OCH₃-группу не способствует усилению сорбции, поскольку роста заряда на атомах кислорода и OH- и OCH₃-групп в случае производных пеонидина и мальвидина практически не наблюдается.

Следовательно, в качестве наиболее эффективных антоцианов для сорбционного модифицирования поверхности анатаза можно предложить гликозиды дельфинидина, петунидина или цианидина, а сорбционное взаимодействие антоциана с поверхностью может быть представлено схемами на рис. 5.

В предложенной схеме атом титана дополняет координационную сферу до октаэдра благодаря донорно-акцепторной связи с неподеленной парой электронов OH-группы в положении 3' (схема I), или OH-группы в положении 4'. Именно эта связь, вероятно и будет основным звеном в передаче электрона от антоциана к диоксиду титана в солнечных батареях. Дополнительно атом кислорода на поверхности анатаза образует водородную связь с гидроксильной группой в положении 4' (схема I). Для сорбции метокси-производных донорно-акцепторную связь с атомом титана должен осуществлять атом кислорода OH-групп в положении 4' (схема II), а метокси-группы могут усиливать сорбцию за счет образования водородной связи в качестве акцепторов водородной связи с существующими на поверхности мостиковыми гидрок-

сильными группами, число которых не велико, что и объясняет лишь умеренный рост сорбционной способности в случае замещенных пеонидина и мальвидина (по сравнению с производными пеларгонидина).

3. Заключение

Таким образом, характер сорбции 3-глюкозидов шести основных антоцианидинов на анатазе принципиально отличается от сорбции на силикагеле. В первом случае сорбция определяется функциональными группами кольца В, тогда как во втором случае – гидроксильными группами кольца А. На основании результатов выполненных экспериментов можно предположить, что наивысшей эффективностью в качестве сенсбилизаторов анатаза должны обладать производные дельфинидина.

Заявленный вклад авторов

Все авторы участвовали во всех стадиях исследования, подготовки и обсуждения результатов.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 1991;353: 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>

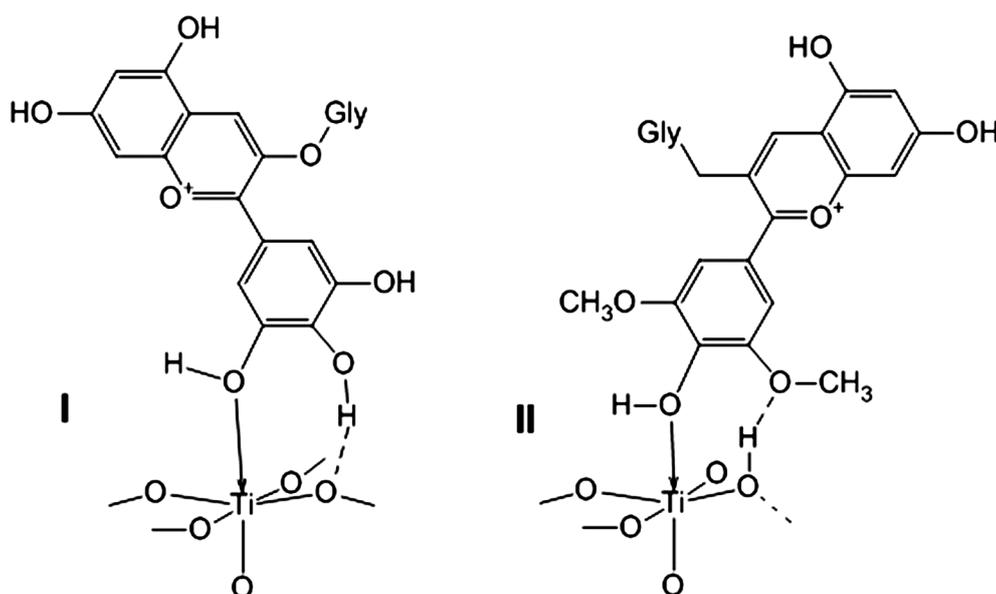


Рис. 5. Схемы двухточечной сорбции антоцианов на поверхности анатаза

2. Narayan M. R. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16(1): 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.148>
3. Fernando J. M. R. C., Senadeera G. K. R. Natural anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices. *Current Science*. 2008;95: 663–666.
4. Buraidah M. H., Teo L. P., Yusuf S. N. F., ... Arof A. K. TiO₂/chitosan-NH₄I(+I₂)-BMII-based dye-sensitized solar cells with anthocyanin dyes extracted from black rice and red cabbage *International Journal of Photoenergy*. 2011; 1–11. <https://doi.org/10.1155/2011/273683>
5. Gokilamani N., Muthukumarasamy N., Thambidurai M., Ranjitha A., Velauthapillai D. Utilization of natural anthocyanin pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2013;66(2): 212–219. <http://doi.org/10.1007/s10971-013-2994-9>
6. Дейнека В. И., Дейнека Л. А., Сидоров А. Н., Саенко И. И., Костенко М. О. Оценка свойств сорбентов концентрирующих патронов для твердофазной очистки: роль «галерейных» пор. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016;16(5): 624–630. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=26687004>
7. Doronin A., Deineka V., Deineka L., Tretiakov M., Tokhtar V., Chulkov A. Peculiarities of use of bentonite clay at solid-phase purification of anthocyanins and flavonoids from leaves of plants. *Proceedings of the 1st International Symposium Innovations in Life Sciences (ISILS 2019)*. 2019;7: 90–93. <https://doi.org/10.2991/isils-19.2019.21>
8. Сорокопудов В. Н., Хлебников В. А., Дейнека В. И. Антоцианы некоторых растений семейства berberidaceae. *Химия растительного сырья*. 2005;4: 57–60. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9428605>
9. Deineka V. I., Grigor'ev A. M. Determination of anthocyanins by high-performance liquid chromatography: regularities of retention. *Journal of Analytical Chemistry*. 2004;59(3): 270–274. <https://doi.org/10.1023/b:janc.0000018972.54587.ce>
10. Hanaor D. A. H., Sorrell C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*. 2011;46(4): 855–874. <http://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
11. Oi L. E., Choo M.-Y., Lee H. V., Ong H. C., Hamid S. B. A., Juan J. C. Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis. *RSC Advances*. 2016;6: 108741. <http://doi.org/10.1039/c6ra22894a>
12. Zhang J., Sun P., Jiang P., Guo Z., Liu W., Lu Q., Cao W. The formation mechanism of TiO₂ polymorphs under hydrothermal conditions based on the structural evolution of [Ti(OH)h(H₂O)_{6-h}]^{4-h} monomers. *Journal of Materials Chemistry C*. 2019;7(19): 5764–5771. <http://doi.org/10.1039/C9TC00662A>
13. Дейнека В. И., Ань Ван Нгуен, Дейнека Л. А. Модель привитой обращенной фазы на основе силикагеля. *Журнал физической химии*. 2019;93(12): 1860–1864. <https://doi.org/10.1134/s0044453719120057>
14. Benkoula S., Sublemontier O., Patanen M., Nicolas C., Sirotti F., Naitabdi A., ... Miron C. Water adsorption on TiO₂ surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles. *Scientific Reports*. 2015;5(1): 15088. <https://doi.org/10.1038/srep15088>

Информация об авторах:

Дейнека Виктор Иванович, д. х. н., профессор, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Белгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3971-2246>
deineka@bsu.edu.ru

Саласина Ярослава Юрьевна, аспирант, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Белгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4118-9941>

Дейнека Людмила Александровна, к. х. н., доцент, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Белгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4101-2468>

Поступила в редакцию 23.12.2021; одобрена после рецензирования 28.01.2022; принята к публикации 15.04.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 677.042.2 + 544.77.03:53 + 544.77.022.532

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9260>

Поверхностно-активные и химические свойства композиций алкилбензолсульфокислота – азотная кислота – вода

С. А. Заболотных¹✉, А. Д. Соловьев², А. С. Софронов², М. Г. Щербань²

¹Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Академика Королева, 3, Пермь 614013, Российская Федерация

²Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 10, Пермь 614068, Российская Федерация

Аннотация

Промышленно-выпускаемое анионогенное ПАВ алкилбензолсульфокислота предложена в качестве реагента для ионной флотации металлов из кислых сред. Для установления возможности ее применения в данном методе необходимо изучить поверхностно-активные (поверхностное натяжение, адсорбция, площадь поперечного сечения молекулы в адсорбционном слое) и коллоидные (размеры частиц, критическая концентрация мицеллообразования, солюбилизация) свойства ее водных и азотнокислых растворов.

В работе готовили серии растворов алкилбензолсульфокислоты различной концентрации и содержащие различные количества азотной кислоты (от 1 до 10 масс. %). Методом висячей капли при помощи тензиометра DSA 25E определяли поверхностное натяжение полученных растворов. Введение HNO₃ приводит к понижению поверхностного натяжения растворов алкилбензолсульфокислоты и снижению значения ее ККМ по сравнению с водными растворами. На изотермах поверхностного натяжения при содержании азотной кислоты 5 и 10 масс. % установлено наличие нескольких перегибов, что свидетельствует о ступенчатом мицеллообразовании. Рассчитаны значения поверхностной активности и энергий Гиббса мицеллообразования алкилбензолсульфокислоты в водном и азотнокислых растворах. По результатам обработки кривых поверхностного натяжения растворов алкилбензолсульфокислоты построены изотермы адсорбции. При малых количествах HNO₃ (1 и 2 масс. %) значение предельной адсорбции анионогенного ПАВ значительно увеличивается по сравнению с водным раствором. Дальнейшее увеличение кислотности среды приводит к снижению максимума на изотерме адсорбции. В присутствии неорганической кислоты мономолекулярный слой ПАВ сначала сильно разрыхляется, затем с ростом кислотности постепенно становится более плотным. Из полученных изотерм рассчитаны значения предельных адсорбций, констант адсорбционного равновесия и энергий Гиббса адсорбции на границе «жидкость-газ». Солюбилизирующую способность алкилбензолсульфокислоты по отношению к красителю Sudan I определяли фотометрически с помощью спектрофотометра ЮНИКО 1201. С увеличением кислотности раствора и содержания ПАВ количество солюбилизированного красителя растет.

Ключевые слова: алкилбензолсульфокислота, поверхностно-активные свойства, азотная кислота, адсорбция, солюбилизация

Источник финансирования: работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118032790022-7.

Благодарности: исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Для цитирования: Заболотных С. А., Соловьев А. Д., Софронов А. С., Щербань М. Г. Поверхностно-активные и химические свойства композиций алкилбензолсульфокислота – азотная кислота – вода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 204–210. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9260>

For citation: Zabolotnykh S. A., Solovyev A. D., Sofronov S. A., Scherban M. G. Surface-active and chemical properties of alkylbenzenesulfonic acid – nitric acid – water composites. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 204–210. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9260>

✉ Заболотных Светлана Александровна, e-mail: zabolotsveta@mail.ru

© Заболотных С. А., Соловьев А. Д., Софронов А. С., Щербань М. Г., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Растворы поверхностно-активных веществ широко применяются в различных областях: производстве моющих и косметических средств, пищевых продуктов и красителей, технологии нефтедобычи и нефтепереработки, разнообразных химических, биохимических и фармацевтических производствах, где с помощью ПАВ можно воздействовать на скорость и направленность процессов, осуществлять синтез мезопористых материалов и многое другое.

Особенностью поверхностно-активных веществ является способность к самопроизвольному образованию в растворе структурированных агрегатов (мицелл), что определяет особое практическое значение таких систем. Размер и форма агрегатов ПАВ в растворе определяется балансом взаимодействий гидрофильных и гидрофобных частей молекул ПАВ. В то время как гидрофобные взаимодействия молекул ПАВ способствуют росту мицелл, отталкивание между гидрофильными группами на поверхности мицеллы ограничивает их рост. Добавление низкомолекулярных неорганических соединений (солей, кислот), ионы которых экранируют электростатическое отталкивание гидрофильных групп ПАВ на поверхности мицеллы, повышает поверхностную активность и усиливает адсорбцию ПАВ на границе раздела фаз. Кроме того, неорганические электролиты влияют на весь комплекс коллоидно-химических свойств ПАВ, повышают их мицеллообразующую способность, солюбилизирующее действие, смачивание, способствуют, в частности, переходу сферических мицелл в цилиндрические. Если в растворе уже существуют цилиндрические мицеллы, то добавление неорганической низкомолекулярной соли может приводить к увеличению их длины. При этом эффект определяется не только количеством добавленной к раствору ПАВ соли, но и химической структурой образующихся при её диссоциации ионов. Таким образом, поскольку структура мицелл ПАВ очень чувствительна к типу и количеству добавленной к раствору неорганической низкомолекулярной соли [1–3], электролиты используются для регулирования поверхностно-активных и реологических свойств растворов ПАВ [4].

Анионное ПАВ алкилбензолсульфокислота (АБСК) предложена в качестве реагента для ионной флотации. АБСК хорошо смешивается с водой, образует устойчивую пену, образует осадки с ионами металлов, а также является доста-

точно доступным реагентом. Для установления возможности использования АБСК в качестве флотореагента в кислых растворах необходимо изучить влияние концентрации неорганических кислот на поверхностно-активные и мицеллярные свойства растворов АБСК [5]. Ранее рассмотрено влияние хлороводородной кислоты на коллоидные свойства алкилбензолсульфокислоты [6]. Настоящая работа посвящена исследованию коллоидных свойств водных растворов, содержащих АБСК и азотную кислоту.

2. Экспериментальная часть

Реактивы. Анионогенное поверхностно-активное вещество алкилбензолсульфокислота (общая формула $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10–14$, содержание основного вещества составляет 96.8 %, средняя молекулярная масса 320.9 г/моль, ООО «КИНЕФ»). Исходный раствор АБСК готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Растворы с меньшей концентрацией готовили соответствующим разбавлением. Краситель Sudan I (1-(фенилазо)-2-нафтол, «х.ч.», Sigma-Aldrich). Азотная кислота, концентрированная ($\rho = 1.49$ г/см³, «х.ч.», РМ Инжиниринг). Содержание HNO_3 1, 2, 5 и 10 % в смесях создавали введением рассчитанного количества концентрированной кислоты.

Все эксперименты выполняли при температуре 25 °С.

Приборы. Поверхностное натяжение систем АБСК – HNO_3 – H_2O на границе «жидкость–газ» определяли методом висячей капли при помощи тензиометра DSA 25E производства компании KRUSS.

Значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) АБСК при различном содержании HNO_3 определяли из изотерм поверхностного натяжения: в полулогарифмических координатах устанавливали содержание ПАВ, при котором криволинейный участок графика переходит в прямую, параллельную оси абсцисс [7, 8]. Величину поверхностного натяжения на границе «вода – воздух» при данной температуре брали из справочника [9]. Все данные, приводимые в работе, получены усреднением результатов трех измерений. Поверхностную активность рассчитывали как величину тангенса угла наклона касательной к начальному участку изотермы поверхностного натяжения:

$$g = -\lim_{c \rightarrow 0} \frac{d\gamma}{dc}, \quad (1)$$

C – концентрация раствора АБСК ($\text{кг}/\text{м}^3$); γ – поверхностное натяжение раствора ($\text{Н}/\text{м}$).

По полученным значениям ККМ рассчитаны значения энергий Гиббса мицеллообразования по формуле:

$$\Delta_m G = RT \ln \text{ККМ}, \quad (2)$$

$R = 8.314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная; $T = 298$ К – абсолютная температура; ККМ – критическая концентрация мицеллообразования ($\text{моль}/\text{м}^3$).

Адсорбцию Γ ($\text{мкмоль}/\text{м}^2$) АБСК на границе «жидкость – газ» рассчитывали на основе изотерм поверхностного натяжения по уравнению:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C}, \quad (3)$$

C – концентрация раствора АБСК ($\text{кг}/\text{м}^3$); $R = 8.314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная; $T = 298$ К – абсолютная температура; γ – поверхностное натяжение раствора ($\text{Н}/\text{м}$).

Из полученных данных по адсорбции вычисляли значения C/Γ и строили график зависимости $C/\Gamma - f(C)$. По графику находили значения предельной адсорбции Γ_m (как тангенс угла наклона α) и константу адсорбционного равновесия K ($\text{м}^3/\text{моль}$), из расчета, что отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, равен $1/(\Gamma_m K)$. Знание величины предельной адсорбции дает возможность рассчитать параметры мономолекулярного слоя: площадь поперечного сечения молекулы S (нм^2) и осевую длину d (нм) молекулы по следующим формулам:

$$S = \frac{1}{\Gamma_m N_A}, \quad (4)$$

$$\delta = \frac{\Gamma_m M}{\rho}, \quad (5)$$

Γ_m – предельная адсорбция Гиббса ($\text{моль}/\text{м}^2$); $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль^{-1} – число Авогадро; M – молярная масса ПАВ ($\text{кг}/\text{моль}$); ρ – плотность ПАВ ($\text{кг}/\text{м}^3$).

Из значений констант адсорбционного равновесия K рассчитаны энергии Гиббса адсорбции на границе раздела «жидкость-газ» $\Delta_{ads} G$ по уравнению:

$$\Delta_{ads} G = -RT \ln K, \quad (6)$$

$R = 8.314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная; $T = 298$ К – абсолютная температура; K – константа адсорбционного равновесия ($\text{м}^3/\text{моль}$).

Солюбилизирующую способность S ($\text{мг}/\text{дм}^3$) композиции АБСК – HNO_3 – H_2O изучали методом абсорбционной фотометрии по отношению к олеофильному красителю Sudan I [10, 11], нерастворимому в воде, но растворяющемуся в гидрофобной части мицелл. Содержание красителя в растворе определяли, измеряя оптическую плотность раствора в кюветах на 0.5 см на спектрофотометре ЮНИКО 1201 при $\lambda = 400$ нм. В приготовленные растворы композиций ПАВ объемом 20 см^3 вносили 20 мг красителя. Колбы закрывали пробками, перемешивали на встряхивателе Unimax 1010 компании Millab в течение 60 мин до установления равновесия, затем содержимое фильтровали через бумажный фильтр. По калибровочному графику ($A = 0.0147 \cdot C$ ($\text{мг}/\text{дм}^3$), $R^2 = 0.9983$) [6] определяли количество солюбилизированного красителя в единице объема раствора.

Мольную солюбилизирующую способность S_m ($\text{мг}/\text{г}$) рассчитывали, как отношение полученного значения S к концентрации АБСК (c , $\text{г}/\text{дм}^3$) [12].

$$S_m = \frac{S}{c}. \quad (7)$$

3. Результаты и обсуждение

3.1. Поверхностное натяжение и мицеллообразование

Введение алкилбензолсульфокислоты приводит к резкому снижению поверхностного натяжения как воды, так и водных растворов азотной кислоты (рис. 1). Уменьшение значения γ отражает процесс заполнения поверхностного слоя мо-

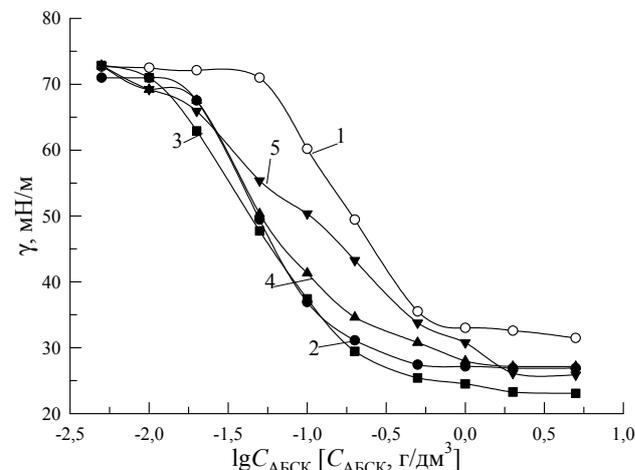


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения кислотных композиций АБСК: 1 – без кислоты; 2 – 1% HNO_3 ; 3 – 2% HNO_3 ; 4 – 5% HNO_3 ; 5 – 10% HNO_3

лекулами ПАВ и достижение предельного значения адсорбции. После достижения критической концентрации мицеллообразования уменьшение поверхностного натяжения с ростом содержания АБСК замедляется, что связано с образованием мицелл в объеме раствора [13].

В присутствии неорганической кислоты снижение поверхностного натяжения более значительное, чем в чистой воде. Введение азотной кислоты в концентрациях 1 и 2 масс. % приводит к повышению мицеллообразующей способности, выраженному в уменьшении значений ККМ и поверхностного натяжения при ККМ, что вызвано дегидратацией полярных групп поверхностно-активных ионов в присутствии электролита. Также с увеличением концентрации неорганической кислоты снижение поверхностного натяжения раствора начинается при меньшем содержании АБСК.

Увеличение содержания HNO_3 до 5 и 10 % приводит к появлению на кривых поверхностного натяжения двух перегибов (рис. 1, кривые 4 и 5). Вероятно, с ростом концентрации неорганической кислоты подавляется диссоциация АБСК, как более слабой кислоты ($pK_a = 2.17$ [14]), в результате чего она ведёт себя аналогично неионному ПАВ и образует предмицеллярные структуры в области более низких концентраций [15]. С ростом содержания ПАВ увеличивается количество АБСК-анионов, образуются смешанные мицеллы, что сопровождается появлением ещё одной ступени на изотерме поверхностного натяжения. Полученные значения ККМ_1 и рассчитанные по формулам (1) и (2) значения поверхностной активности и энергии Гиббса мицеллообразования в зависимости от ионной силы среды представлены в табл. 1. Отрицательные значения энергии Гиббса указывают на самопроизвольность протекания процесса мицеллообразования. Введение HNO_3 приводит к резкому повышению поверхностной активности АБСК, отри-

цательное значение $\Delta_m G$ немного увеличивается по абсолютной величине с ростом кислотности.

3.2 Адсорбция на границе «жидкость–газ»

Увеличение кислотности среды при переходе от воды к 10 масс. % HNO_3 изменяет условия формирования мономолекулярного слоя, по сравнению с водным раствором, что выражается в изменении высоты и положения максимума изотерм адсорбции, рассчитанных из изотерм поверхностного натяжения (рис. 2). Первоначальный рост кислотности резко увеличивает значение предельной адсорбции, однако последующее увеличение содержания кислоты понижает значение Γ_m .

Введение азотной кислоты в концентрациях 1 и 2 % приводит к «разрыхлению» мономолекулярного слоя, что выражается в росте площади, занимаемой одной молекулой ПАВ в нем (табл. 2). При этом константы адсорбционного равновесия (K) и абсолютные значения энергий Гиббса адсорбции, которые характеризует работу адсорбции, увеличиваются. То есть с увеличе-

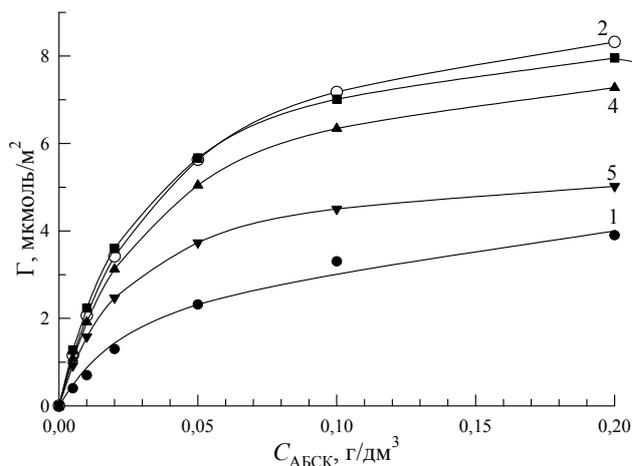


Рис. 2. Изотермы адсорбции АБСК на границе раздела «жидкость–газ»: 1 – без кислоты; 2 – 1 % HNO_3 ; 3 – 2 % HNO_3 ; 4 – 5 % HNO_3 ; 5 – 10 % HNO_3

Таблица 1. Влияние ионной силы раствора на поверхностно-активные характеристики композиций АБСК – HNO_3 – вода

C_{HNO_3} , %	I , моль/дм ³	ККМ, г/дм ³	g , мН·м ² /кг	$\Delta_m G$, кДж/моль
0.00	0.00	0.50	74.72	-33.17
1.00	0.16	0.15	252.83	-36.15
2.00	0.32	0.20	217.05	-35.44
5.00	0.79	0.20 ($\text{ККМ}_2 = 0.80$)	217.05	-35.44
10.00	1.59	0.02 ($\text{ККМ}_2 = 0.1$)	347.00	-41.11

Таблица 2. Влияние ионной силы раствора на параметры мономолекулярного слоя АБСК на границе «жидкость – газ»

C_{HNO_3} , %	I , моль/дм ³	Γ_m , мкмоль/м ²	K , м ³ /моль	$\Delta_{\text{ads}} G$, кДж/моль	S , нм ²	δ , нм
0.00	0.00	5.09	9.65	-5.62	1.96	1.58
1.00	0.29	9.90	26.31	-8.10	1.01	3.07
2.00	0.58	9.19	32.17	-8.60	1.09	2.85
5.00	1.45	8.54	28.89	-8.33	1.17	2.65
10.00	2.92	5.67	38.49	-9.04	1.76	1.76

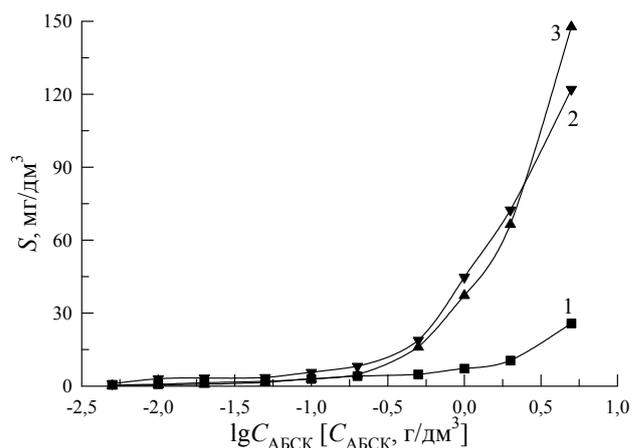
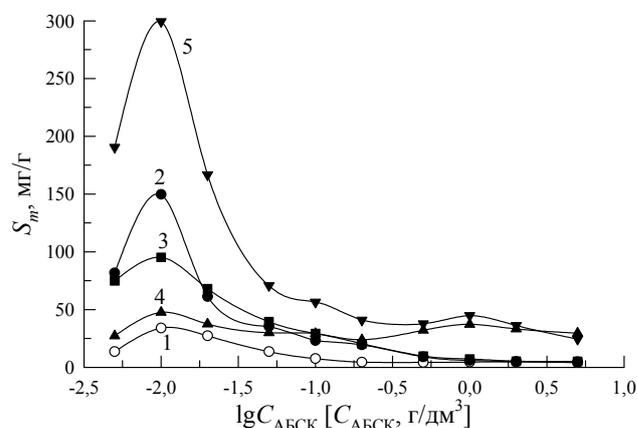
нием содержания неорганической кислоты для перемещения 1 моль ПАВ из объема раствора в поверхностный слой необходимо затратить меньше энергии, чем в водном растворе.

3.3. Солюбилизация

Механизм солюбилизации во многом определяется природой ПАВ. В случае ионогенных ПАВ олеофильный краситель, содержащий полярные группы, внедряется в поверхностный слой мицелл, где его молекулы располагаются между молекулами ПАВ, ориентируясь параллельно им и обращаясь полярными группами в водную фазу. При этом солюбилизат может растворяться как в ядре, так и в гидрофильной оболочке мицелл [16].

На начальном участке количество солюбилизированного красителя медленно увеличивается с увеличением концентрации ПАВ. Изотермы солюбилизации в водном растворе и в присутствии 1 и 2 % HNO_3 практически совпадают (рис. 3). В среде 5 и 10 % неорганической кислоты солюбилизация красителя с ростом содержания АБСК скачкообразно возрастает, что, вероятно, связано с переходом от одного вида мицелл к другому.

При высоких концентрациях азотной кислоты также наблюдается увеличение солюбилизирующей способности, что, скорее всего, связано с протонированием красителя и образованием ионного ассоциата с анионом АБСК. Различные добавки особенно влияют на коллоидное растворение, способствуя укрупнению мицелл за счет их гидрофобизации (т.е. понижению эффективной степени диссоциации и гидратации). На кривых мольной солюбилизации Sudan I наблюдаются максимумы при содержании АБСК 0.01 г/дм³, с ростом кислотности меняется только степень выраженности максимума (рис. 4). При дальнейшем увеличении концентрации АБСК количество моль солюбилизированного красителя на 1 моль ПАВ остается постоянным.


Рис. 3. Влияние концентрации азотной кислоты на солюбилизацию красителя Sudan I в растворах АБСК: 1 – без кислоты, 1 и 2 % HNO_3 ; 2 – 5 % HNO_3 ; 3 – 10 % HNO_3

Рис. 4. Влияние концентрации азотной кислоты на молярную солюбилизацию красителя Sudan I в растворах АБСК: 1 – без кислоты; 2 – 1 % HNO_3 ; 3 – 2 % HNO_3 ; 4 – 5 % HNO_3 ; 5 – 10 % HNO_3

4. Заключение

Введение азотной кислоты в водные растворы алкилбензолсульфокислоты изменяет структуру мономолекулярных слоёв АПАВ и приводит к росту поверхностной активности АБСК, выражающемуся в снижении величины ККМ. В более концентрированных азотнокислых раство-

рах (5 и 10 %) мицеллообразование протекает в несколько стадий. Процессы мицеллообразования и адсорбции ПАВ на границе «жидкость–газ» протекают самопроизвольно, при этом с ростом кислотности среды значения энергий Гиббса данных процессов увеличиваются по абсолютной величине. Введение азотной кислоты положительно сказывается на солюбилизующей способности водных растворов АБСК по отношению к олеофильному красителю Sudan I, что может быть вызвано протонированием красителя и образованием ионного ассоциата солюбилизиата с АБСК-анионом.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Русанов А. И. *Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ*. Л.: Химия; 1992. 280 с.
2. Nagarajan R. Molecular packing parameter and surfactant self-Assembly: The neglected role of the surfactant tail. *Langmuir*. 2002;18: 31–38. <https://doi.org/10.1021/la010831y>
3. Hoffmann H. Viscoelastic surfactant solutions. In: *Structure and flow in surfactant solutions*. Washington: ACS, 1994. pp. 2–31. <https://doi.org/10.1021/bk-1994-0578.ch001>
4. Исмагилов И. Ф., Куряшов Д. А., Вагапов Б. Р., Башкирцева Н. Ю. Влияние электролита на мицеллообразование и реологические свойства водных растворов олеилметилтаурата натрия. *Вестник Казанского технологического университета*. 2014;17(18): 46–50. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22480138>
5. Радусев А. В., Колташев Д. В., Насртдинова Т. Ю., Щербань М. Г., Чеканова Л. Г., Плотникова М. Д. Физические и химические свойства N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов. *Журнал прикладной химии*. 2010;83(8): 1369–1373. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43800299>
6. Zabolotnykh S. A., Shcherban M. G., Solovyev A. D. Effect of the hydrochloric acid concentration on the surface-active and functional characteristics of linear alkylbenzenesulfonic acid. *Bulletin of the Karaganda University. CHEMISTRY series*. 2020;99(3): 72–79. <https://doi.org/10.31489/2020Ch3/72-79>
7. Эмелло Г. Г., Бондаренко Ж. В., Грукалова Е. В., Фирсова Л. Д. Коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ, используемых в косметической промышленности. *Труды БГТУ. № 4. Химия, технология органических веществ и биотехнология*. 2012;151(4): 20–24. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44192982>
8. Айвазов Б. В. *Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции*. М. Высшая школа; 1973. 206 с.
9. Равдель А. А., Пономарева А. М. *Краткий справочник физико-химических величин*. Л. Химия; 1983. 232 с.
10. Демьянцева Е. Ю., Копнина Р. А. *Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ: учебно-методическое пособие*. СПб.: СПбГТУРП; 2015. 31 с.
11. Vasilieva E. A., Valeeva F. G., Yeliseeva O. E., Lukashenko S. S., Saifutdinova M. N., Zakharov V. M., Gavrilova E. L., Zakharova L. Ya. Supramolecular nanocontainers based on hydrophobized calix[4]resorcinol: Modification by gemini surfactants and polyelectrolyte. *Macroheterocycles*. 2017;10(2): 182–189. <https://doi.org/10.6060/mhc170509v>
12. Стась И. Е., Шипунов Б. П., Репейкова Л. Ю., Михайлова О. П. Влияние электромагнитного поля радиочастотного диапазона на солюбилизацию красителя судан III мицеллами додецилсульфата натрия и цетилпиридиний хлорида в водных растворах. *Известия Алтайского государственного университета*. 2012;75(3-1): 194–198. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17877681>
13. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах*. Пер. с англ. М.: БИНОМ; 2007. 528 с.
14. Заболотных С. А., Желнина В. О., Денисова С. А., Елохов А. М., Леснов А. Е. Использование расслаивающейся системы вода – антипирин – алкилбензолсульфокислота для экстракции ионов металлов. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. 2017;10(4): 536–544. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0047>
15. Неудачина Л. К., Петрова Ю. С. *Применение поверхностно-активных веществ в анализе: учебное пособие*. Екб.: УрФУ; 2017. 76 с.
16. Смит Р. А., Демьянцева Е. Ю., Андранович О. С., Филиппов А. П. Особенности солюбилизирующего действия амфифильных соединений при обессмоливании целлюлозы. *Известия вузов. Лесной журнал*. 2021;379(1): 180–191. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2021-1-180-191>

Информация об авторах

Заболотных Светлана Александровна, к. х. н., н. с. лаборатории органических комплексообразующих реагентов, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8307-0386>

zabolotsveta@mail.ru

Соловьев Александр Дмитриевич, студент химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7852-3683>

solovev_s92@mail.ru

Софронов Алексей Сергеевич, студент химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

sofronov_alexey@mail.ru

Щербань Марина Григорьевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6905-6622>

ma-sher74@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2022; одобрена после рецензирования 28.01.2022; принята к публикации 15.04.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9261>

Вещество и его превращения: основные понятия

В. П. Зломанов✉, П. Е. Казин, А. В. Яценко

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Сформулированы особенности понятий вещество и превращение вещества. Вещество определяется как совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется: 1) составом – видом и соотношением количеств частиц, образующих вещество, 2) энергией их взаимодействия, 3) структурой и, наконец, 4) размером частиц (дисперсностью). Превращение вещества – это процессы изменения указанных признаков. Такие процессы называют химическими реакциями. Для управления превращением вещества с точки зрения термодинамики необходимо оценить: 1. Возможность осуществления самопроизвольных (без затраты энергии) процессов. 2. Тепловой эффект химической реакции. 3. Равновесный состав реакционной среды.

Решение поставленных задач дано с помощью математической модели, основанной на уточненных понятиях (вещество, энергия, работа, пересыщение и т. д.) и известных законах термодинамики.

Ключевые слова: вещество, превращение вещества, термодинамика, энергия, работа, химические реакции, химическое равновесие, самопроизвольный процесс, термохимия, пересыщение

Для цитирования: Зломанов В. П., Казин П. Е., Яценко А. В. Вещество и его превращения: основные понятия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 211–219. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9261>

For citation: Zlomanov V. P., Kazin P. E., Yatsenko A. V. Substances and the transformations they undergo: basic. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 211–219. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9261>

✉ Зломанов Владимир Павлович, e-mail: zlomanov1@mail.ru

© Зломанов В. П., Казин П. Е., Яценко А. В., 2022



1. Введение

Понятие – совокупность отличительных свойств и отношений предметов (объектов) исследования, отраженная в мышлении в виде мысли. Слова и словосочетания, обозначающие понятия, называются терминами. Подобно нотам в музыке, словам при общении людей понятия – основа науки. По мере накопления новых данных периодически возникает потребность в обобщении научных фактов, совершенствовании старых и введении новых понятий. Работа по уточнению основных понятий химии согласно решению «Третьего Всероссийского совещания заведующих кафедрами неорганической химии», состоявшегося 9–12 октября 2016 года в Иваново, была поручена группе авторов – профессорам Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова В. П. Зломанову, П. Е. Казину, А. В. Яценко и профессору Ивановского государственного химико-технологического университета Е. В. Румянцеву. Результаты работы коллектива представлены в кратком словаре [1]. Он не заменяет, а дополняет имеющиеся учебники, расширяет знания по химии. В него включены наиболее важные понятия, соответствующие современному уровню понимания химии и позволяющие на основе термодинамики сформулировать условия управления превращением вещества. Рассмотрим особенности некоторых понятий, связанных с веществом и его превращениями.

2. Химия и вещество

Химия играет важную роль как за счет своего места среди естественных наук, так и за счет экономической значимости и повсеместного присутствия в нашей обыденной жизни. Химия не стремится на авансцену. Однако без нее были бы невозможны многие яркие достижения в области создания новых веществ, необходимых для жизнедеятельности человека: материалы для получения и преобразования энергии, создания транспортных средств, систем коммуникации, продукты питания, лекарства, одежда и т. д. Поскольку химия везде и всюду, то о ней часто забывают, а некоторые важные понятия недооценивают. Химию определяют как науку о веществах и их превращениях. Однако понимание, что такое вещество и его превращения, оказывается недостаточно четким. Философское определение вещества как формы материи или физической субстанции констатирует его объективное существование, но не позволяет определить ус-

ловия регулирования состава, структуры и, следовательно, свойств вещества. Уточнить понятие вещества можно на основе модели атомного строения. **Вещество** (химическое) определим как совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется четырьмя признаками: 1) составом – видом и соотношением количеств частиц, образующих вещество (атомов, молекул, ионов), 2) энергией их взаимодействия, 3) структурой и, наконец, 4) дисперсностью, т. е. размером частиц вещества. Указанные признаки определяют физические и химические свойства вещества. Отметим, что предлагаемое понятие вещества является новым и более четким, чем те, которые имеются в научной и учебной литературе.

3. Превращение вещества

Это процессы изменения состава, структуры, энергии взаимодействия и размера частиц вещества и, как следствие, его физических и химических свойств. Такие процессы назовем химическими реакциями. Иногда химическими реакциями называют процессы перераспределения электронной плотности между ядрами атомов, что не вполне верно, поскольку не учитываются изменения всех свойств вещества. В отличие от ядерных реакций, при химических реакциях ядра атомов веществ не изменяются, но происходит перераспределение электронов и ядер.

Рассмотрим особенности сначала признаков вещества, а затем термодинамики процессов его превращения.

4. Признаки вещества

Состав – это вид и количественное соотношение частиц атомов, молекул ионов и т. д.), из которых построено вещество.

При характеристике состава важным оказывается вопрос, какое вещество считать чистым. Чистое вещество – понятие относительное и связано с функциональными применениями вещества. Например, свойства полупроводников определяются концентрацией носителей заряда – электронов, дырок и их подвижностью. Критерием чистоты полупроводников оказывается соотношение между требуемой функциональной концентрацией носителей заряда и той, которая определяется свойствами вещества. Так при использовании твердого раствора $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ для детектирования инфракрасного излучения концентрация некомпенсированных носителей не должна превосходить 10^{16} см^{-3} . По-

этому в качестве чистого может рассматриваться такое вещество, в котором суммарная концентрация носителей, обусловленная примесями, нестехиометрией и т. д., будет меньше, чем 10^{16} см^{-3} , или 10^{-4} ат. %.

Энергия – количественная мера движения и взаимодействий частиц в системе, определяющая её способность совершать работу (см. п. п. 6.1 – 6.3.). Это важнейшее понятие для всех естественных наук. **Взаимодействие** – форма обмена энергией при контакте систем (веществ). Известны электрические, магнитные, гравитационные, слабые и сильные взаимодействия. Химия ограничивается анализом электростатических (в некоторых случаях учитывается и магнитные) взаимодействий ядер и электронов, атомов, молекул. Энергию таких взаимодействий удобно описать с помощью функции энергии Гиббса $G = f(T, p, n_i)$, поскольку её аргументы, или естественные переменные, температуру T , давление p , числа молей компонентов n_i можно измерить и фиксировать для управления химическими превращениями. Изменение энергии Гиббса (ΔG) включает энтальпийную (ΔH) и энтропийную (ΔS) составляющие: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Первая из них (ΔH) характеризует обычную химическую связь, которая обусловлена электростатическим взаимодействием электронов и ядер атомов. В зависимости от распределения электронной плотности различают ионный, ковалентный и металлический типы химической связи. Тип химической связи

определяет физические и химические свойства вещества. Важная роль энтропийной составляющей (ΔS) наблюдается в сложных циклических соединениях «без» химической связи, например, катенанах, ротаксанах. Молекулы этих соединений состоят из двух или более циклов, продетых один сквозь другой подобно звеньям цепи (рис. 1). Взаимодействие атомов в циклах определяется ковалентной связью, т. е. величиной ΔH . Взаимодействие же циклов обусловлено энтропийной составляющей ΔS . Молекулы рассматриваемых соединений под действием света претерпевают структурные изменения и начинают вращаться подобно лопасти ветряка в строго заданном направлении. На основе такого эффекта были спроектированы и изготовлены молекулярные машины, за что авторы Жан-Пьер Соваж (Франция), Джеймс Фрейзер Стoddарт (США) и Бернард Феринга (Нидерланды) удостоены 108-й Нобелевской премии.

В качестве других примеров соединений «без» химической связи можно также привести молекулярные кольца Борромео, циклические ДНК.

Взаимодействие частиц в веществе обуславливает возникновение структуры - ближнего и дальнего порядка в их пространственном распределении.

Химическое и кристаллохимическое строение – упорядоченное размещение в пространстве частиц, образующих вещество. Свойства кристалла – энергия кристаллической решетки, электри-

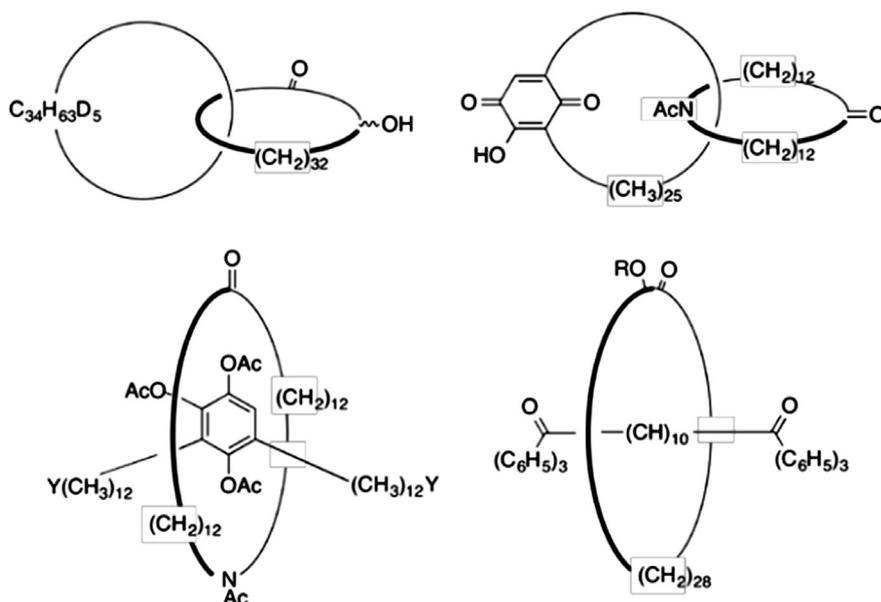


Рис. 1. Схема строения катенанов (вверху) и ротаксанов (снизу). Шилл Г. Катенаны, ротаксаны и узлы: пер. с англ. М.: Мир, 1973. 211 с. (ил.: с. 202–208)

ческие, оптические, химические и т. д. – определяются составом и структурой кристалла. Различное же размещение в пространстве одних и тех же частиц, например, атомов углерода в алмазе и графите, приводит к различным свойствам – энергии кристаллической решетки, определяющей температуры плавления и кипения, твердость и т. д.

Размер, т. е. линейные (геометрические) размеры частиц вещества, влияет на соотношение величин поверхностной и объёмной энергии. Частицы вещества с размером 1–100 нм называются **наночастицами**. Энергии их поверхности и объёма сопоставимы. Это приводит к появлению у них существенно новых свойств.

5. Термодинамика превращения вещества

Мы изучаем химию как науку для того, чтобы понять, как нужно синтезировать вещество с необходимыми функциональными свойствами. На возможность решения этого вопроса отвечает химическая термодинамика (в дальнейшем будем говорить просто термодинамика). Реальное же осуществление превращений определяется кинетикой процессов. **Термодинамика** (греч. θερμη – «тепло», δυναμις – «сила») – наука о способах преобразования (и передачи) энергии. Особенности термодинамики связаны с тем, что она, во-первых, рассматривает только макроскопические свойства, относящиеся к достаточно большому количеству вещества, и, во-вторых, не изучает процессы во времени и исследует только равновесные процессы. Вопросы неравновесной термодинамики рассмотрены в [3].

Что же нужно знать нам, преподавателям, и чему мы должны научить студентов, чтобы сознательно управлять превращением вещества? – Термодинамика отвечает на этот вопрос следующим образом. Нужно уметь оценить:

1. Возможность самопроизвольного (без затрат энергии из окружающей среды) осуществления процессов.

2. Знак и величину теплового эффекта химической реакции.

3. Равновесный состав реакционной среды.

Ответы на поставленные вопросы можно дать с помощью математической модели, основанной на понятиях и законах термодинамики. Поэтому сначала рассмотрим основные понятия и законы термодинамики.

6. Основные понятия термодинамики

Система – объект (предмет) исследования термодинамики. То, что находится вне систе-

мы, называется **окружающей средой**. Система и окружающая среда способны обмениваться между собой энергией и веществами. Системе, которая может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией, называют **открытой**. Если обмен веществом системы с окружением становится невозможным, то система окажется **закрытой**. В **изолированных** системах с окружающей средой отсутствует обмен как веществом, так и энергией.

Состояние системы определяется набором некоторых переменных. Все они взаимосвязаны. Для удобства построения математических моделей их условно делят на независимые переменные и их функции. По аналогии с математикой первые называют *аргументами*, или *координатами состояния*. Различают два типа переменных: *интенсивные* и *экстенсивные*. Интенсивные параметры, например, температура и давление, отражают индивидуальные свойства вещества и не зависят от его количества. Экстенсивные параметры характеризуют конкретный образец вещества и пропорциональны его количеству. Их значение, например объем, масса, определяется суммированием по всем частям системы. Для определения состояния системы необходимо, чтобы среди координат (параметров) находилась хотя бы одна экстенсивная.

Особое место среди координат, определяющих состояние системы, занимают переменные, характеризующие количественный состав системы. Минимальный набор веществ, достаточный для характеристики состава системы, называют **компонентами**. Для однозначной качественной и количественной характеристики состава они должны удовлетворять следующим требованиям [2]: а) независимости, т. е. невозможности получения одних компонентов из других, б) полноте описания концентрационной зависимости свойств вещества; в) сохранению условий электронейтральности и материального баланса в системе.

Работа – форма (способ) передачи энергии. Для совершения работы необходимо преодолеть сопротивление внешней силы F . Если же на систему не действуют внешние силы, то она и не совершает работу. Величину работы δW представляют как произведение преодолеваемой силы F на изменение dX соответствующей координаты X : $\delta W = FdX$. Символ вариации δ означает бесконечно малые количества работы W . Известны разные виды работы, например, механическая, тепловая, «химическая» и т. д. Отметим, что ра-

бота в отличие от внутренней энергии не является функцией состояния, а зависит от пути, по которому совершается процесс. Работа измеряется в тех же единицах, что и энергия U . В системе СИ такой единицей оказывается джоуль (Дж). Иногда величины U и W выражают в калориях (кал): 1 кал = 4.1840 Дж.

Теплота – форма (способ) передачи энергии от более нагретой системы к менее нагретой путем теплообмена, т.е. в результате хаотичного столкновения частиц. В термохимии (см. п. 9), в отличие от термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, и отрицательной, если поглощается. Если считать температуру (T) силой (мерой воздействия), энтропию (S) (определение понятия энтропия рассматривается в разделе 7.2) координатой, то произведение $TdS = \delta W_{\text{тепл}}$ можно рассматривать как *тепловую работу*, или количество переданной теплоты.

«**Химическая работа**» – это работа* $\delta W_{\text{хим}} = \sum_i \mu_i dn_i$, которая совершается при превращении (*химической реакции*) некоторого числа молей n_1 одного вещества в n_2 молей другого вещества. Здесь в качестве силы F выступает химический потенциал μ_i (см. п. 6.6), а как изменение координаты X – изменение числа молей dn_i . **Химический потенциал** μ_i – характеристика «скорости» изменения внутренней энергии U (энтальпии H , энергии Гельмгольца F , энергии Гиббса G) системы при добавлении к ней одного моля i -ого компонента (см. п. 6.2) при фиксированных значениях других аргументов.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,k \neq i} . \quad (1)$$

7. Основные законы термодинамики

Логика сложной на первый взгляд структуры понятий и определений термодинамики можно пояснить, если посмотреть, как она работает, например, при решении основной задачи химии – предсказать результат превращения исходных веществ, взятых в определенном соотношении и помещенных в заданные условия, в продукты. Математическую модель, позволяющую решить основные задачи термодинамики, можно составить, используя основные начала (законы) термодинамики.

* Кавычки указывают на некоторую условность понятия, так как при превращении одних веществ в другие совершаются не только химическая, но и тепловая, и механическая работы

Первый закон (начало) термодинамики обычно записывается в виде:

$$dU = \delta Q + \delta W . \quad (2)$$

Он утверждает, что внутренняя энергия U изолированной системы постоянна. В неизолированной системе она может изменяться за счет того, что среда совершает работу δW над системой и передает ей теплоту δQ . Отметим, что, согласно рекомендации ИЮПАК, положительными** изменениями следует считать те, которые увеличивают внутреннюю энергию системы).

Как уже отмечалось, **теплота – форма** (способ) передачи энергии путем теплообмена, а произведение $TdS = \delta W_{\text{тепл}}$ можно рассматривать как *тепловую работу* $\delta W_{\text{тепл}}$, или количество переданной теплоты. Таким образом, первый закон о постоянстве внутренней энергии системы можно записать в виде:

$$dU = \sum W_i , \quad (3)$$

т.е. за счет изменения внутренней энергии dU система может совершать различного рода работы W_i .

Для открытых систем первый закон термодинамик записывают в виде уравнения (4):

$$dU = \delta Q + \delta W_{\text{мех}} + \sum \mu_i dn_i , \quad (4)$$

где последнюю сумму называют «химической работой» (см. п. 6.5). Она характеризует процесс переноса вещества между системой и её окружением.

Первый закон термодинамики указывает на возможность протекания процессов, но не говорит об их направлении, о том, какие из процессов протекают самопроизвольно. Ответ на этот вопрос дает **второй закон термодинамики**. Для этого вводится новая переменная – **энтропия** S . Она используется как один из параметров (координат), определяющих состояние системы. Её изменение dS при обратимом процессе равно отношению теплового эффекта δQ процесса к температуре T , при этом согласно рекомендации ИЮПАК величина δQ считается положительной, если теплота поступает в систему из окружающей среды:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (5)$$

В системе СИ размерность энтропии (энергия : температура) = Дж·К⁻¹. Знак и величина

** Иногда встречается другая система знаков. Например, работа считается положительной, если она совершается системой над окружающей средой.

изменения энтропии определяют направление процесса. Если в изолированной системе энтропия возрастает $dS > 0$, то процесс происходит самопроизвольно, т. е. необратимо. Равновесию же соответствует максимум и постоянство энтропии.

Какой смысл имеет понятие *энтропия*? – Ответ на этот вопрос можно получить с помощью статистической термодинамики. Для оценки меры (величины) вероятности того или иного состояния используют **термодинамическую вероятность** w . Величина её равна числу способов, с помощью которых N частиц можно разместить по доступным для них $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ микросостояниям*:

$$w = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!}, \quad (6)$$

где знак факториала означает произведение $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$ и $0! = 1$. Для иллюстрации понятия термодинамической вероятности w рассмотрим два макросостояния** системы из шести частиц ($N = 6$), которые могут разместиться по трем ($i = 3$) микросостояниям (ячейкам). Пусть в первом макросостоянии все шесть частиц окажутся в одной ячейке. Этому случаю соответствует термодинамическая вероятность $w_1 = \frac{6!}{6!0!0!} = 1$.

Во втором макросостоянии шесть частиц будут распределены равномерно по трем ячейкам. Вероятность второго макросостояния равна $w_2 = \frac{6!}{2!2!2!} = 90$. Очевидно, что равномерное распределение в 90 раз более вероятно, чем неравномерное. Л. Больцман предложил, что самопроизвольными процессы бывают тогда, когда конечное состояние более вероятно, чем исходное, т. е. когда конечное макросостояние может быть достигнуто большим числом микросостояний. Вспомним, что самопроизвольный процесс в изолированной системе характеризуется увеличением энтропии $dS > 0$.

Термодинамическая вероятность w связана с энтропией S соотношением (7):

$$S = k \ln w, \quad (7)$$

* Макросостояние – состояние системы из большого числа частиц.

** Микросостояние – это состояние системы, определяемое одновременным заданием трех координат x, y, z и трех импульсов p , или тремя произведениями массы m на вектор скорости: $\vec{p}_x = m\vec{v}_x, \vec{p}_y = m\vec{v}_y, \vec{p}_z = m\vec{v}_z$ всех составляющих систему частиц.

где k – постоянная Больцмана. Таким образом становится ясным физический смысл энтропии. Как и термодинамическая вероятность, она называется **мерой** стремления системы к равновесию. Увеличение энтропии соответствует переходу системы к тому состоянию, вероятность которого наибольшая.

Третий закон термодинамики. В отличие от внутренней энергии U , для энтропии можно определить абсолютное значение. Эта возможность появляется при использовании третьего закона термодинамики, который формулируется следующим образом: энтропия идеального (не содержащего нарушений структуры, или дефектов) кристалла при 0 К равна нулю.

Для составления математической модели, позволяющей решить основные задачи термодинамики, нужно выбрать функцию состояния и аргументы, которые её определяют, например, $G = f(T, p, \text{состав})$. Далее проанализировать её форму и определить координаты экстремумов (минимумов или максимумов), и тем самым решить поставленные задачи. Для выбора нужной функции объединяют (Дж. Гиббс) уравнения (2), (4) и (5), представляющие первый и второй законы, в одно фундаментальное уравнение (8).

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i. \quad (8)$$

Отметим две важные особенности уравнения (8).

1. В нем изменение энергии dU выражено через сумму однотипно построенных произведений сил F , в качестве которых выступают T, p, μ_i , на изменения координат dS, dV и dn_i . Каждое из произведений представляет работу: произведение $TdS = W_{\text{тепл}}$ – тепловую, произведение $pdV = W_{\text{мех}}$ – механическую и произведение $\sum \mu_i dn_i = W_{\text{хим}}$ – «химическую» работы. Таким образом, первый закон термодинамики как закон сохранения энергии можно сформулировать так: внутренняя энергия U системы постоянна и может быть превращена в тепловую, механическую, химическую и другие виды работы:

$$U = \sum W_i. \quad (3)$$

2. В уравнении (8) внутренняя энергия U оказывается функцией аргументов – энтропии S , объёма V и числа n_i молей компонентов. Однако при практическом использовании с некоторыми из аргументов работать неудобно, например, нельзя измерить и проконтролировать энтропию S , поэтому для перехода к аргументам, которые можно измерить и фиксировать, а так-

же для решения практических задач, вводят новые функции, связанные с внутренней энергией:

$$\text{энтальпию } H = U + pV, \quad (9),$$

$$\text{энергию Гельмгольца } F = U - TS \quad (10)$$

$$\text{и энергию Гиббса } G = H - TS. \quad (11)$$

После дифференцирования уравнений (9)–(11) и заменяя в полученных соотношениях dU выражением (8), приходим к новым функциям состояния $H = f(S, p, n_i)$, $F = f(T, V, n_i)$ и $G = f(T, p, n_i)$:

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \quad (12)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i, \quad (13)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i. \quad (14)$$

Для практических термодинамических расчетов важна функция Гиббса $G = f(T, p, n_i)$, поскольку аргументы, или естественные переменные, T, p, n_i в уравнении (14) можно измерить и фиксировать для управления химическими превращениями.

Рассмотрим использование уравнений (11)–(14) для решения трех основных задач термодинамики. Начнем с решения первой задачи.

8. Возможность самопроизвольного (без затраты энергии извне) протекания процесса

Если переписать уравнение (8) так, чтобы энтропия S оказалась функцией состояния, а в качестве аргументов – внутренняя энергия U , объём V и числа молей n_i компонентов, т.е. если $S = f(U, V, n_i)$, то первое достаточное условие самопроизвольного протекания процесса формулируется так: если энтропия изолированной системы увеличивается $(dS)_{U,V,n_i} > 0$, то процесс может происходить самопроизвольно. В состоянии равновесия эта функция достигает максимума и остается постоянной $(dS)_{U,V,n_i} = 0$.

Для оценки возможности самопроизвольного протекания процесса удобно выбрать функцию Гиббса $G = f(T, p, n_i)$, поскольку её аргументы (или естественные переменные) температуру T , давление p , число молей n_i можно измерить и фиксировать для управления химическими превращениями. Почему это так? – Дело в том, что самопроизвольными называют те процессы, которые могут произвести работу W . Когда эта возможность исчезает, то наступает равновесие $\Delta G = 0$. Когда же $\Delta G < 0$ при постоянных T, p, n_i , то система может совершить «химическую» работу по превращению n_1 молей исходных в n_2 молей конечных

веществ: $(\Delta G)_{p,T} = (W_{\text{хим}})_{p,T}^{\text{max}} = \sum \mu_i dn_i$, и процесс происходит самопроизвольно, $dn_2 > 0$. По мере протекания процесса и приближения системы к равновесию её «работоспособность» уменьшается.

9. Тепловой эффект химической реакции. Термохимия

Так как внутренняя энергия продуктов и исходных веществ неодинакова, то при химических превращениях (химических реакциях) происходит изменение энергии. Оно может происходить в виде выделения или поглощения теплоты δQ и совершения тепловой работы. Теплота реакции (см. п. 6.4.) оказывается значительной и её можно непосредственно измерить. Науку, которая изучает теплоты химических реакций, называют *термохимией*. Вопросы термохимии подробно рассмотрены в [3–5].

10. Расчет равновесного состава реакционной среды. Химическое равновесие

Задача определения состава равновесной смеси при превращении одного вещества в другое является важнейшей в химии. Её решение при постоянной температуре $T = \text{const}$ рассмотрим на примере взаимодействия идеальных газов (реакция (15))*:



Для этого оценим зависимость изменения энергии Гиббса $\Delta_r G$ реакции (15) от реальных условий – парциальных давлений p_i^* (состава), общего давления p и температуры T . При принятых допущениях химический потенциал каждого участника реакции (15) можно представить уравнением (16):

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i^*, \quad (16)$$

где p_i^* – приведенное давление: $p_i^* = \frac{p_i}{p^0}$, где p^0 –

1 бар. Тогда изменение энергии Гиббса $\Delta_r G$ процесса (15) запишется в виде выражения (17):

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = \\ &= c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \\ &= \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \end{aligned} \quad (17)$$

* Вещества А, В, С и D находятся в таких количествах, что убыль одних и образование других веществ не изменяют состав и условия существования системы.

Выражение (17) называют **уравнением изотермы реакции**. Термин изотерма означает одинаковость температуры в начальном и конечном состояниях процесса. В процессе же перехода системы из одного состояния в другое температура может изменяться. Первое слагаемое в уравнении (17) представляет собой изменение стандартной энергии Гиббса реакции (15). При равновесии $\Delta_r G = 0$ и получаем, что:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (18)$$

Под знаком логарифма в последнем выражении стоит отношение произведений равновесных парциальных давлений конечных и исходных веществ в реакции (15). Эту величину называют **константой равновесия** реакции в газовой фазе. Она характеризует глубину протекания процесса. Если $K_p > 1$, то равновесие (15) смещено в сторону продуктов реакции и, наоборот, при $K_p < 1$ – в сторону исходных веществ. Введение константы равновесия K_p позволяет переписать уравнения (18) и (17) в виде:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p, \quad (19)$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (20)$$

Указанные соотношения важны для решения практических задач термодинамики –

- (1) оценки направления процесса превращения,
- (2) определения равновесного состава и
- (3) изменения состава равновесной реакционной смеси при вариации внешних условий – температуры, давления, соотношения взаимодействующих веществ.

Эти задачи решаются следующим образом

1. Направление процесса можно оценить по знаку $\Delta_r G$, если известны константа равновесия (или стандартные термодинамические свойства участников процесса) и парциальные давления исходных веществ в момент их смешивания.

2. Равновесный состав смеси можно определить, не проводя эксперимент, если известны справочные термодинамические данные для расчета $\Delta_r G$.

3. Под знаком логарифма в выражениях (17) и (20) стоит отношение произведений текущих парциальных давлений, которые фиксируются и контролируются экспериментатором. Учитывая

этот факт, а также известные температурную и барическую зависимости констант равновесия, отметим, что уравнение (20) предоставляет возможность управления составом реакционной смеси с помощью внешних условий.

Отметим две важные особенности уравнения (20):

а) Изменяя соотношение текущих парциальных давлений, с его помощью можно оценить температуру, когда происходит смена знака от $\Delta_r G > 0$ к условию $\Delta_r G < 0$, т. е. когда происходит смена самопроизвольного процесса на самопроизвольный.

б) Разность слагаемых в уравнениях (17) и (20) характеризует отклонение системы от равновесия и может рассматриваться как **пересыщение**. Это очень важная особенность, так как устанавливается связь термодинамики и кинетики. Например, по величинам пересыщения можно оценивать скорость образования и роста зародышей новой фазы, что необходимо при синтезе материалов с заданным составом и свойствами.

В зависимости от условий проведения процесса константу равновесия можно выразить не только через парциальные давления (активности), но и через другие переменные, например, мольную долю или молярность, что рассматривается в [3].

Как отмечалось, равновесию процесса превращения веществ отвечает минимум энергии Гиббса системы, который соответствует условию $\Delta_r G = 0$. Современные вычислительные программы дают возможность находить минимум энергии Гиббса системы и, соответственно, оценивать состав равновесной реакционной смеси при большом числе переменных. Это позволяет рассчитывать химические равновесия в самом общем виде. Для этого достаточно задать лишь элементный состав системы и указать все возможные вещества, которые могут образоваться из указанных элементов [3].

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Зломанов В. П., Казин П. Е., Яценко А. А., Румянцев Е. В. *Краткий словарь «Основные химические понятия»*. Санкт-Петербург: Лань; 2020. 52 с.
2. Воронин Г. Ф. *Основы термодинамики*. М.: МГУ; 1987. 192 с.
3. Ермин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лунин В. В. *Основы физической химии; Учебное пособие ч. 1. Теория. 2-е изд. перераб. и доп.* М.: БИНОМ; 2013. 320 с.
4. Горшков В. И., Кузнецов И. А. *Основы физической химии. 3-е изд. перераб. и доп.* М.: Изд-во «БИНОМ. Лаборатория знаний»; 2006. 407 с.
5. Тамм М. Е., Третьяков Ю. Д. *Неорганическая химия. Т. 1. Физико-химические основы неорганической химии*. М.: Изд. центр «Академия»; 2012. 240 с.

Информация об авторах

Зломанов Владимир Павлович, д. х. н., профессор, кафедра неорганической химии химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0327-4715>

zlozanov1@mail.ru

Казин Павел Евгеньевич, д. х. н., профессор, кафедра неорганической химии химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1415-2190>

Яценко Александр Васильевич, д. х. н., профессор, кафедра общей химии химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8742-8779>

Поступила в редакцию 02.02.2022; одобрена после рецензирования 03.03.2022; принята к публикации 15.04.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.654.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9262>

Электрокристаллизация композиционных покрытий Cu–Sn–TiO₂ в сернокислых электролитах

А. А. Касач¹✉, Д. С. Харитонов², И. М. Жарский¹, И. И. Курило¹

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13 А, Минск 220006, Республика Беларусь

²Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences,
ул. Niezapominajek, 8, Краков 30-239, Польша

Аннотация

Цель статьи – установление особенностей электрохимического получения композиционных покрытий Cu–Sn–TiO₂ в сернокислом электролите при периодическом перемешивании в условиях стационарного и импульсного режимов электролиза.

Методами линейной вольтамперометрии, а также стационарной и импульсной хронопотенциометрии изучены кинетические особенности электрокристаллизации композиционных покрытий Cu–Sn–TiO₂ в сернокислом электролите при использовании периодического перемешивания. При перемешивании электролита происходит смещение катодного потенциала в область положительных значений. Показано, что после выключения перемешивания электролита значение катодного потенциала, при котором происходит сплавообразование меди и олова при катодной плотности тока -0.013 А/см^2 , устанавливается за 70 с, а при использовании импульсного электролиза – за 80 с. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что наиболее однородные и равномерные покрытия Cu–Sn–TiO₂ формируются при использовании импульсного электролиза.

Использование периодического перемешивания сернокислого электролита приводит к формированию упорядоченных мультислойных структур, состоящих из микрослоев сплава Cu–Sn и меди, за счет периодического устранения диффузионных ограничений разряда ионов меди(II) в момент включения перемешивания, что влечет подавление процесса дофазового осаждения олова.

Ключевые слова: электрокристаллизация, сплавообразование, композиционное покрытие, импульсный электролиз, структура

Источник финансирования: работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении» 2016–2020 гг., подпрограмма «Гальванотехника», задание 4.1.28: «Электрохимические композиционные покрытия с фотокаталитическими свойствами на основе сплавов олова» (2019–2020 гг., № госрегистрации 20192233).

Для цитирования: Касач А. А., Харитонов Д. С., Жарский И. М., Курило, И. И. Электрокристаллизация композиционных покрытий Cu–Sn–TiO₂ в сернокислых электролитах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 218–226. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9262>

For citation: Kasach A. A., Kharytonau D. S., Zharskii I. M., Kurilo I. I. Electrocrystallisation of Cu–Sn–TiO₂ composite coatings in sulphuric acid electrolytes. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 218–226. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9262>

✉ Касач Александр Александрович, e-mail: kasach2018@bk.ru

© Касач А. А., Харитонов Д. С., Жарский И. М., Курило И. И., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Электрохимические сплавы меди с оловом обладают высокой твердостью, износостойкостью и коррозионной устойчивостью [1, 2]. Сплавы, содержащие до 20 масс. % Sn (желтые бронзы) используются в качестве защитно-декоративных покрытий, а также в качестве подслоя перед хромированием [3, 4]. В последнее время данные сплавы привлекают к себе повышенное внимание благодаря их антибактериальной активности по отношению ко многим грамположительным и грамотрицательным бактериям [5–8]. В отличие от медных покрытий, которые характеризуются низкой износостойкостью, а на воздухе быстро тускнеют и теряют декоративный вид, сплавы меди с оловом менее подвержены износу и коррозии [9, 10].

Для электрохимического получения желтых бронз могут использоваться сернокислые электролиты [11–13]. Данный тип электролитов характеризуется низкой токсичностью, а сточные воды, образующиеся при их эксплуатации, легко регенерируются и утилизируются. В сернокислых электролитах процесс образования сплава может происходить при потенциалах положительнее значений стандартного электродного потенциала системы Sn²⁺|Sn⁰ (–0.136 В) [13, 14]. С целью получения однородных и мелкозернистых покрытий в сернокислые электролиты дополнительно вводят специальные органические добавки: тиомочевину [14], четвертичные аммониевые соли [15], желатин [16], синтанол и др. [17]. Недостатками сернокислых электролитов для нанесения Cu–Sn являются низкая кроющая и рассеивающая способность, а также узкие интервалы катодных плотностей тока, обеспечивающих получение однородных и блестящих покрытий [15]. В работе [15] установлено, что использование импульсного электролиза при скважности импульсов тока 1.5 и частоте 66.7 Гц позволяет почти в четыре раза расширить рабочий диапазон катодных плотностей тока, при которых формируются полублестящие покрытия желтой бронзой. Сплавообразование меди с оловом в сернокислых электролитах происходит в том случае, если длительность катодного импульса тока будет превосходить значение переходного времени процесса разряда ионов меди(II). Модификация наночастицами TiO₂ матрицы Cu–Sn приводит к ее упрочнению и улучшению антибактериальных свойств покрытий [18]. В работе [19] показано, что введение в состав сернокислого электролита наночастиц

TiO₂ в количестве от 1 до 10 г/дм³ при потенциале осаждения –0.05 В приводит к получению композиционных электрохимических покрытий (КЭП), содержащих от 0.17 до 1.72 масс. % TiO₂. Использование потенциостатического режима электролиза обеспечивает формирование покрытий с однородным распределением компонентов сплава. В промышленности для электрохимического осаждения металлов и сплавов в основном применяются гальваностатические режимы электролиза, т. к. использование потенциостатических режимов в промышленном масштабе затруднительно. В гальваностатическом режиме электролиза существенное влияние на катодную поляризацию оказывает перемешивание электролита, что, в свою очередь, может влиять на количественный состав формируемого сплава Cu–Sn.

Цель работы – установление особенностей электрохимического получения композиционных покрытий Cu–Sn–TiO₂ в сернокислом электролите при периодическом перемешивании в условиях стационарного и импульсного режимов электролиза.

2. Экспериментальная часть

Для электрохимического осаждения покрытий Cu–Sn использовали электролит следующего состава, г/дм³: CuSO₄·5H₂O – 40; SnSO₄ – 40; CS(NH₂)₂ (тиомочевина) – 0.005; H₂SO₄ – 100. Электролиз проводили без перемешивания электролита при катодной плотности тока 0.013 А/см². При получении КЭП Cu–Sn–TiO₂ в базовый состав дополнительно вводили наночастицы TiO₂ (Degussa aeroxide P25) в количестве 5 г/дм³. С целью деагломерации частиц в электролите для нанесения КЭП проводили его обработку ультразвуком в течение 20 мин. при помощи гомогенизатора UP 200 Ht (Hielscher Ultrasonics GmbH, Teltow, Германия). Для поддержания частиц TiO₂ во взвешенном состоянии в процессе осаждения КЭП использовали периодическое перемешивание электролита магнитной мешалкой каждые 5 мин в течение 10 с (скорость перемешивания 400 об/мин). Электролиз проводили при использовании стационарного и импульсного режимов. При использовании стационарного электролиза катодная плотность тока составляла 0.013 А/см². Параметры импульсного электролиза: скважность – 1.5; частота импульсов – 66.7 Гц; катодная плотность тока импульса – 0.0225 А/см². Используемые в работе параметры стационарного и импульсного режимов

электролиза выбраны по результатам проведенных ранее исследований [15] и обеспечивают получение качественных и однородных покрытий желтой бронзой. Катодами служили заготовки из фольгированного медью диэлектрика. В качестве анодов использовали медь марки М0. Геометрический размер рабочей поверхности электродов составлял 6 см².

Снятие катодных поляризационных кривых и хронопотенциограмм медного электрода в электролитах для нанесения сплава Cu–Sn и КЭП на его основе проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата-гальваностата Elins P40X (Electrochemical Instruments, Россия). Поляризационные кривые медного электрода снимали при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод, вспомогательным электродом – медная пластина марки М0. Значения электродных потенциалов пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. Для получения достоверных результатов все электрохимические исследования проводились не менее трех раз.

Для изучения морфологии, качественного и количественного состава формируемых покрытий использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV (Jeol Ltd.), оснащенный модулем химического рентгеноспектрального анализа (EDX) JED-2201. Ускоряющее напряжение при получении изображений поверхности и элементного анализа составляло 20 кВ.

3. Результаты и их обсуждение

Для оценки влияния перемешивания электролита на кинетические особенности электроосаждения покрытий были получены поляризационные кривые медного электрода в электролитах для нанесения Cu–Sn (рис. 1, кривая 1) и Cu–Sn–TiO₂ (рис. 1, кривые 2, 3). В используемых электролитах процесс соосаждения меди и олова может протекать в диапазоне катодных потенциалов от 0.0 до –0.136 В, т. е. при потенциалах, соответствующих процессу дофазового (англ. upd – underpotential deposition) осаждения Sn [14]. На катодных поляризационных кривых медного электрода при введении в исследуемый электролит 5 г/дм³ TiO₂ в области потенциалов –0.01–(–0.06) В наблюдается сдвиг кривой в область отрицательных значений и снижение катодной плотности тока, которое при потенциале –0.04 В достигает 4±1.5 мА/см², что указывает

на торможение процесса восстановления ионов меди(II). Перемешивание электролита для нанесения Cu–Sn–TiO₂ оказывает деполаризующий эффект (рис. 1, кривая 3), обусловленный снижением диффузионных ограничений разряда ионов меди(II). Совместное осаждение олова и меди возможно, когда разряд ионов меди(II) происходит на предельном диффузионном токе [14]. Механическое перемешивание электролита способствует снятию диффузионных ограничений разряда ионов меди(II), но не обеспечивает равномерного массопереноса по объему ячейки и по площади катода [19]. Это, в свою очередь, приводит к образованию либо медных покрытий, либо покрытий Cu–Sn с низким содержанием олова. Таким образом, использование постоянного перемешивания электролита препятствует получению покрытий Cu–Sn, соответствующих составу желтой бронзы. В связи с этим для получения КЭП Cu–Sn–TiO₂ необходимо использовать периодическое перемешивание электролита.

На рис. 2 представлены хронопотенциограммы медного электрода при осаждении сплава Cu–Sn (рис. 2 а, кривая 1) и КЭП Cu–Sn–TiO₂ (рис. 2 а, кривая 2). Введение в состав электролита частиц модифицирующей фазы TiO₂ приводит к незначительному смещению *E-t*-зависимости в электроотрицательную сторону. В работе [19] высказано предположение, что увеличение поляризации электрода при получении КЭП Cu–Sn–TiO₂ может быть обусловле-

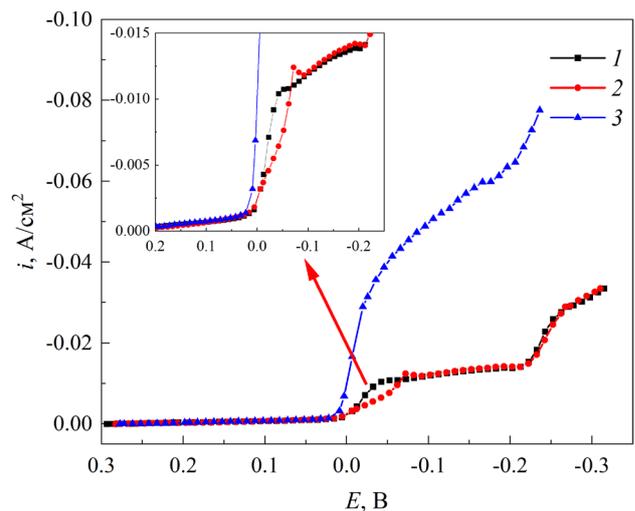


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые медного электрода в электролитах для нанесения Cu–Sn (кривая 1) и Cu–Sn–TiO₂ (кривые 2, 3); 1, 2 – без перемешивания электролита; 3 – механическое перемешивание

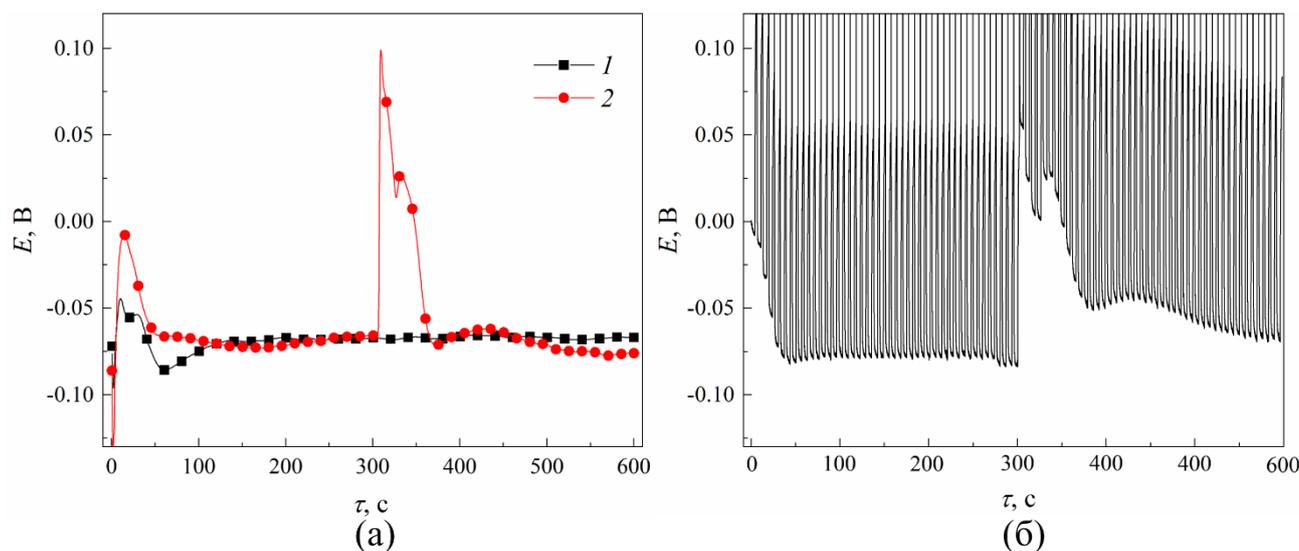


Рис. 2. Хронопотенциограммы медного электрода в электролитах для нанесения Cu–Sn (а, кривая 1) и Cu–Sn–TiO₂ (а, кривая 2; б). Режим электролиза: а – стационарный; б – импульсный

но адсорбцией частиц модифицирующей фазы на поверхности растущего осадка, что, в свою очередь, может уменьшать активную площадь электрода, участвующую в электрохимической реакции. В момент включения перемешивания электролита ($t = 300$ с) происходит смещение катодного потенциала в область положительных значений от -0.07 до 0.07 – 0.10 В. После выключения магнитной мешалки ($t = 310$ с) происходит плавное увеличение катодной поляризации электрода, что обусловлено вкладом диффузионного перенапряжения. По истечению 60 с после выключения магнитной мешалки устанавливается значение катодного потенциала, соответствующее образованию сплава Cu–Sn. При использовании импульсного электролиза (рис. 2 б) после выключения перемешивания постоянное значение катодного потенциала устанавливается за более долгий промежуток времени (70–80 с), что обусловлено релаксационным действием паузы.

На рис. 3 представлены микрофотографии полученных покрытий Cu–Sn и Cu–Sn–TiO₂. В стационарных условиях при катодной плотности тока 0.013 А/см² (рис. 3 а) формируются мелкозернистые и однородные покрытия Cu–Sn. Введение в состав электролита наночастиц TiO₂ приводит к формированию шероховатых и менее однородных покрытий (рис. 3 б, в). На поверхности КЭП Cu–Sn–TiO₂ присутствуют глобулы, размер которых варьируется от 5 до 20 мкм. Покрытия, полученные при использовании импульсного электролиза (рис. 3 в), характеризуются более однородной и гладкой структурой.

В таблице представлены данные об элементном составе полученных покрытий. При катодной плотности тока 0.013 А/см² в стационарных условиях формируются покрытия Cu–Sn, содержащие до 10.9 масс. % Sn. Введение в состав электролита наночастиц TiO₂ в количестве 5 г/дм³ приводит к увеличению содержания олова в покрытии до 12.6 масс. %, что

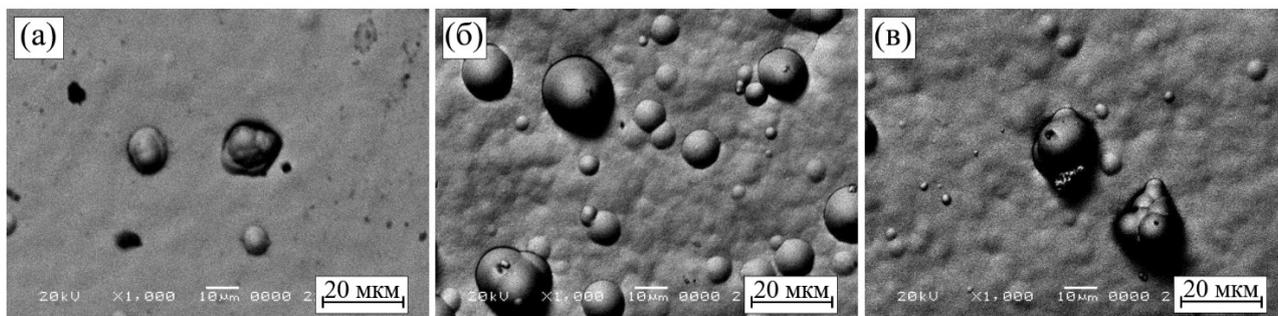


Рис. 3. Микрофотографии поверхности покрытий Cu–Sn (а) и Cu–Sn–TiO₂ (б, в). Режим электролиза: а, б – стационарный; в – импульсный

Таблица. Элементный состав поверхности покрытий Cu–Sn и Cu–Sn–TiO₂ (область сканирования 50×50 мкм)

Покрытие	Плотность тока, А/см ²	Частота импульсов, Гц	Содержание в сплаве, масс. %		
			Cu	Sn	Ti
Cu–Sn	0.013	–	89.1	10.9	–
Cu–Sn–TiO ₂	0.013	–	86.6	12.6	0.8
Cu–Sn–TiO ₂	0.0225	66.7	87.2	12.1	0.7

обусловлено ростом катодной поляризации в процессе формирования сплава (рис. 1, кривая 2). В составе полученного покрытия содержится 0.8 масс. % Ti, наличие которого обусловлено встраиванием наночастиц TiO₂ в металлическую матрицу Cu–Sn.

Использование импульсного режима электролиза позволяет получать покрытия следующего состава, масс. %: Cu – 87.2; Sn – 12.1; Ti – 0.7. Необходимо отметить, что изменение режима электролиза не оказывает существенного влияния на количественное содержание частиц TiO₂ в сплаве.

На рис. 4 представлены СЭМ изображения поперечных шлифов покрытий Cu–Sn (рис. 4 а) и Cu–Sn–TiO₂ (рис. 4 б, в). Полученные покрытия имеют четкую границу раздела с металлом подложки и характеризуются высокой адгезионной прочностью. На поперечном шлифе покрытия Cu–Sn–TiO₂, полученного при использовании стационарного электролиза, присутствуют дефекты в виде глобул и микротрещин. На поперечных шлифах КЭП Cu–Sn–TiO₂, осажденных в импульсном режиме электролиза, отсутствуют ярко выраженные дефекты, что, вероятно, обусловлено равномерным микрораспределением тока по поверхности растущего осадка.

По всей толщине КЭП Cu–Sn–TiO₂ присутствуют участки (слои) с различной контрастностью изображения, которые равномерно распределены по всей толщине покрытий. Толщина светлых

участков составляет от 3 до 5 мкм, а темных – менее 1 мкм. При использовании режима отраженных электронов такое распределение контрастности свидетельствует о различном элементном составе данных областей покрытия.

С целью установления элементного состава и природы участков различной контрастности был проведен их точечный EDX анализ (рис. 5).

Согласно полученным данным, темные участки покрытий характеризуются более низким содержанием олова. Соотношение массового содержания олова в сплаве между светлыми и темными участками составляет примерно 4:1. Перемешивание электролита приводит к деполяризации электрода и снятию диффузионных ограничений процесса разряда ионов меди(II), что делает невозможным протекание процесса дофазового осаждения олова. Таким образом, в момент включения перемешивания электролита с целью поддержания частиц TiO₂ во взвешенном состоянии происходит образование упорядоченных слоев сплава, обогащенных медью. Совместное осаждение меди и олова наблюдается после выключения перемешивания при достижении переходного времени разряда ионов меди(II).

4. Заключение

В сернокислых электролитах для нанесения сплава Cu–Sn и композиционных покрытий Cu–Sn–TiO₂ в отсутствие перемешивания осаждение меди и олова протекает при потен-

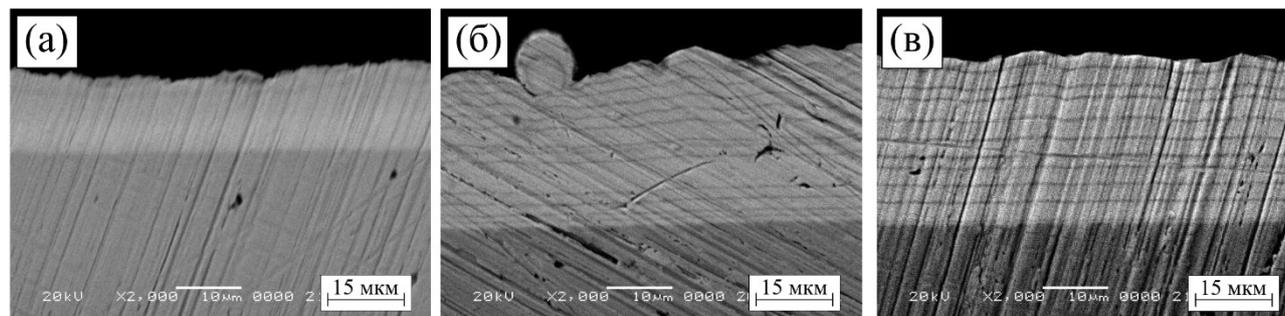
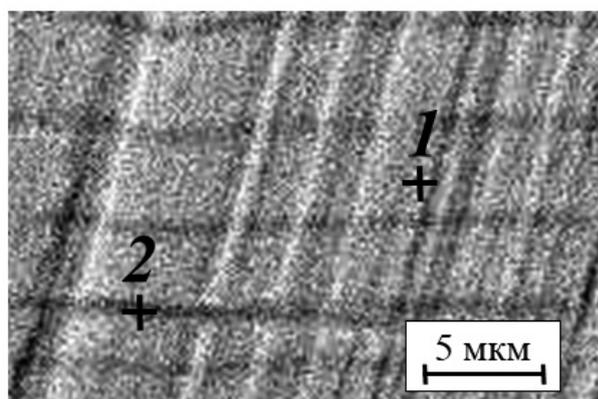


Рис. 4. Микрофотографии шлифов покрытий Cu–Sn (а) и Cu–Sn–TiO₂ (б, в). Режим электролиза: а, б – стационарный; в – импульсный



Точка	Элементный состав, масс. %		
	Cu	Sn	Ti
1	85.9	13.4	0.7
2	96.1	3.5	0.4

Рис. 5. Микрофотографии шлифа и данные точечного EDX анализа шлифа покрытия Cu–Sn–TiO₂, полученного при использовании импульсного электролиза

циалах, соответствующих процессу дофазового (upd) осаждения Sn. Введение в состав электролита наночастиц TiO₂ в количестве 5 г/дм³ способствует торможению процесса восстановления ионов меди(II) и снижению ее содержания в покрытии на ≈3 масс. %. Применение импульсного электролиза при скважности 1.5, частоте импульсов 66.7 Гц и катодной плотности тока 0.0225 А/см² позволяет получать КЭП Cu–Sn–TiO₂ аналогичного состава (≈0.7–0.8 масс. % титана, 12.1–12.6 масс. % олова), но более однородные и равномерные, чем при использовании стационарного режима при катодной плотности тока 0.013 А/см².

Использование периодического перемешивания сернокислого электролита приводит к формированию упорядоченных мультислойных структур, состоящих из микрослоев сплава Cu–Sn и меди, за счет периодического устранения диффузионных ограничений разряда ионов меди(II) в момент включения перемешивания, что влечет подавление процесса upd олова. После выключения перемешивания электролита значение катодного потенциала, при котором происходит сплавообразование меди и олова, в стационарном режиме при катодной плотности тока –0.013 А/см² устанавливается за 70 с, а при использовании импульсного электролиза – за 80 с.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Karthik M., Abhinav J., Shankar K. V. Morphological and mechanical behaviour of Cu–Sn alloys – A review. *Metals and Materials International*. 2021; 1915–1946. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00899-z>
2. Souissi N., Sidot E., Bousselmi L., Triki E., Robbiola L. Corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated NaCl aqueous media - Electrochemical investigation. *Corrosion Science*. 2007;49(8): 3333–3347. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.013>
3. Lehmann L., Höhlich D., Mehner T., Lampke T. Irregular electrodeposition of cu-sn alloy coatings in [emim]cl outside the glove box with large layer thickness. *Coatings*. 2021;11(3): <https://doi.org/10.3390/coatings11030310>
4. Jung M., Lee G., Choi J.. Electrochemical plating of Cu–Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer. *Electrochimica Acta*. 2017;241: 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.170>
5. Wilks S. A., Michels H., Keevil C. W. The survival of escherichia coli O157 on a range of metal surfaces. *International Journal of Food Microbiology*. 2005;105(3): 445–454. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2005.04.021>
6. Grass G., Rensing C., Solioz M. Metallic copper as an antimicrobial surface. *Applied and Environmental Microbiology*. 2011;77(5): 1541–1547. <https://doi.org/10.1128/AEM.02766-10>
7. Chang T., Sepati M., Herting G., Leygraf C., Rajarao G. K., Butina K., Odnevall Wallinder I. A novel methodology to study antimicrobial properties of high-touch surfaces used for indoor hygiene applications-A study on Cu metal. *PLoS One*. 2021;16(2): e0247081. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0247081>
8. Chang T., Babu, R. P., Zhao W., Johnson C. M., Hedström P., Odnevall I., Leygraf C. High-resolution microscopical studies of contact killing mechanisms on copper-based surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13(41): 49402–49413. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c11236>
9. Walsh F. C. Low C. T. J. A review of developments in the electrodeposition of tin-copper alloys. *Surface*

and Coatings Technology. 2016;304: 246–262. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.065>

10. Hutchison M. J., Scully J. R. Patina enrichment with SnO₂ and its effect on soluble Cu cation release and passivity of high-purity Cu–Sn bronze in artificial perspiration. *Electrochimica Acta*. 2018;283: 806–817. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.125>

11. Survila A., Mockus Z., Kanapeckaitė S., Bražinskienė D., Juškėnas R. Surfactant effects in Cu–Sn alloy deposition. *Journal of The Electrochemical Society*. 2012;159(5): 296–302. <https://doi.org/10.1149/2.084205jes>

12. Juškėnas R., Mockus Z., Kanapeckaitė S., Stalnionis G., Survila A. XRD studies of the phase composition of the electrodeposited copper-rich Cu–Sn alloys. *Electrochimica Acta*. 2006;52(3): 928–935. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.029>

13. Survila A., Mockus Z., Kanapeckaitė S., Jasulaitienė V., Juškėnas R. Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing polyether sintanol DS-10 and benzaldehyde. *Journal of applied electrochemistry*. 2009;39(10): 2021–2026. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9914-2>

14. Kasach A. A., Kharitonov D. S., Makarova I. V., Wrzesińska A., Zharskii I. M., Kurilo I. I. Effect of thiourea on electrocrystallization of Cu–Sn alloys from sulphate electrolytes. *Surface and Coatings Technology*. 2020;399: 126137. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126137>

15. Касач А. А., Харитонов Д. С., Радченко С. Л., Жарский И. М., Курило И. И. Исследование влияния параметров импульсного электролиза на процесс электроосаждения сплава медь–олово из сульфатного электролита. *Электрохимия*. 2020;56(9): 820–830. <https://doi.org/10.31857/s0424857020090042>

16. Meudre C., Ricq L., Hihn J. Y., Moutarlier V., Monnin A., Heintz O. Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin-copper alloys from acid sulfate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*. 2014;252: 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.050>

17. Nakanishi S., Sakai S. I., Nagai T., Nakato Y. Macroscopically uniform nanoperiod alloy multilayers formed by coupling of electrodeposition with current

oscillations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(5): 1750–1755. <https://doi.org/10.1021/jp045876x>

18. Kharitonov D. S., Kasach A. A., Sergievich D. S., Wrzesińska A., Bobowska I., Darowicki K., Zielinski A., Ryl J., Kurilo I. I. Ultrasonic-assisted electrodeposition of Cu–Sn–TiO₂ nanocomposite coatings with enhanced antibacterial activity. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021;75: 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2021.105593>

19. Kasach A. A., Kharytonau D. S., Paspelau A. V., Ryl J., Sergievich D. S., Zharskii I. M., Kurilo I. I. Effect of TiO₂ concentration on microstructure and properties of composite Cu–Sn–TiO₂ coatings obtained by electrodeposition. *Materials*. 2021;14(20): 6179. <https://doi.org/10.3390/ma14206179>

Информация об авторах

Касач Александр Александрович, ассистент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0001-5522-2928>
kasach2018@bk.ru

Харитонов Дмитрий Сергеевич, к. х. н., н. с. института катализа и физикохимии поверхности им. Ежи Хабера польской академии наук (Краков, Польша).

<https://orcid.org/0000-0003-2071-3975>
dmitry.kharitonov@ikifp.edu.pl

Жарский Иван Михайлович, к. х. н., профессор кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-3942-5175>

Курило Ирина Иосифовна, к. х. н. доцент, заведующий кафедрой физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-0016-6719>
september@tut.by

Поступила в редакцию 09.12.2021; одобрена после рецензирования 15.02.2022; принята к публикации 15.04.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.18

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9263>

Теоретическое и экспериментальное исследование антрадитиофена в различных растворах

Д. М. Маманд¹, Х. Х. Расул¹, П. Х. Омер², Х. М. Квадр¹✉

¹Университет Рапарин, Колледж естественных наук, кафедра физики, Сулеймания, Ирак

²Университет Рапарин, Колледж естественных наук, кафедра химии, Сулеймания, Ирак

Аннотация

Целью нашего исследования было изучить свойства органического полупроводника антрадитиофена с использованием теоретических и экспериментальных методов. В статье рассматривается влияние растворителей на оптические и электрические свойства антрадитиофена. В ходе экспериментов рассчитывались следующие оптоэлектронные свойства: ширина запрещённой зоны, график Тауца, прозрачность, электрическая проводимость, оптические и диэлектрические свойства. В теоретических расчётах на основе определения энергии молекулярных орбиталей НОМО и LUMO рассчитывалась ширина запрещённой зоны. Средняя разность между энергиями НОМО и LUMO составила 2.84 эВ для пяти базисных наборов в газовой фазе. Методом Фурье-ИК-спектроскопии определялись функциональные группы вещества и области, в которых не происходит поглощение. Для пяти базисных наборов эта область наблюдалась в среднем диапазоне длин волн в диапазоне от 1650 см⁻¹ до 3200 см⁻¹. Также проводилась УФ-спектроскопия и спектроскопия в видимом диапазоне. Средняя ширина запрещённой зоны составила 2.59 эВ. Исследование показало, что в молекулах антрадитиофена наблюдается непрямой разрешённый переход.

Ключевые слова: оптическая спектроскопия в УФ и видимой области, Фурье-ИК-спектроскопия, НОМО, LUMO, метод Хартри-Фока, теория функционала плотности

Для цитирования: Маманд Д. М., Расул Х. Х., Омер П. Х., Квадр Х. М. Теоретическое и экспериментальное исследование антрадитиофена в различных растворах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 227–242. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9263>

For citation: Mamand D. M., Rasul H. H., Omer P. K., Qadr H. M. Theoretical and experimental investigation on ADT organic semiconductor in different solvents. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 227–242. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9263>

✉ Хива Мохаммад Квадр, e-mail: hiwa.physics@uor.edu.krd

© Маманд Д. М., Расул Х. Х., Омер П. Х., Квадр Х. М., 2022



1. Введение

В статье рассматриваются органические полупроводники – материалы, отличающиеся от традиционных неорганических полупроводников более низкой стоимостью и простотой производства. Органические полупроводники применяются для создания тонкоплёночных транзисторов, светодиодов, солнечных элементов и фоторефракционных устройств. Малая молекулярная масса данных растворимых материалов позволяет получать высококачественные токопроводящие тонкие плёнки методом осаждения из растворов [1–6]. Органические тонкоплёночные транзисторы, полученные на основе пентацена или олиготиофена, демонстрируют подвижность носителей заряда в диапазоне $0.1–1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ с большими отношениями токов включения/выключения [1]. Наиболее значимыми характеристиками полупроводников в тонкоплёночном состоянии являются высокая подвижность носителей заряда, низкая проводимость, стабильность и технологичность [7, 8].

Антрадитиофен (АДТ) показал лучшую стабильность, чем пентацен, а ширина его запрещённой зоны примерно на 0.6 эВ меньше. Потенциал ионизации антрадитиофена составляет 6.15 эВ, а энергия реорганизации составляет 0.094 эВ, что соответствует значению энергии реорганизации, полученному для пентацена [9–17]. Небольшая химическая модификация боковых групп как антрадитиофена, так и производных пентацена приводит к значительным отличиям в молекулярной упаковке, что сказывается на электронных и оптических свойствах тонкоплёночных транзисторов [1]. Монокристалл, модифицированный Н. Katz и др., наиболее часто используется в качестве основы как для низко-

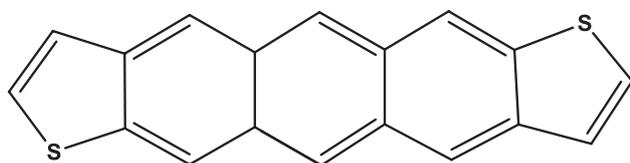


Рис. 1. Химическое строение антрадитиофена

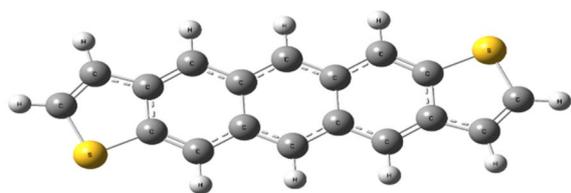


Рис. 2. Оптимизированный органический полупроводник на основе антрадитиофена

молекулярных проводников, так и для полимерных систем [7]. Антрадитиофены используются для полевых транзисторов с дырочной подвижностью порядка $0.1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [12, 13]. Однако разница в подвижности для антиизомеров антрадитиофена составляет $0.12 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [8]. Дырочная подвижность монокристаллов антрадитиофена возрастает при уменьшении температуры в соответствии со степенным законом ($\mu \propto T^{-n}$) [13, 14].

О. Kwon et al. изучили антрадитиофен и пришли к выводу, что его электронная структура, межмолекулярные взаимодействия, а также внутримолекулярные колебательные моды схожи с таковыми для пентацена [15]. Авторы также продемонстрировали, что после первой ионизации антра[2, 3-b: 6, 7-b']дитиофена вертикальный потенциал ионизации составляет около 6.6996 эВ, при этом антиизомеры антрадитиофена устойчивее синизомеров примерно на 0.2 ккал/моль. Изогнутые молекулы антрадитиофена имеют значение энергии уровня НОМО (–4.81 эВ), а значение энергии LUMO составляет –2.02 эВ. Ширина запрещённой зоны составляет 2.79 эВ. Антрадитиофен демонстрирует высокую окислительную устойчивость в органических полевых транзисторах благодаря низким значениям НОМО [16].

В некоторых исследованиях описано использование доноров и акцепторов антрадитиофена для синтеза соответствующих сополимеров с целью изучения их фотоэлектрических характеристик. Антрадитиофен получали ранее описанным способом. Тонкие (10 мкм) плёнки монокристалла антрадитиофена были выращены из паровой фазы в потоке газа [7]. J. Schön et al. [15] изучили свойства антрадитиофена и зависимость переноса заряда от температуры в слоях *p*-типа проводимости и пришли к выводу о существовании обратной пропорциональной зависимости горизонтальной подвижности носителей заряда от температуры. Антрадитиофен получали как смесь син- и антиизомеров в связи с затруднённой отрыва изомеров [13].

В настоящей работе рассматриваются оптоэлектронные свойства высококачественных органических материалов на основе антрадитиофена, химическое строение которого представлено на рис. 1. Также исследуются молекулярная структура, отражательная способность, диэлектрическая проницаемость и ширина запрещённой зоны.

2. Вычислительные процедуры

Для теоретических расчётов нами было использовано ПО Gaussian 09 [19]. В литературе по

данному вопросу описано использование различных программ (в зависимости от задачи исследования) для анализа молекулярной структуры и квантово-химических расчётов, оптимизированная структура молекулы показана на рис. 2. В настоящей работе для определения оптических свойств и структуры молекул мы использовали карту распределения электростатического потенциала, УФ-спектроскопию и спектроскопию в видимой области спектра. Сначала проводилась оптимизация структуры молекул в различных базисных наборах с последующим сопоставлением. На основе теории функционала плотности с использованием различных базисов рассчитывались энергии НОМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и LUMO (низшая незанятая молекулярная орбиталь). Также сопоставлялись результаты теоретических и экспериментальных расчётов ширины запрещённой зоны. Далее мы сопоставляли результаты УФ-спектроскопии и спектроскопии в видимой области, расчёты энергий НОМО и LUMO, а также карты распределения электростатического потенциала, составленные с использованием метода Хартри–Фока и теории функционала плотности для различных базисов. В частности, мы использовали базисные наборы Split-Valence Basis Sets (SVBSs) 6-31G и 6-311G. Кроме того, для большей достоверности можно использовать поляризационные функции 6-311++ (d,p), базис 3-21G, который имеет поляризационные функции только для атомов второго периода, и базисы LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 double ξ) для переходных металлов.

2.1. Теоретический расчёт свойств молекул антрадиитофена

В ходе исследования некоторые свойства молекулы антрадиитофена были определены посредством аппроксимации различных базисов с использованием теории функционала плотности и метода Хартри–Фока.

Способность молекул отдавать или присоединять электроны определяется на основе теории кислот и оснований Льюиса. НОМО указывает на существование молекул с высокой способностью отдавать электроны, а LUMO указывает на способность присоединять электроны [20].

Энергия ионизации рассчитывается на основе энергии НОМО. Так, для отрыва электронов химического соединения в газовой фазе или в изолированном состоянии требуется энергия. Теоретически, мы можем использовать теорему Купманса для интерпретации и оценки энергии

ионизации химических соединений, т. е. энергии, необходимой для того, чтобы электрон покинул молекулярную орбиталь НОМО [21, 22]:

$$I = -E_{\text{НОМО}}. \quad (1)$$

В газовой фазе или в изолированном состоянии изменение энергии реакции присоединения электрона химическим веществом указывает на сродство к электрону. Энергия LUMO указывает на сродство к присоединённому электрону, учитывая, что принимаемый электрон займёт вакантную молекулярную орбиталь с самой низкой энергией в основном состоянии. В соответствии с теорией Купмана – фон Неймана энергия сродства к электрону A рассчитывается по следующей формуле:

$$A = -E_{\text{LUMO}}. \quad (2)$$

Разница энергий между НОМО и LUMO указывает на ширину запрещённой зоны и может быть выражена следующим образом:

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{НОМО}}. \quad (3)$$

Энергия НОМО и LUMO указывает на прочные ионные и ковалентные связи. Ковалентные связи образуются между молекулами с близкими значениями ширины запрещённой зоны. Значения ширины запрещённой зоны молекул сильно отличаются. Основываясь на этих значениях, можно установить некоторые физические и химические свойства частиц, в частности нелинейные свойства и расположение частиц малой энергии, которые должны проявлять нелинейно-оптические свойства и обладать фотопроводимостью.

Электроотрицательность, жёсткость и мягкость являются ключевыми параметрами для определения электронных свойств молекул. Мягкость молекул относится к большим и сильно поляризованным химическим частицам, а жесткость молекул – к малым и слабо поляризованным частицам:

$$\eta = \frac{I - A}{2}, \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta}, \quad (5)$$

где η – жёсткость молекулы, а σ – мягкость. На основе теории функционала плотности и соотношения потенциала ионизации и сродства к электрону рассчитывается абсолютная электроотрицательность χ (по шкале Милликена), которая представляет собой энергию, равную полу-

сумме потенциала ионизации атома и сродства к электрону. Способность молекулы принимать и отдавать электроны определяется её электроотрицательностью. Молекулы с высокой электроотрицательностью являются мощными акцепторами электронов. Молекулы с более низкой электроотрицательностью обладают способностью отдавать электроны:

$$\chi = \frac{A + I}{2}. \quad (6)$$

Молярная свободная энергия Гиббса и стандартная свободная энергия Гиббса чистого вещества определяются на основе химического потенциала. При малых значениях свободной энергии Гиббса наблюдается низкая активность вещества. Химический потенциал рассчитывается по следующей формуле:

$$CP = -\chi. \quad (7)$$

Ещё одним важным параметром молекулы является индекс электрофильности ω . Он указывает на снижение энергии при максимальном потоке электронов на основе следующего уравнения:

$$\omega = \frac{(CP)^2}{2\eta}. \quad (8)$$

Индекс электрофильности отражает мощность потока электронов. Чем выше индекс, тем выше мощность потока.

В отношении значений ширины запрещённой зоны результаты аппроксимации методом Хартри–Фока не сходятся с результатами экспериментов с использованием различных растворителей (табл. 1). Результаты вычисления функционала плотности хорошо согласуются с экспериментальными результатами (табл. 2). Результаты вычисления функционала плотности можно использовать при анализе химических свойств молекул антрадифитофена, т. к. разница в значениях ширины запрещённой полосы составляет не более 1.3 эВ, особенно в растворе хлороформа. Оба метода использованы нами для определения квантового состояния многоэлектронных систем (молекул и кристаллов) на основе приближения Борна–Оппенгеймера. В базисных наборах отсутствуют функции для молекул антрадифитофена, т. к. согласно методу Хартри–Фока, волновая функция многоэлектронной системы выбирается в виде детерминанта Слэтера. Недостатком такого подхода является то, что многоэлектронная волновая функция не может быть представлена в виде отдельного детерминанта. Энергии, рассчитанные по методу Хартри–Фока, оказываются слишком высоки, а сам метод не позволяет в полной мере учесть электронную корреляцию. Для установления конфигурации с использованием данного метода необходимо определить полный базисный набор одноэлектронных волновых функций. Тогда для данных волновых функций точное значение волновой функции множества электронов

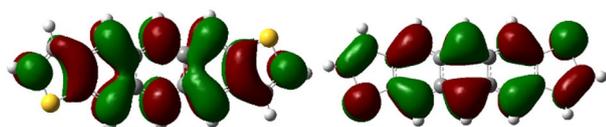
Таблица 1. Квантово-химический расчёт ряда свойств молекулы антрадифитофена для различных базисов по методу Хартри–Фока

Базис	HOMO	LUMO	<i>I</i>	<i>A</i>	ΔE	η	σ	χ	<i>CP</i>	<i>W</i>	μ
6-21G	-6.85	1.16	6.85	-1.16	8.01	4.005	0.249	2.845	-2.84	1.01	0.989
6-31G	-6.697	1.184	6.697	-1.18	7.881	3.94	0.253	2.756	-2.75	0.96	1.03
6-31G (d, p)	-6.503	1.33	6.503	-1.33	7.833	3.91	0.255	2.586	-2.58	0.85	1.17
6-311G	-6.825	1.015	6.825	-1.01	7.84	3.92	0.255	2.905	-2.90	1.07	0.92
LanL2DZ	-6.827	0.893	6.827	-0.89	7.72	3.86	0.259	2.967	-2.96	1.14	0.87
SDD	-6.817	0.915	6.817	-0.91	7.73	3.86	0.25	2.95	-2.95	1.12	0.88

Таблица 2. Квантово-химический расчёт ряда свойств молекулы антрадифитофена для различных базисов согласно теории функционала плотности

Базис	HOMO	LUMO	<i>I</i>	<i>A</i>	ΔE	η	σ	χ	<i>CP</i>	<i>W</i>	μ
6-21G	-2.103	-0.672	2.10	0.67	1.43	0.71	1.39	1.38	-1.38	1.345	0.743
6-31G	-4.969	-2.067	4.96	2.06	2.90	1.45	0.68	3.51	-3.51	4.264	0.234
6-31G (d, p)	-4.809	-2.024	4.80	2.02	2.78	1.39	0.71	3.41	-3.41	4.191	0.238
6-311G	-5.189	-2.299	5.18	2.29	2.89	1.44	0.69	3.74	-3.74	4.85	0.206
LanL2DZ	-5.113	-2.284	5.11	2.28	2.829	1.414	0.70	3.69	-3.69	4.835	0.206
SDD	-5.095	-2.271	5.09	2.27	2.824	1.412	0.708	3.68	-3.68	4.803	0.208

может быть представлено как линейный набор всех возможных детерминантов. В соответствии с теорией функционала плотности, волновая функция множества электронов принимается за электронную плотность согласно теоремам Хоэнберга–Кона [21, 22]. Расчёт полной энергии молекулы (т. е. энергии основного состояния) по методу функционала плотности производится с учётом электронной плотности. Полная энергия является функцией электронной плотности. Так, с учётом электронной плотности для минимизации энергии можно следовать принципу анизотропии. Недостатком теории функционала плотности является невозможность определить функционал энергии. Для расчётов по методу Хартри–Фока необходимо учитывать все пространственные и спиновые координаты всех электронов N . Преимущество же теории функционала плотности состоит в возможности учитывать только одну функцию одной пространственной координаты. Именно поэтому теория функционала плотности получила большее распространение. На рис. 3 представлена визуализация HOMO и LUMO для молекулы антрадифитофена $C_{18}H_{10}S_2$.



HOMO

LUMO

Рис. 3. HOMO и LUMO антрадифитофена $C_{18}H_{10}S_2$

3. Исследование антрадифитофена методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием с использованием различных растворителей

Частоты гармонических колебаний антрадифитофена для разных базисных наборов рассчитывались с использованием метода Хартри–Фока и теории функционала плотности. В настоящем исследовании для подробного изучения функциональных групп молекул назначались колебательные полосы с использованием программы визуализации Gauss-View. Полученные данные сравнивали с результатами экспериментов. На рис. 4а, б показано соотношение теоретических и экспериментальных расчётов. Химическая структура антрадифитофена представляет собой антрацен (изоэлектронная фаза пентацена) с пятью линейно соединёнными ароматическими кольцами с $C=C$ связями в бензольных кольцах и деформационными колебаниями в связях $C-N$. Как правило, присутствие в структуре одного или более ароматических колец можно установить сразу. Молекула антрадифитофена имеет четыре связи: одинарная связь $C-C$, двойная связь $C=C$, связь углерода и водорода $C-H$ и связь между углеродом и серой $C-S$ (как показано в табл. 3). ИК-спектроскопия также позволяет определить основные функциональные группы. Выделяют два типа колебаний – деформационные и валентные колебания. Частоты деформационных колебания гораздо меньше, чем частоты валентных колебаний тех же групп.

На рис. 4б показаны результаты ИК-Фурье спектроскопии молекулы антрадифитофена. В

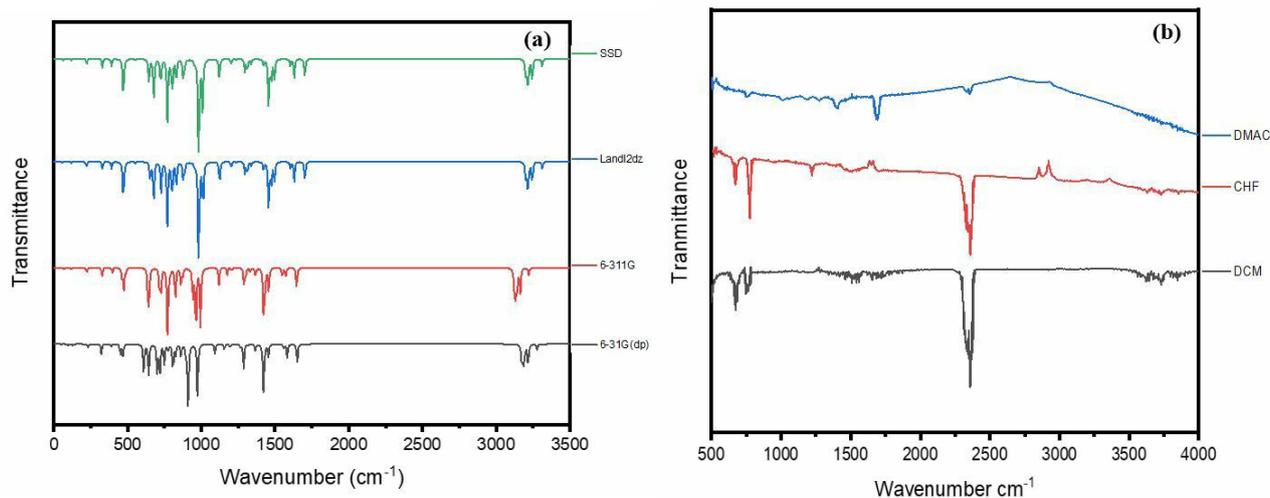


Рис. 4. Спектры оптического поглощения образцов антрадифитофена в растворе хлороформа, дихлорметана и диметилацетамида, установленные методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием: (а) теоретические, (б) экспериментальные

Таблица 3. Характеристические частоты поглощения функциональных групп в ИК спектре

Группа	Полоса поглощения (см ⁻¹)	Группа	Полоса поглощения (см ⁻¹)
Деформационные колебания С=C	1700–1500	Деформационные колебания С-Н	1650–2000
Валентные колебания С=C	1400–1600	Валентные колебания С-S	690–685
Валентные колебания С-С в кольце	1585–1600	Деформационные колебания С-Н вне плоскости	900–675
Валентные колебания С-Н	3000–3300	Деформационные колебания С-Н со слабым оборотом	1650–2000

качестве растворителей применялись дихлорметан (DCM), хлороформ (CHF) и диметилацетамид (DCM). В ИК спектре в области 2355 см⁻¹ для данных растворителей наблюдается чётко выраженный пик, указывающий на валентные колебания С-Н. ИК спектр в области 1693 см⁻¹ для раствора диметилацетамида соответствует водородной связи. В ИК спектре в области 1402 см⁻¹ для раствора диметилацетамида зафиксирована связь δС-Н₃. В ИК спектре в области 1219 см⁻¹ для раствора хлороформа зафиксированы группы СН₂ и СН₃. В ИК спектре в области 772 см⁻¹ для раствора хлороформа зафиксированы сильные валентные колебания связи С-С. В ИК спектре в области 750 см⁻¹ для растворов хлороформа и дихлорметана зафиксированы деформационные колебания связи С-Н. В ИК спектре в области 668 см⁻¹ для растворов хлороформа и дихлорметана зафиксированы валентные колебания связи С-S.

3.1. УФ и видимый диапазон спектра

Органические полупроводниковые материалы имеют множество применений и обязаны своими полупроводниковыми свойствами наличию сопряжённых двойных связей в структуре молекул. *Sp*²-гибридизация атомов углерода приводит к формированию π и σ связей. Энергетический уровень состоит из двух разделённых областей, где высшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО) представляет низший энергетический уровень, а низшая вакантная молекулярная орбиталь (LUMO) представляет высший энергетический уровень [25–27]. Органические красители в последнее время оказались в центре внимания как новые материалы для создания устройств с повышенной плотностью оптической записи благодаря ряду свойств, а именно низкой теплопроводности, разнообразию оптических характери-

стик и химической устойчивости. Ширина запрещённой зоны таких полупроводников является важной характеристикой при производстве устройств. Изменяя размер частиц и общую фотоактивность, можно существенно расширить гибридную полупроводниковую систему и изменить спектр оптического поглощения узкополосных полупроводников таким образом, что они будут поглощать излучение в видимой части спектра [28].

Ширина запрещённой зоны молекулы антра[2, 3-b: 6, 7-b']дитиофена рассчитана из спектров в УФ- и видимом диапазоне для растворов дихлорметана, хлороформа и диметилацетамида, как показано на рис. 5а и б. Поглощение – важная характеристика для оптоэлектроники. Для молекулы антрадитиофена максимальные пики наблюдаются при 296, 297 и 295 нм соответственно. Как видно из соответствующих кривых, наиболее широкий и устойчивый диапазон наблюдается у молекулы антрадитиофена в растворе дихлорметана. Наиболее активна молекула антрадитиофена на длинноволновом участке УФ спектра. Ширина запрещённой зоны молекулы антрадитиофена составляет 4.92 и 4.17 эВ в растворе хлороформа, 4.9 и 4.18 эВ в растворе дихлорметана и 4.2 и 4.59 эВ в растворе диметилацетамида. Данные значения оказываются достаточно близки при расчёте максимального поглощения для каждого раствора.

Важнейшим свойством полупроводниковых материалов является способность к поглощению света. О степени поглощения говорят коэффициенты поглощения α и *hν*. Ширина запрещённой зоны полупроводников определяется согласно следующему выражению *E_g* [27]:

$$\alpha = \frac{2 \cdot 303A}{L}, \quad (9)$$

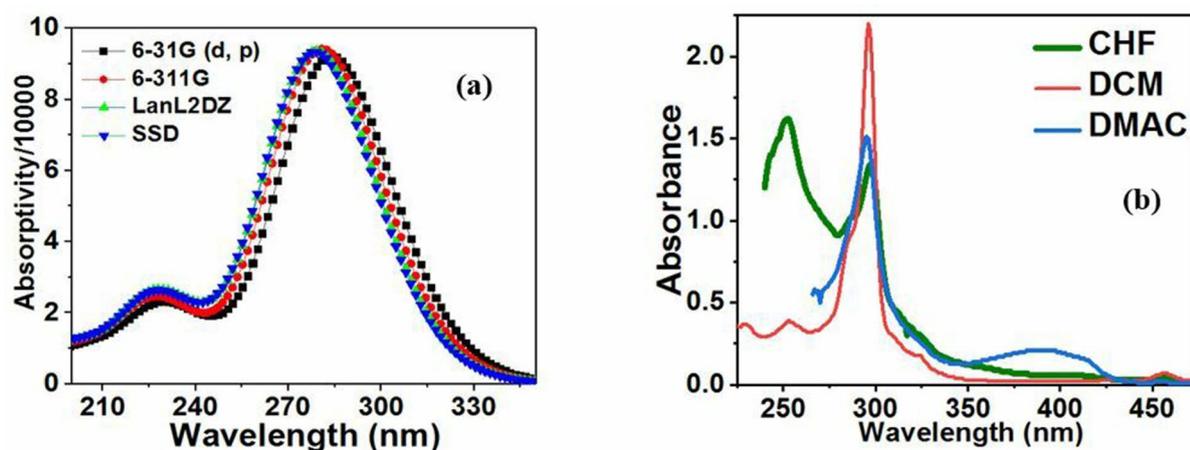


Рис. 5. УФ-видимые спектры молекулы антрадифитофена: (а) рассчитанные теоретически в различных базисных наборах и (б) экспериментальные в разных растворителях

Таблица 4. Максимальный спектр поглощения и ширина запрещённой зоны для антрадифитофена в различных растворах (теоретические и экспериментальные результаты)

Экспериментальные результаты	Дихлорметан		Хлороформ		Диметилацетамид				
	λ_{max} , нм	253	296	252	297	265	295		
E_g , эВ	4.92	4.17	4.9	4.18	4.2	4.59			
Теоретические результаты	631G (d, P)		6311G		LanL2DZ		SSD		
	λ_{max} , нм	228	284	226.5	280	226	277	228	277.6
	E_g , эВ	5.44	4.37	5.48	4.43	5.49	4.49	4.30	4.47

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}, \tag{10}$$

где α – коэффициент поглощения, A – поглощение, а L – толщина (в данном исследовании 1 см).

$$(\alpha h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^m. \tag{11}$$

Здесь A^* – константа, а m – параметр измерения ширины запрещённой зоны. При этом для оптических переходов должно соблюдаться условие сохранения квазиимпульса и энергии. В физике полупроводников выделяют два типа полупроводников в зависимости от ширины запрещённой зоны: прямозонные и непрямозонные полупроводники. Для валентной зоны и зоны проводимости характерно максимальное энергетическое состояние, а для зоны Бриллюэна – минимальное энергетическое состояние. Последняя определяется, как правило, квазиимпульсом. Если квазиимпульс электронов или дырок отличается в зоне проводимости и в валентной зоне, речь идёт о непрямозонном переходе. Импульс электрона в верхней части

валентной зоны и в нижней части зоны проводимости не всегда совпадает. Верхняя часть валентной зоны и нижняя часть зоны проводимости в прямозонных проводниках имеют одинаковое значение импульса. Сопоставив ширину запрещённой зоны в УФ и видимом диапазоне по методу Тауца, мы установили, что антрадифитофен является непрямозонным полупроводником. Значение m не зависит от типа запрещённой зоны и составляет $3/2$ для запрещённого перехода, 3 для непрямого запрещённого перехода, 2 для непрямого разрешённого перехода.

На рис. 6 представлен график Тауца для молекулы антрадифитофена в сочетании с тремя разными растворителями. Прямой разрешённый переход наблюдается в линейной области. Ширина запрещённой зоны E_g для всех растворов составляет 4.058 и 4.07 эВ. Для раствора хлороформа E_g имеет такое же значение, а для раствора диметилацетамида E_g составляет 4,07 эВ. E_g полупроводниковых материалов имеет серьёзное значение при производстве солнеч-

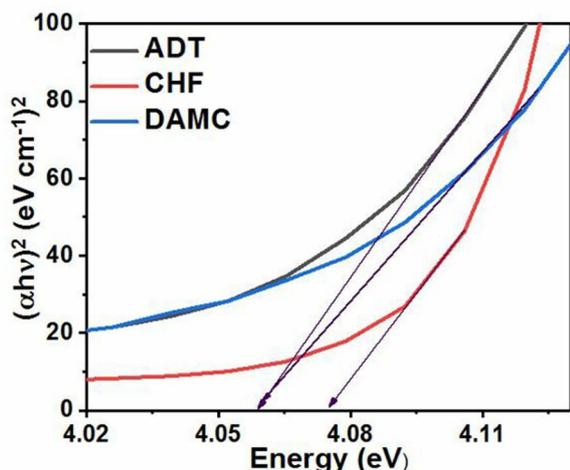


Рис. 6. График Тауца для молекулы антрадифитофена в различных растворителях

ных элементов, так как данные устройства являются высоковольтными и используются при высоких температурах. Использование других растворителей позволяет большему количеству электронов перейти в зону проводимости за счёт больших длин волн фотонов, как показано на рис. 5 и 6. При увеличении поглощения большее число электронов попадает в зону проводимости, за счёт чего повышается эффективность работы устройств.

3.2. Показатель преломления

В последнее время полупроводниковые материалы активно используются при производстве электроники и оптоэлектроники, включая такие устройства как фотодетекторы, лазеры, светодиоды, оптические модуляторы, функционирующие в средней ИК-области (2–5 мкм), а также интегральные схемы. Показатель преломления и ширина запрещённой зоны – два важнейших параметра полупроводниковых материалов [30, 31]. Показатель преломления связан со структурой материала и является мерой прозрачности. Пороговое значение поглощения определяет ширину запрещённой зоны полупроводника.

Показатель преломления рассчитывается в соответствии со уравнением (12). Из рис. 7 видно, что показатель преломления уменьшается с ростом ширины запрещённой зоны. Показатель преломления молекулы антрадифитофена в растворе диметилацетамида имеет наибольшее значение при наименьшем значении ширины запрещённой зоны. Показатель преломления молекулы антрадифитофена в растворе диметила-

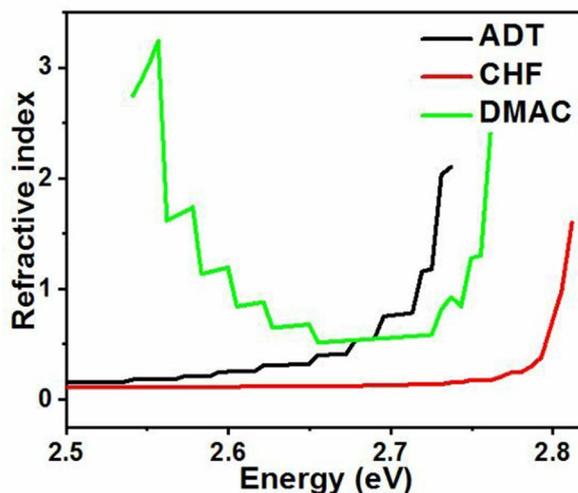


Рис. 7. Коэффициент отражения и ширина запрещённой зоны для молекулы антрадифитофена в различных растворителях

цетамида при малых значениях ширины запрещённой зоны отличается от такового для других растворов, однако после 2.67 эВ приближается к ним. Рис. 8 иллюстрирует влияние растворителя на показатель преломления антрадифитофена:

$$n = \left\{ \left[\frac{4R}{(R-1)^2} - k^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{R+1}{R-1} \right\}. \quad (12)$$

Показатель преломления (n) полупроводникового материала можно вычислить посредством ряда формул: Равиндры, Мосса, Кумара–Синга и Херве–Вандамма. Данные показатели определяются на основе ширины запрещённой зоны и используются для определения n полупроводников [32]:

Уравнение Редди:

$$n^4 (E_g - 0.365) = 154. \quad (13)$$

Уравнение Мосса:

$$n^4 E_g = 95 \text{ eV}. \quad (14)$$

Уравнение Кумара–Синга:

$$n = KE_g^c. \quad (15)$$

где K и C – константы, $K = 3,3668$ и $C = 0,32234$.

Уравнение Херве–Вандамма

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2. \quad (16)$$

Уравнение Равиндры:

$$n = 4.084 - 0.62E_g. \quad (17)$$

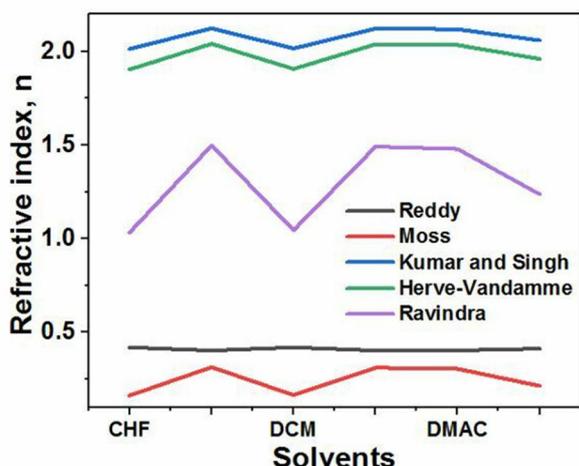


Рис. 8. Кривые коэффициента преломления антрадифитофена в различных растворителях

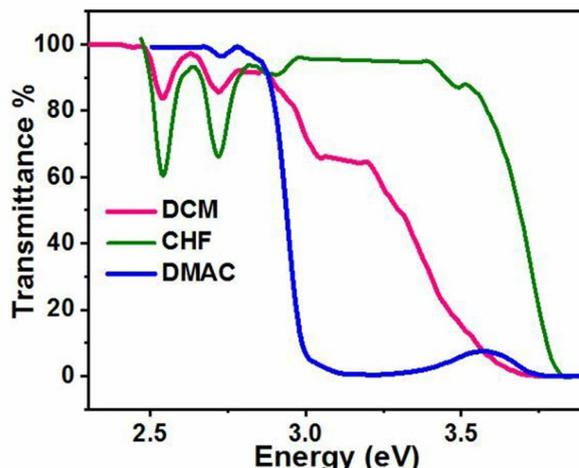


Рис. 9. Кривые E_g и светопропускания антрадифитофена в различных растворителях

3.3. Спектры пропускания

Спектры пропускания растворов антрадифитофена показаны на рис. 9. При низкой E_g спектр пропускания будет широким и зависит от типа растворителя. В растворах дихлорметана и диметилацетамида при низкой E_g коэффициент пропускания будет наибольшим. Однако при использовании хлороформа светопропускание в УФ и видимом диапазоне остаётся на низком уровне по сравнению с другими растворами.

Прозрачный материал обладает низкой электропроводностью и высокой отражательной способностью. Молекула антрадифитофена при 3.75 эВ демонстрирует наименьшую прозрачность и наибольшую отражательную способность для всех растворов. Спектр пропускания сужается по мере увеличения ширины запрещённой зоны.

3.4. Область нормальной дисперсии

Чтобы определить физические свойства материала, в частности преломление света при различных значениях длины волны, необходимо рассмотреть такой параметр как дисперсия. Одним из важных свойств является площадь рассеяния. Она зависит от показателя преломления материала. При увеличении угловой частоты, показатель преломления меняется, в результате чего растёт площадь рассеяния.

При производстве оптических инструментов дисперсия может быть как желательным, так и нежелательным свойством. Более точное определение длин волн за счёт рассеяния посредством стеклянных призм позволяет создавать

спектрорадиометры и спектрометры. Зависимость показателя преломления от частоты света называется дисперсией. Степень преломления уменьшается с уменьшением частоты. Угловая частота антрадифитофена в растворе хлороформа имеет наибольший показатель, а площадь нормальной дисперсии составляет 5.6 ПГц. В растворе диметилацетамида частоты наиболее низкие, а площадь нормальной дисперсии составляет 4.51 ПГц. В растворе диметилацетамида площадь рассеяния составляет 5.4 ПГц, как показано на рис. 10.

3.5. Отражательная способность и потери на отражение

Оптический отклик поверхности материала можно оценить с помощью коэффициента отражения. Коэффициент отражения равен отношению потока излучения, отраженного телом, к потоку, упавшему на тело. От данного коэффициента зависят оптические свойства материала. Отношение между коэффициентом молярной экстинкции и коэффициентом отражения позволяет рассчитать отражательную способность посредством следующего выражения [33, 34].

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \tag{18}$$

где k – частотнозависимый коэффициент молярной экстинкции рассчитанный по (10). Для слабых поглотителей значения k слишком малы и сходят на нет при высоких частотах. Отражательная способность при более высоких частотах рассчитывается по следующему уравнению:

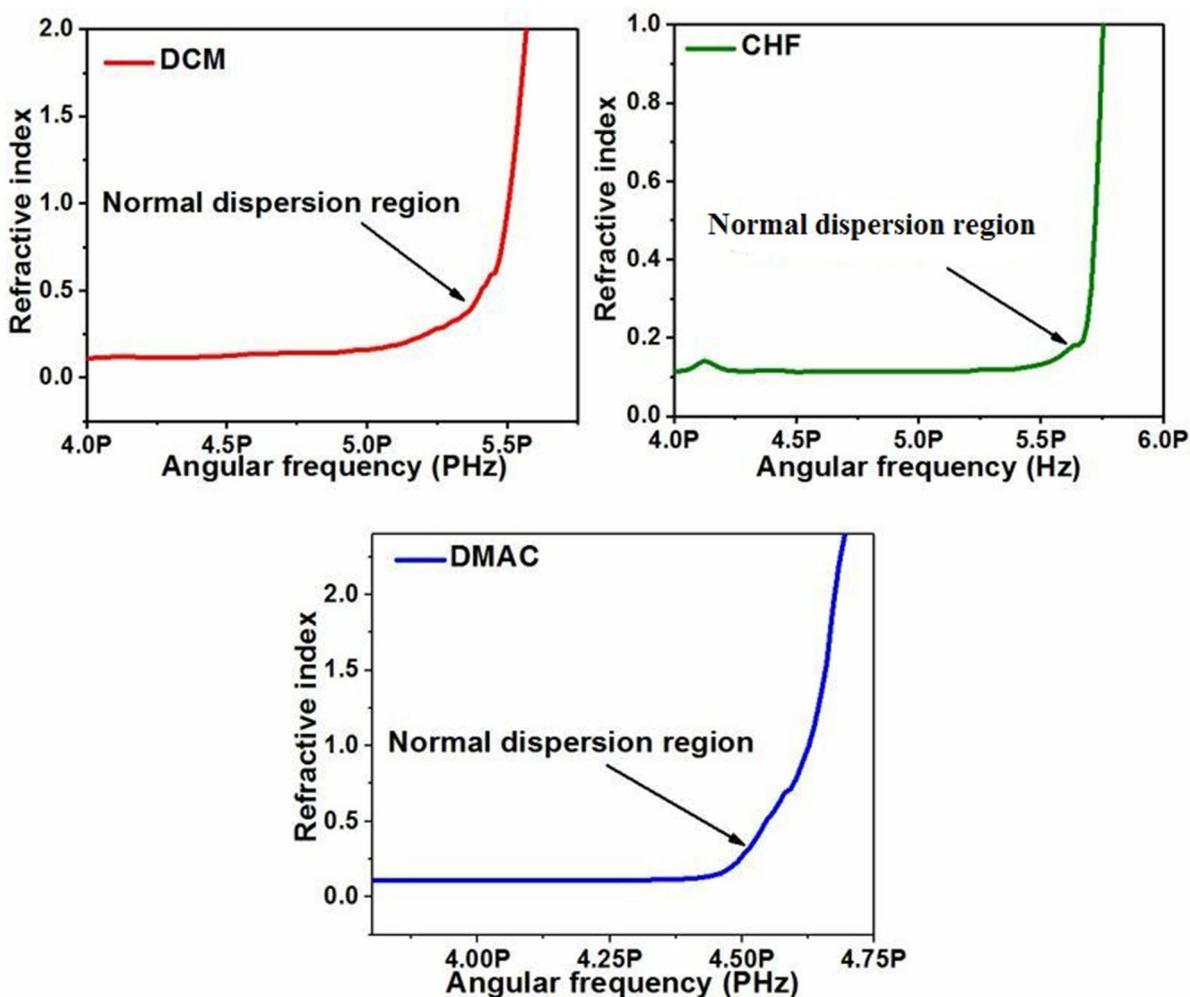


Рис. 10. Расчёт области нормальной дисперсии и кривые угловой частоты и коэффициент отражения для молекулы антрадифитофена в различных растворителях

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2, \tag{19}$$

где n – коэффициент отражения, полученный в соответствии с (12).

Коэффициент отражения рассчитывается в соответствии со следующим уравнением:

$$r = \sqrt{R}. \tag{20}$$

Поглощение является ещё одним важным свойством в связи с соотношением электрических и оптических свойств. Оно описывается тензором проводимости. Высокая электропроводность материала указывает на высокую отражательную способность. Однако прозрачные материалы ожидаемо обладают низкой электропроводностью. Отражательная способность молекулы антрадифитофена в УФ и видимом диапазоне спектра соответствуют друг другу, так как

коэффициент отражения зависит от ширины запрещённой зоны. Широкая запрещённая зона указывает на низкую отражательную способность, а узкая запрещённая зона указывает на высокую отражательную способность, как показано на рис.11.

3.6. Потери на отражение и коэффициент прохождения

В телекоммуникационных системах потери на отражение и коэффициент прохождения являются ключевыми характеристиками. Они рассчитываются посредством приведённых ниже уравнений. На рис. 12 показано соотношение потерь на отражение и коэффициента прохождения. Как видно из рисунка, эти параметры обратно пропорциональны друг другу [34, 35]:

$$R_L = \left[\frac{n-1}{n+1} \right]^2. \tag{21}$$

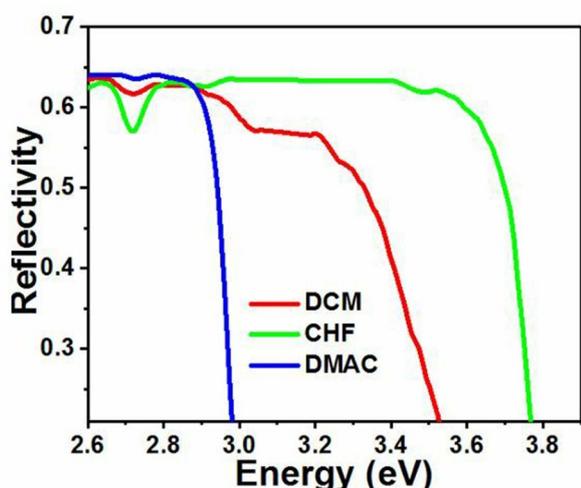


Рис. 11. Отражательная способность молекулы антрадифитофена и ширина запрещённой зоны в различных растворах

$$T = \frac{2n}{n^2 + 1} \tag{22}$$

Чтобы оценить число электромагнитных колебаний, проходящих через поверхность или оптический элемент, можно использовать коэффициент прохождения. С помощью коэффициента прохождения можно определить амплитуду и интенсивность волн. С точки зрения химии коэффициент прохождения позволяет установить требования для преодоления потенциального барьера [36].

4. Электро- и фотопроводимость

Существует два параметра, позволяющих судить об электрических и оптических свойствах, – электро- и фотопроводимость [36]:

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi} \tag{23}$$

$$\sigma_{ele} = \frac{2\lambda\sigma_{opt}}{\alpha} \tag{24}$$

Анализ электронной структуры материалов и наличие свободных электронов в зоне проводимости указывает на то, что электро- и фотопроводимость полупроводников представляют собой разницу в проводимости (как рост, так и снижение), возникающую при освещении.

Теория Друде объясняет электропроводность материалов, а зонная теория объясняет само явление проводимости. В зоне проводимости оказывается больше электронов, когда валентная зона и зона проводимости пересекаются. В этом случае проводимость обеспечивается за

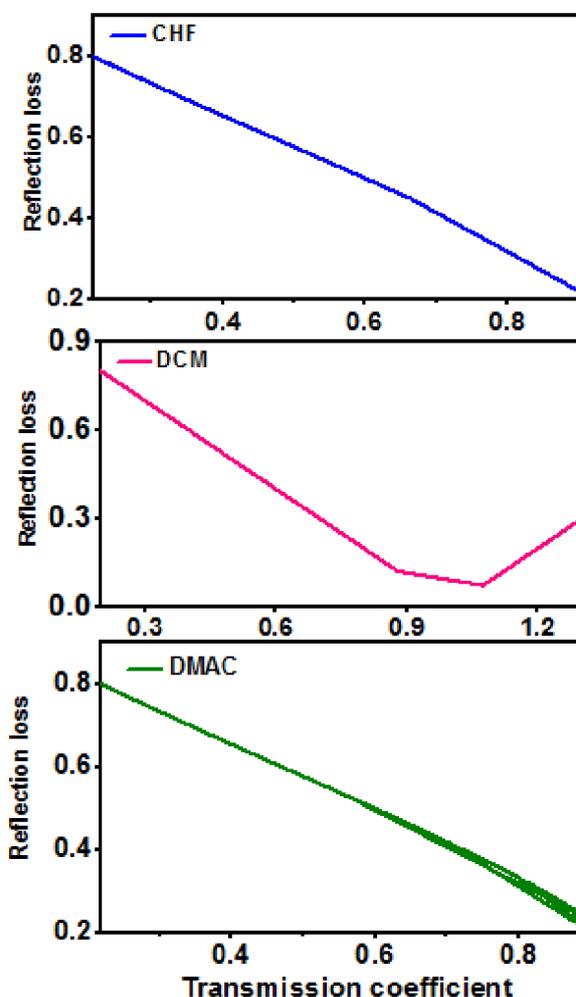


Рис. 12. Коэффициенты пропускания в зависимости от убыли коэффициента отражения для молекулы антрадифитофена в различных растворителях

счёт перехода возбуждённых электронов из валентной зоны в зону проводимости. Диэлектрическая проницаемость в этом случае позволяет свету распространяться в материале. Распространение оптических волн, время релаксации и плазменная частота также являются важными параметрами [37]. Физические параметры имеют значение, так как, когда энергия света в виде фотона сталкивается с поверхностью материала, происходит высвобождение электрона. В отсутствие рассеяния, свет отражается полностью. Такие металлы обладают металлическим блеском. Данное свойство связано с цветом материала.

Электропроводность молекулы антрадифитофена варьируется в зависимости от раствора. Для раствора диметилацетамида наивысшее значение электропроводности наблюдается в диапазоне от 2.87 до 3.4 эВ, что указывает на то,

что электрический ток свободно проходит через молекулу антрадифениола. Электрическое сопротивление характеризует свойство материала препятствовать прохождению электрического тока. В растворе хлороформа наименьшее значение электропроводности наблюдается при 3.78 В и затем несколько возрастает. При узкой запрещённой зоне молекула антрадифениола препятствует прохождению электрического тока. Во всех растворах электропроводность возрастает при 3.6 эВ и более, что указывает на широкий диапазон значений ширины запрещённой зоны для молекулы антрадифениола. Вид растворителя очень сильно влияет на оптоэлектронные и электрические свойства молекул. Как показано на рис. 13б, оптическая проводимость молекулы антрадифениола ниже, чем электропроводимость. На рис. 13а и б показано, что оптическая и электропроводимость во многом проявляются схожим образом. Очевидно, что они сначала возрастают, потом падают, после чего остаются на одном уровне, на что указывает ширина запрещённой зоны в различных растворах. Оптическая проводимость имеет высокие значения при большой ширине запрещённой зоны, и кривая идёт вверх, по сравнению с электропроводимостью. Ширина запрещённой зоны и рост оптической проводимости при 3.6 эВ указывают на большую ширину запрещённой зоны молекулы антрадифениола, который, таким образом, можно использовать при производстве устройств, функционирующих под сильным током и при высоких температурах, как, например, солнечные элементы. Рост σ_{real} и σ_{optical} можно объяснить ростом коэффициента поглощения в данной области. В то же время снижение σ_{real} после второго пика можно объяснить снижением коэффициента поглощения

в данной области. Два пика молекулы антрадифениола в растворе диметилацетамида в σ_{real} указывают на зоны более глубокого проникновения электромагнитных волн, а также на высокую проводимость. Когда энергия фотонов достигает данных пиков, можно говорить о достижении оптимальной проводимости.

4.1. Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрическая проницаемость является существенным параметром для изучения проводимости материалов. Возможность использовать тонкие плёнки в качестве фотоэлектрических материалов определяется их электрическими свойствами. Электрические свойства определяют такие параметры роста плёнок, как скорость осаждения и температура субстрата [38]. Параметры ϵ' и ϵ'' представляют соответственно диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери. Комплексная диэлектрическая проницаемость рассчитывается по следующему уравнению:

$$\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon'', \quad (25)$$

где ϵ' – диэлектрическая проницаемость, ϵ'' – диэлектрические потери, а ϵ^* – комплексная диэлектрическая проницаемость. Диэлектрическая спектроскопия крайне важна, так как связана со многими параметрами, включая такие как межзёренные границы, структура химических соединений, транспортные свойства и способность диэлектрического материала к накоплению заряда. На межзёренных границах в тонких плёнках или в твёрдых телах образуется потенциальный барьер, что приводит к увеличению диэлектрической проницаемости с ростом частоты, что, в свою очередь, связано с высоковольтной поляризацией [39, 40].

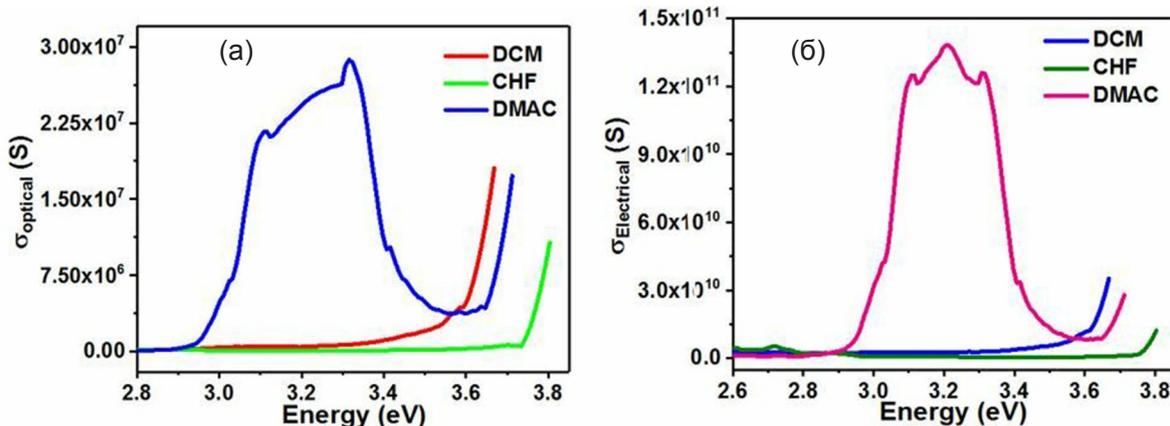


Рис. 13. Изменение оптической проводимости (а) и электропроводности (б) молекулы антрадифениола

Поляризация молекул антрадитиофена в различных растворах зависит от соотношения диэлектрических потерь и вида проницаемости, так как поляризация в данном случае зависит от электрического поля. Если время релаксации электрического поля и частота совпадают, это свидетельствует о фазовом сдвиге. Если же показатель частоты ниже времени релаксации электрического поля, возникает поляризация. При этом, если время релаксации меньше частоты, деполяризации не происходит. На рис. 14 показаны изменения частоты для диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь антрадитиофена в различных растворителях.

4.2. Карта распределения электростатического потенциала

В данном разделе представлена карта распределения электростатического потенциала. В разделе представлены данные по атомным зарядам и рассмотрены преимущества карты распределения потенциала [41]. Одним из преимуществ является возможность определить, является ли молекула полярной или неполярной. Во-вторых, данный метод можно использовать для сопоставления зарядов разных молекул, чтобы получить информацию о продукте химической реакции. В-третьих, данный метод позволяет определить форму электронного облака и установить области с наибольшей и наименьшей электронной плотностью. Наконец, данный метод позволяет установить, какие заряды электронов отталкивают и притягивают молекулы. Взаимодействие молекул объясняет механизм формирования полимерных комплексов. Это также связано с химическими реакциями. Кар-

та распределения электростатического потенциала представляет собой трёхмерную модель молекулы. Она объясняет распределение зарядов по поверхности молекулы и позволяет установить свойства молекул. Также с её помощью можно установить форму и размер молекул [42] и спрогнозировать поведение сложных молекул. Цветовая разметка позволяет наглядно продемонстрировать распределение заряда [43]. По умолчанию цветовая шкала начинается с красного цвета и заканчивается тёмно-синим. Красный цвет указывает на высокую концентрацию электронов, что говорит о снижении электростатического потенциала до минимального уровня. Иными словами, красная область на рис. 15 (в цвете онлайн) обозначает область наибольшей электроотрицательности. Синим отмечена низкая электроотрицательность. В жёлтых и зелёных зонах электроотрицательность выше, чем в синей, но ниже, чем в красной. В жёлтой зоне электроотрицательность выше, чем в зелёной. Отметим, что область наименьшего электростатического потенциала является одновременно областью наибольшей концентрации электронов. Область вокруг серы характеризуется большей электроотрицательностью. Область вокруг водорода отличается меньшей электроотрицательностью. Сера обладает наибольшим значением электроотрицательности, а водород – наименьшим. Таким образом, сера связана с красной областью на карте распределения потенциала, а водород – с синей. Сера имеет 6 валентных электронов и участвует в формировании химических связей с другими элементами. Водород имеет один валентный электрон.

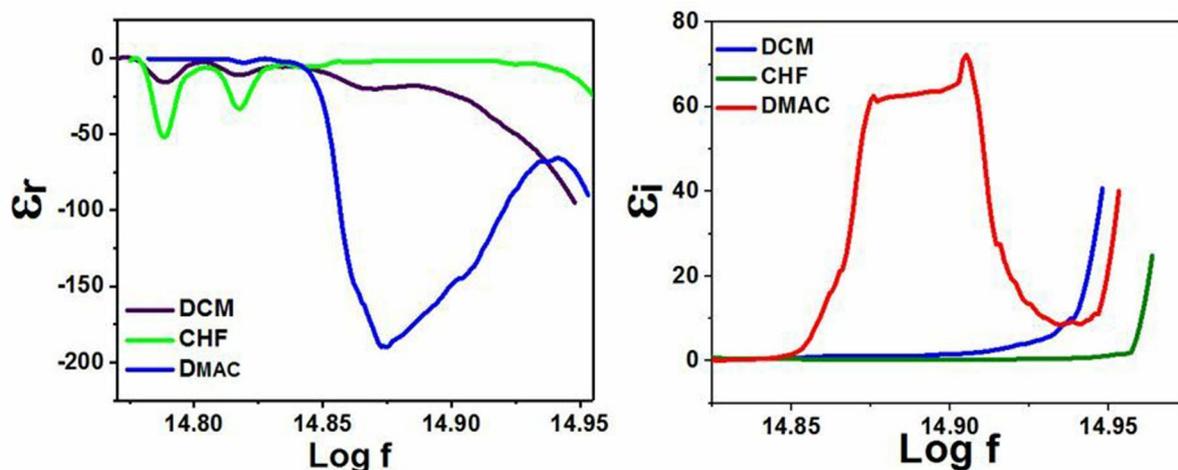


Рис. 14. Изменения частоты для диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь антрадитиофена в различных растворителях

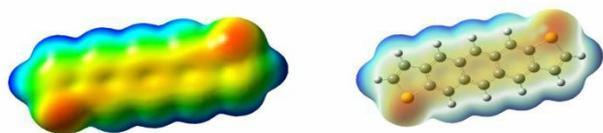


Рис. 15. Поверхности потенциальной энергии молекулы антрадитиофена

5. Заключение

В статье рассматриваются оптические и электрические свойства молекулы антрадитиофена в различных растворах и проводится сопоставительный анализ теоретических и практических результатов. Методом УФ-спектроскопии и спектроскопии в видимой области были установлены оптоэлектронные свойства, такие как ширина запрещённой зоны, непрямой разрешённый переход, коэффициент отражения, область дисперсии, электро- и фотопроводимость, а также диэлектрические свойства для различных растворов. Ширина запрещённой зоны позволяет объяснить оптоэлектронные свойства. Результаты экспериментов, основанных на различных базисных наборах, хорошо согласуются с теоретическими выкладками. Основным методом исследования послужила аппроксимация на основе теории функционала плотности и метода Хартри – Фока. Основанные на них теоретические расчёты сопоставлялись с результатами экспериментальных расчётов для молекулы антрадитиофена. Средняя ширина запрещённой зоны между энергиями НОМО и ЛУМО составила 2.84 эВ для пяти базисных наборов. Некоторые наборы использовались нами для оптимизации антрадитиофена. Составленная в ходе исследования карта распределения электростатического потенциала антрадитиофена показывает наибольшую электроотрицательность для серы и наименьшую электроотрицательность для водорода. Результаты исследования показали преимущества антрадитиофена, обусловленные его оптоэлектронными свойствами, и возможность использовать данный полупроводниковый материал при производстве оптоэлектронных устройств.

Заявленный вклад авторов

Авторы внесли одинаковый вклад в работу, представленную в статье.

Конфликт интересов:

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных

отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Platt A. D., Day J., Subramanian S., Anthony J. E., Ostroverkhova O. 'Optical, fluorescent, and (photo) conductive properties of high-performance functionalized pentacene and anthradithiophene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009;113(31): 14006–14014. <https://doi.org/10.1021/jp904021p>
2. Sekar A., Sivula K. Organic semiconductors as photoanodes for solar-driven photoelectrochemical fuel production. *CHIMIA International Journal for Chemistry*. 2021;75(3): 169–179. <https://doi.org/10.2533/chimia.2021.169>
3. Li H., Brédas J.-L. Developing molecular-level models for organic field-effect transistors. *National Science Review*. 2021;8(4): nwaal67. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaal67>
4. Rojas H. C., Bellani S., Fumagalli F., Tullii G., Leonardi S., Mayer M. T., Schreier M., Grätzel M., Lanzani G., Di Fonzo F. Polymer-based photocathodes with a solution-processable cuprous iodide anode layer and a polyethyleneimine protective coating. *Energy & Environmental Science*. 2016;9(12): 3710–3723. <https://doi.org/10.1039/c6ee01655c>
5. Qadr H. M. A molecular dynamics calculation to cascade damage processes. *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*. 2020;43(4): 13–16. <https://doi.org/10.35219/mms.2020.4.02>
6. Qadr H. M. A molecular dynamics study of temperature dependence of the primary state of cascade damage processes. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62(5): 561–567. <https://doi.org/10.3103/s1067821221050096>
7. Laquindanum J. G., Katz H. E., Lovinger A. J. Synthesis, morphology, and field-effect mobility of anthradithiophenes. *Journal of the American Chemical Society*. 1998;120(4): 664–672. <https://doi.org/10.1021/ja9728381>
8. Zhu G., Sun Y., Li M., Tao C., Zhang X., Yang H., Guo L., Lin. Ionic crosslinked polymer as protective layer in electrochromic supercapacitors for improved electrochemical stability and ion transmission performance. *Electrochimica Acta*. 2021;365: 137373. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137373>
9. Qadr H. M. Effect of ion irradiation on the mechanical properties of high and low copper. *Atom Indonesia*. 2020;46(1): 47–51. <https://doi.org/10.17146/aij.2020.923>
10. Mamada M., Minamiki T., Katagiri H., Tokito S. Synthesis, physical properties, and field-effect mobility of isomerically pure syn-/anti-anthradithiophene derivatives. *Organic Letters*. 2012;14(16): 4062–4065. <https://doi.org/10.1021/ol301626u>

11. Miao Q. (Ed.). *Polycyclic arenes and heteroarenes: synthesis, properties, and applications*. John Wiley & Sons; 2015. <https://doi.org/10.1002/9783527689545>
12. Brédas J.-L., Calbert J. P., da Silva Filho D. A., Cornil J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2002;99(9): 5804–5809. <https://doi.org/10.1073/pnas.092143399>
13. Hallani R. K., Thorley K. J., Mei Y., Parkin S. R., Jurchescu O. D., Anthony J. E. Structural and electronic properties of crystalline, isomerically pure anthradithiophene derivatives. *Advanced Functional Materials*. 2016;26(14): 2341–2348. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502440>
14. Mamada M., Katagiri H., Mizukami M., Honda K., Minamiki T., Teraoka R., Uemura T., Tokito S. Syn-/anti-anthradithiophene derivative isomer effects on semiconducting properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013;5(19): 9670–9677. <https://doi.org/10.1021/am4027136>
15. Schön J., Kloc C., Siegrist T., Laquindanum J., Katz H. Charge transport in anthradithiophene single crystals. *Organic Electronics*. 2001;2: 165–169. [https://doi.org/10.1016/s1566-1199\(01\)00022-2](https://doi.org/10.1016/s1566-1199(01)00022-2)
16. Qadr H. M. Pressure effects on stopping power of alpha particles in argon gas. *Physics of Particles and Nuclei Letters*. 2021;18(2): 185–189. <https://doi.org/10.1134/s1547477121020151>
17. Kwon O., Coropceanu V., Gruhn N., Durivage J., Laquindanum J., Katz H., Cornil J., Brédas J.-L. Characterization of the molecular parameters determining charge transport in anthradithiophene. *The Journal of Chemical Physics*. 2004;120(17): 8186–8194. <https://doi.org/10.1063/1.1689636>
18. Yang H., Locklin J., Singh B., Bao Z. Organic field-effect transistors with solution-processible thiophene/phenylene based-oligomer derivative films. *Organic Field-Effect Transistors VI, International Society for Optics and Photonics*. 2007: 66581A. <https://doi.org/10.1117/12.733953>
19. Caricato M., Frisch M. J., Hiscocks J., Frisch M. J. *Gaussian 09: I/Ops Reference, Citeseer*. 2009.
20. Qadr H. M., Mamand D. M. Molecular structure and density functional theory investigation corrosion inhibitors of some oxadiazoles. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*. 2021;7(4): 1–8. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00566-9>
21. Mamand D. Determination the band gap energy of poly benzimidazobenzophenanthroline and comparison between HF and DFT for three different basis sets. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*. 2019;2(1): 32–36. Режим доступа: <https://dergipark.org.tr/en/pub/jphcfum/issue/45047/589803>
22. Mamand D. M., Qadr H. M. Comprehensive spectroscopic and optoelectronic properties of BBL organic semiconductor. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2021;57(5): 943–953. <https://doi.org/10.1134/s207020512105018x>
23. Görling A. Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem. *Physical Review A*. 1999;59(5): 3359. <https://doi.org/10.1103/physreva.59.3359>
24. Gilbert T. L. Hohenberg-Kohn theorem for non-local external potentials. *Physical Review B*. 1975;12(6): 2111. <https://doi.org/10.1103/physrevb.12.2111>
25. Mamand D. Theoretical calculations and spectroscopic analysis of gaussian computational examination-NMR, FTIR, UV-Visible, MEP on 2, 4, 6-Nitrophenol. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*. 2019;2(2): 77–86. Режим доступа: <https://dergipark.org.tr/en/pub/jphcfum/issue/50562/645745>
26. Iliev V., Tomova D., Rakovsky S., Eliyas A., Puma G. L. Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO₃/TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010;327(1-2): 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.012>
27. Aceto M., Agostino A., Fenoglio G., Idone A., Gulmini M., Piccolo M., Ricciardi P., Delaney J. K. Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Analytical Methods*. 2014;6(5): 1488–1500. <https://doi.org/10.1039/c3ay41904e>
28. Wu J., Walukiewicz W., Shan W., Yu K., Ager W. J., Haller E.E., Lu H., Schaff W. J. Effects of the narrow band gap on the properties of InN. *Physical Review B*. 2002;66(20): 201403. <https://doi.org/10.1103/physrevb.66.201403>
29. Orek C., Gündüz B., Kaygili O., Bulut N. Electronic, optical, and spectroscopic analysis of TBADN organic semiconductor: Experiment and theory. *Chemical Physics Letters*. 2017;678: 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.050>
30. Herve P., Vandamme L. K. J. General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. *Infrared physics & technology*. 1994;35(4): 609–615. [https://doi.org/10.1016/1350-4495\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/1350-4495(94)90026-4)
31. Hader J., Moloney J., Koch S. Microscopic theory of gain, absorption, and refractive index in semiconductor laser materials-influence of conduction-band nonparabolicity and coulomb-induced intersubband coupling. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1999;35(12): 1878–1886. <https://doi.org/10.1109/3.806602>
32. Ravindra N., Ganapathy P., Choi J. Energy gap-refractive index relations in semiconductors—An overview. *Infrared Physics & Technology*. 2007;50(1): 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2006.04.001>
33. Linda D., Duclère J.-R., Hayakawa T., Dutreilh-Colas M., Cardinal T., Mirgorodsky A., Kaba-

- dou A., Thomas P. Optical properties of tellurite glasses elaborated within the $\text{TeO}_2\text{-Ti}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ and $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Ag}_2\text{O}$ ternary systems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;561: 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.172>
34. Umar S., Halimah M., Chan K., Latif A. Polarizability, optical basicity and electric susceptibility of Er^{3+} doped silicate borotellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017;471: 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.018>
35. Maheshvaran K., Linganna K., Marimuthu K. Composition dependent structural and optical properties of Sm^{3+} doped boro-tellurite glasses. *Journal of Luminescence*. 2011;131(12): 2746–2753. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.06.047>
36. Yoshino K., Oyama S., Yoneta M. Structural, optical and electrical characterization of undoped ZnMgO film grown by spray pyrolysis method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2008;19(2): 203–209. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9333-2>
37. Jiménez-González A. E., Soto Urueta J. A., Suárez-Parra R. Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique. *Journal of Crystal Growth*. 1998;192(3-4): 430–438. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(98\)00422-9](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(98)00422-9)
38. Sassi M., Oueslati A., Moutia N., Khirouni K., Gargouri M. A study of optical absorption and dielectric properties in lithium chromium diphosphate compound. *Ionics*. 2017;2394: 847–855. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1903-y>
39. Xie P., Wang Z., Zhang Z., Fan R., Cheng C., Liu H., Liu Y., Li T., Yan C., Wang N. Silica microsphere templated self-assembly of a three-dimensional carbon network with stable radio-frequency negative permittivity and low dielectric loss. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6(19): 5239–5249. <https://doi.org/10.1039/c7tc05911f>
40. Yang K., Huang X., Huang Y., Xie L., Jiang P. Fluoro-polymer@ BaTiO_3 hybrid nanoparticles prepared via RAFT polymerization: toward ferroelectric polymer nanocomposites with high dielectric constant and low dielectric loss for energy storage application. *Chemistry of Materials*. 2013;25(11): 2327–2338. <https://doi.org/10.1021/cm4010486>
41. Leboeuf M., Köster A., Salahub D. Approximation of the molecular electrostatic potential in a gaussian density functional method. *Theoretical Chemistry Accounts*. 1997;96(1): 23–30. <https://doi.org/10.1007/s002140050199>
42. Ramalingam S., Babu P. D. S., Periandy S., Fe-reydueni E. Vibrational investigation, molecular orbital studies and molecular electrostatic potential map analysis on 3-chlorobenzoic acid using hybrid computational calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011;84(1): 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.09.030>
43. Ramalingam S., Karabacak M., Periandy S., Puviarasan N., Tanuja D. Spectroscopic (infrared, Raman, UV and NMR) analysis, Gaussian hybrid computational investigation (MEP maps/HOMO and LUMO) on cyclohexanone oxime. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012;96: 207–220. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.03.090>

Информация об авторах

Диарий Мустафа Маманд, магистр по направлению «Физика атомов и молекул», кафедра физики, Университет Рапарин, Сулеймания, Ирак
<https://orcid.org/0000-0002-1215-7094>
 dyari.mustafa@uor.edu.krd

Хазар Хамад Расул, магистр по направлению «Физика атомов и молекул», кафедра физики, Университет Рапарин, Сулеймания, Ирак
hazharhrm@uor.edu.krd

Пешанг Хдир Омер, магистр по направлению «Химия», кафедра химии, Университет Рапарин, Сулеймания, Ирак
peshang.khdir@uor.edu.krd

Хива Мохаммад Квадр, магистр по направлению «Физика», преподаватель кафедры физики, Университет Рапарин, Сулеймания, Ирак
<https://orcid.org/0000-0001-5585-3260>
hiwa.physics@uor.edu.krd

Поступила в редакцию 10.01.2022; одобрена после рецензирования 30.03.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.

Перевод на русский язык Дымант Юлии Александровны



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9264>

Получение и исследования нанокompозитов Ge-Ni-Te

Иман А. Махди¹✉, С. М. Эль Шейх², Хосни А. Омар², П. В. Середин³, Манал А. Махди⁴

¹Университет Аль-Азхар, кафедра физики, факультет естественных наук (для девочек),
Наср-Сити 11753, Каир, Египет

²Школа наук и инженерии, Американский университет в Каире, факультет физики,
Новый Каир 11835, Каир, Египет

³Воронежский государственный университет, физический факультет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

⁴Национальный исследовательский центр, кафедра физики твердого тела,
Докки 12622, Гиза, Египет

Аннотация

В работе исследован тройной композит $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ при $x = 2, 4, 6, 8, 10, 15$ и 20 ат. %, полученный с использованием многостадийной твердофазной прямой реакции. Нанокристаллическая природа композита изучена методом порошковой рентгеновской дифракции, результаты которой показали, что основной фазой образца является ромбоэдрическая полиморфная модификация GeTe, а второй основной фазой является гексагональная Ni_3GeTe_2 . Средний размер кристаллитов всех составляющих в синтезированных образцах находится в пределах $47.3-83.8$ нм. Оптические свойства, оцененные по измерениям диффузного отражения, и расчетная ширина запрещенной зоны всех образцов немонотонно изменяются с содержанием Ni от 1.45 до 1.62 эВ при прямом разрешенном переходе.

Ключевые слова: Ni-Ge-Te, нанокompозит, структурно-оптические свойства, диамагнетик

Благодарности: работа выполнена при поддержке Американского университета в Каире (AUC) проект № SSE-PHYS-S.E.-F.Y17-F.Y18-F.Y19-RG(2)-2016-Feb-10-08+45-59 и проект № ССЭ-ФИЗ-Х.О-Ф.Я20-РГ(2-19)-2018-Дек-08-03-06-32-ФЗГУ-2020-0036. А также при технической поддержке со стороны Лаборатории наноматериалов физического факультета, факультета естественных наук, Университета Аль-Азхар (филиал для девочек) и Национального исследовательского центра (Каир, Египет).

Для цитирования: Махди И. А., Эль Шейх С. М., Омар Х. А., Середин П. В., Махди М. А. Получение и исследования нанокompозитов Ge-Ni-Te. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 243–249. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9264>

For citation: Mahdy I. A., El Sheikh S. M., Omar H. A., Seredin P. V., Mahdy M. A. Preparation and characterization of Ge-Ni-Te nanocomposite. *ondensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 243–249. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9264>

✉ Иман. А. Махди, e-mail: imanmahdy@azhar.edu.eg

© Махди И. А., Эль Шейх С. М., Омар Х. А., Середин П. В., Махди М. А., 2022



1. Введение

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) вызывают большой интерес из-за их исключительного потенциала для применения в индустрии спинтроники. Новые научные знания и потенциальные технологические применения таких полупроводников [1–4], в т. ч. для перестраиваемых ферромагнитных устройств [5], являются актуальными. Среди полумангнитных полупроводников IV–VI лишь немногие соединения (PbSnMnTe, SnMnTe, GeCrTe и GeMnTe) проявляют ферромагнитное (ФМ) упорядочение [6]. Взаимодействие между магнитными ионами Mn, легирующими пленки GeTe, делает их ферромагнитными, хотя пленки GeTe, легированные Ni, являются парамагнетиками [7] с тетрагональной кристаллической решеткой [8]. Как скорость кристаллизации, так и термическая стабильность GeTe значительно увеличиваются при легировании никелем. Концентрация носителей в мультиферроиках разбавленных магнитных полупроводников может управлять их магнитными свойствами, что в свою очередь может открыть новые перспективы использования этих материалов при конструировании устройств спинтроники и магнетоэлектроники. Магнитные, магнитооптические и транспортные свойства материалов РМП, которые в последнее время рассматриваются как модельные материалы спинтроники, можно контролировать тремя связанными подсистемами: свободными носителями, возбуждениями решетки (фононами) и магнитными ионами [9]. Перенос спина и энергии между этими связанными системами определяет спиновую динамику в РМП, где магнитные ионы и свободные носители (электроны и дырки) имеют отличные от нуля спины [10]. Цао Л. и др. [11, 12] исследовали влияние легирования Ni на свойства тонких пленок GeTe и продемонстрировали возможность их использования в высокотемпературных устройствах памяти с изменением фазового состояния (ПИФС). Это связано с их отличительными характеристиками: низким энергопотреблением, длительным сроком хранения данных (10 лет) и превосходной скоростью электрического переключения 6 нс. Благодаря высокой температуре кристаллизации и хорошей способности сохранять данные, короткий электрический импульс длительностью до 6 нс может обеспечить обратное переключение между состояниями SET и RESET.

Поэтому основной целью настоящего исследования стало изучение влияния замены Ge на

Ni в системе GeTe с различными концентрациями Ni (2–20 %) на структурные и оптические свойства GeTe, а также их магнитный отклик.

2. Экспериментальная часть

В настоящей работе образцы $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ с $x = 2, 4, 6, 8, 10, 15$ и 20 ат. % были приготовлены в вакуумированных кварцевых ампулах диаметром 14 мм по традиционной твердофазной прямой реакции на основе многостадийного приготовления из кристаллических фаз Ge 99.999 % Ge, Ni 99.999 % и Te 99.999 % (Sigma Aldrich). Исходные Ge, Te и Ni смешивали в запаянных кварцевых ампулах, откачанных в атмосфере аргона для предотвращения окисления. После нагрева до 1000 ± 1 °C в течение 24 ч осуществлялась их прямая реакция. Далее ампулы охлаждали со скоростью охлаждения 2 °C/мин до получения исходного слитка. На втором этапе полученные слитки растирали в агатовой ступке, затем прессовали с использованием пресс-формы диаметром 13 мм при давлении 5 т в течение 5 мин. Полученные образцы окатышей помещали в новые ампулы, запаивали и снова вакуумировали. Образцы нагревали в вертикальной печи для уменьшения температурного градиента, затем подвергали термической обработке при 700 ± 1 °C в течение 10 дней, а затем охлаждали со скоростью охлаждения 2 °C/мин до комнатной температуры. После чего вторую стадию повторяли еще один раз при температуре 1000 ± 1 °C в течение 150 часов.

Кристаллическую природу всех соединений исследовали с использованием рентгеновской дифракции. Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) использовался дифрактометр Bruker X-Ray D8 с $CuK\alpha$ излучением (длина волны ~ 1.54061 Å). Дифракция регистрировалась в диапазоне 4–90°, размер шага 0.03. Диффузное отражение всех соединений измеряли с помощью спектрофотометра Jasco V-570. Магнитные свойства всех образцов исследовали с помощью вибрационного магнитометра (Lakeshore 7410).

3. Результаты и обсуждение

3.1 Структурные свойства Ni-Ge –Te

Структурные свойства приготовленных образцов исследованы методом РФА. Результаты рентгеновской дифракции представлены на рис. 1. Фазовый анализ показывает, что образцы $Ni_xGe_{1-x}Te$ имеют многофазную нанокристаллическую структуру. Основной фазой всех составов является ромбоэдрическая модификация GeTe (карта ICDD № 47-1079). Вторая фаза, появив-

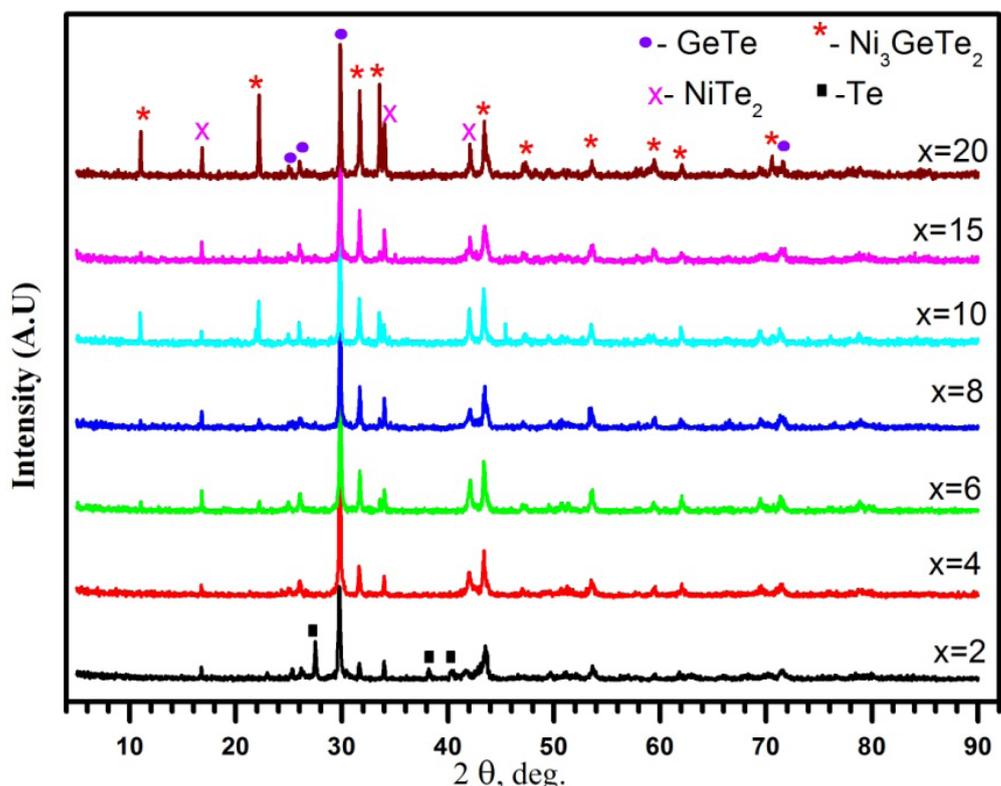


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма нанокompозита $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ с различными концентрациями никеля

шающаяся в композите, представляет собой тройную фазу, которая была идентифицирована как гексагональная модификация Ni_3GeTe_2 с параметрами решетки: $a = 3.911 \text{ \AA}$, $c = 16.022 \text{ \AA}$ (карта ICDD № 01-075-5621). Дополнительные вторичные фазы идентифицированы как гексагональная система $NiTe_2$ с параметрами решетки: $a = 3.854 \text{ \AA}$, $c = 5.2604 \text{ \AA}$ (карта ICDD № 88-2278). Однако при низких значениях содержания Ni $x = 2$ ат. % наблюдается появление небольшого включения чистого Te, на что указывают дифракционные линии при $2\theta = 22.97, 27.50$ и 40.34 . При этом все пики Te исчезают на дифрактограммах при концентрациях никеля от $x = 4$ до $x = 20$ ат. %, как показано на рис. 1. По высокоинтенсивному дифракционному пику основной фазы GeTe мы определяли размер кристаллитов D по уравнению Шеррера [13, 14]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \tag{1}$$

здесь $k \approx 0.9$ – коэффициент формы частиц, β – полная ширина на полувысоте (FWHM) выбранного дифракционного максимума, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ – использованная для анализа длина волны ($CuK\alpha$), θ – представляет собой угол Брэгговской

дифракции. Кроме того, средний размер кристаллитов в целом для различных фаз, появившихся в композите, и деформация ϵ , возникшая в процессе синтеза, оценивались с использованием графика Вильямсона–Холла, $W-H$, как показано на рис. 2, с использованием следующего уравнения [15, 16]:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta. \tag{2}$$

Рассчитанный размер кристаллитов по графикам Шеррера и $W-H$ подтверждает нанокристаллическую природу приготовленного композита. Полученный результат величины кристаллитов и деформации ϵ , возникающей в нанокompозитах различного состава в процессе приготовления, отображены в табл. 1.

3.2 Расчет ширины запрещенной зоны с использованием диффузного отражения

Диффузное отражение является одним из используемых методов оптической характеристики образцов. Электронные переходы в кристаллических материалах можно изучить с привлечение метода оптического диффузного отражения [17]. Спектры диффузного отражения

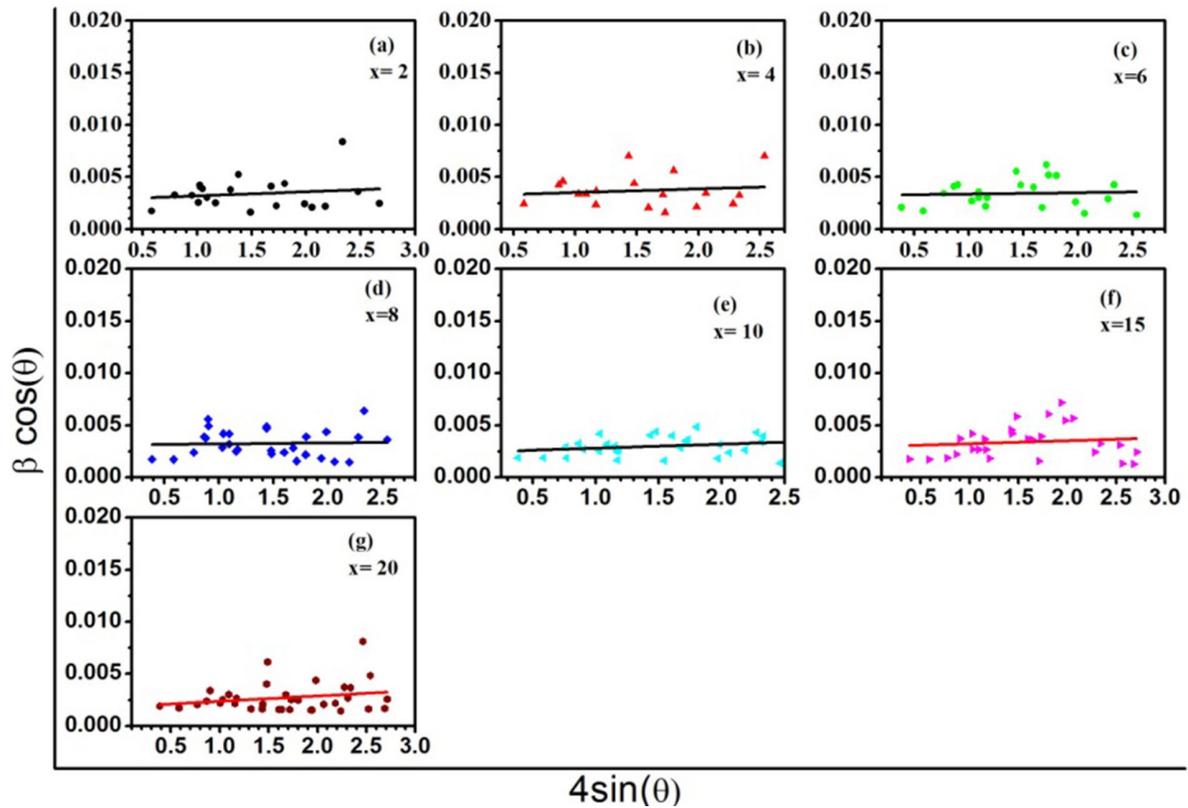


Рис. 2. График Вильямсона-Холла для нанокompозита $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ с различными концентрациями никеля

образцов Ge-Ni-Te были измерены в спектральном диапазоне от 190 до 2500 нм и представлены на рис. 3. Спектры поглощения были рассчитаны с использованием следующего соотношения Кубелки–Мунка [17, 18]:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R, \quad (3)$$

где $F(R)$ – функция Кубелки–Мунка, а R – измеренное диффузное отражение.

На рис. 3 представлен график зависимости $(F(R)*E)^2$ от энергии фотона E [19]. Оптическая ширина запрещенной зоны для каждого композита была определена из экстраполяции и пересечения линейной части спектра с осью энергии, как показано на рис. 3. Оцененный таким

образом энергетическая характеристика (ширина запрещенной зоны) указана в табл. 1. Как видно из полученных данных оптическая ширина запрещенной зоны для всех исследованных образцов оказалась больше, чем у GeTe в микрокристаллической форме ~ 0.73–0.95 эВ [20]. Красное смещение, обнаруженное для величины запрещенной зоны нанокompозита, можно объяснить размером частиц приготовленного образца.

3.3 Магнитные свойства Ni-Ge-Te.

Магнитные свойства нанокompозитной системы $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ измерялись при комнатной температуре. Полученные данные магнитного момента в зависимости от приложенного магнитного поля изображены на рис. 4 для раз-

Таблица 1. Оцененный размер кристаллитов и оптическая ширина запрещенной зоны образцов нанокompозита различного состава

Ni ат. %	D нм, Шерер	D нм, W-Н график	Деформация $\epsilon \% \times 10^{-4}$	E_g (eV)
2	55.4	32.7	3.9	1.54
4	55.4	49.1	3.49	1.51
6	47.8	51.38	1.3	1.62
8	49.4	48.36	0.9	1.57
10	64.2	54.8	3.9	1.45
15	52.4	51.3	2.8	1.54
20	83.3	54.8	5.1	1.45

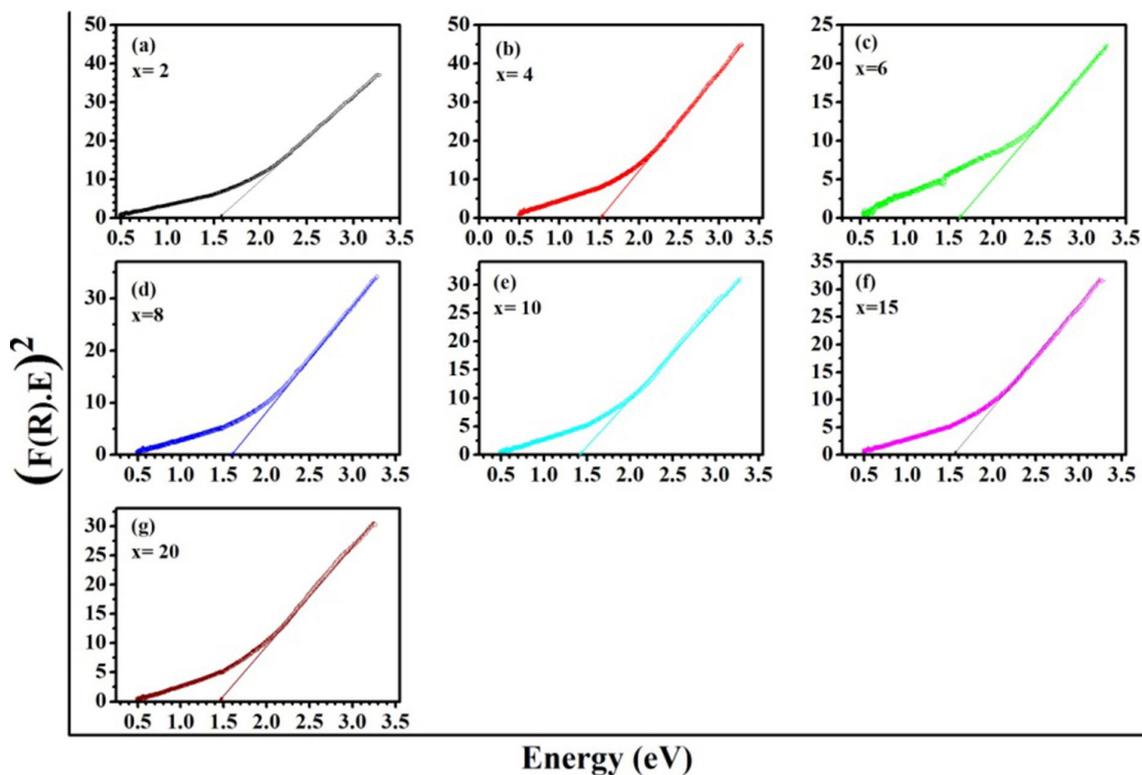


Рис. 3. Зависимость $(F(R)*E)^2$ от энергии фотона E для нанокompозита $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ при различных концентрациях никеля

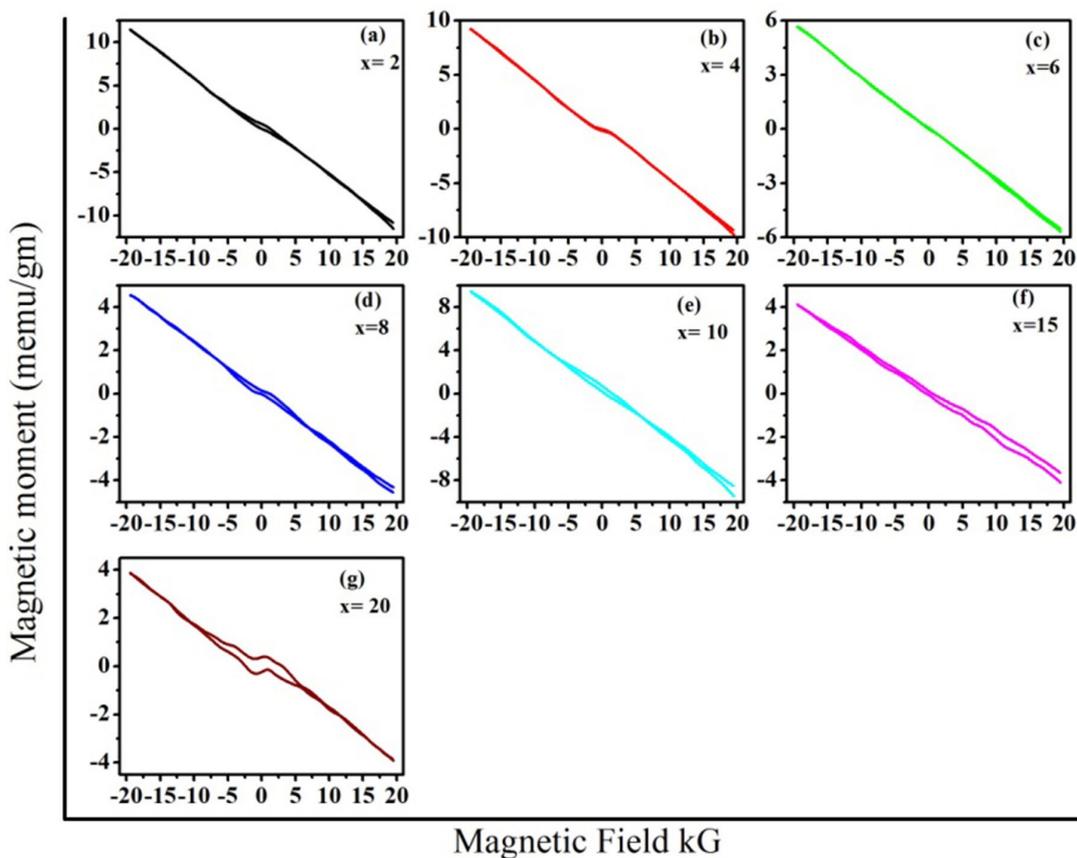


Рис. 4. Результаты зависимости магнитного момента от приложенного магнитного поля для нанокompозита $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ с различной концентрацией никеля

личных составов. Результаты показывают, что все образцы обладают диамагнитным эффектом, несмотря на наличие парамагнитной фазы Ni_3GeTe_2 [21, 22] в качестве вторичной фазы, о которой говорилось выше. Такое диамагнитное поведение можно объяснить основной фазой GeTe, которая характеризуется как диамагнитный материал [23].

4. Заключение

Полученный сплав $\text{Ni}_x\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ $x = 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20$ ат. %, идентифицирован как нанокompозитная форма с многофазной структурой со средним размером кристаллитов 47.8–83.8 нм. Оптические свойства таких нанокompозитов демонстрируют прямой разрешенный электронный переход с изменением оптической ширины запрещенной зоны в диапазоне от 1.45 до 1.62 эВ с неравномерным изменением, что можно объяснить многофазной структурой. Магнитные измерения подтверждают диамагнитное поведение всех образцов нанокompозита, что можно объяснить преобладанием GeTe ромбоэдрической кристаллической модификации.

Заявленный вклад авторов

Иман А. Махди – концептуализация, научное руководство, концепция исследования, разработка методологии, формальный анализ, написание статьи и редактирование, визуализация, заключительные выводы. С. М. Эль Шейх – ресурсы, надзор, управление проектом. Хосни А. Омар – ресурсы, надзор, управление проектом. П. В. Середин – анализ и редактирование. Манал А. Махди – исследование, формальный анализ, методология, написание обзора и редактирование.

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*. 1998;281(5379): 951–956. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>
2. Furdyna J. K. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 1988;64: R29–R64. <https://doi.org/10.1063/1.341700>
3. Fiederling R., Keim M., Reuscher G., Ossau W., Schmidt G., Waag A., Molenkamp L.W. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature*. 1999;402(6763): 787–789. <https://doi.org/10.1038/45502>

ting diode. *Nature*. 1999;402(6763): 787–789. <https://doi.org/10.1038/45502>

4. Ohno Y., Young D. K., Beschoten B., Matsukura F., Ohno H., Awschalom D. D. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*. 1999;402: 790–792. <https://doi.org/10.1038/45509>

5. Koshihara S., Oiwa A., Hirasawa M., Katsumoto S., Iye Y., Urano C., Takagi H., Munekata H. Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic III-V semiconductor heterostructures of (In,Mn)As/GaSb. *Physical Review Letters*. 1997;78(24): 4617–4620. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.4617>

6. Leong T. K., Ferromagnetism in narrow gap semiconductor. In: *SYMPOSIUM D3&C2 - iumrs-icam*. 2013: Department of Electrical and Computer Engineering, National University of Singapore. 2013.

7. Fukuma Y., Asada H., Miyashita J., Nishimura N., Koyanagi T., Magnetic properties of IV-VI compound GeTe based diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 2003;93(10): 7667–7669. <https://doi.org/10.1063/1.1556113>

8. Isaeva A. A., Baranov A. I., Doert Th., Ruck M., Kulbachinskii V. A., Lunin R. A., Popovkine B. A. New metal rich mixed chalcogenides with an intergrowth structure: $\text{Ni}_{5.68}\text{SiSe}_2$, $\text{Ni}_{5.46}\text{GeSe}_2$, and $\text{Ni}_{5.42}\text{GeTe}_2$. *Russian Chemical Bulletin*. 2007;56(9): 1694–1700. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0263-1>

9. Przybylin´Ska H., Springholz G., Lechner R. T., Hassan M., Wegscheider M., Jantsch W., Bauer G. Magnetic-field-induced ferroelectric polarization reversal in the multiferroic $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ semiconductor. *Physical Review Letters*. 2014;112(4): 047202 1-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.047202>

10. Gaj J. A., Kossut J. Basic Consequences of $sp-d$ and $d-d$ interactions in DMS. In: Gaj J., Kossut J. (eds). *Introduction to the physics of diluted magnetic semiconductors*. Springer series in materials science. Berlin, Heidelberg: Springer; 2010;114. https://doi.org/10.1007/978-3-642-15856-8_1

11. Cao L., Wu L., Zhu W., Ji X., Zheng Y., Song Z., Rao F., Song S., Ma Z., Xu L. High thermal stable and fast switching Ni-Ge-Te alloy for phase change memory applications. *Applied Physics Letters*. 2015;107: 242101 <https://doi.org/10.1063/1.4937603>

12. Cao L. L., Wu L. C., Song Z. T., Zhu W. Q., Zheng Y. H., Cheng Y., Song S. N., Ma Z. Y., Xu L. Investigation of Ni doped Ge-Te materials for high temperature phase change memory applications. *Materials Science Forum*. 2016;848: 460–465. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.848.460>

13. Edward A. Elements of X-ray diffraction. *Physics Bulletin*. 1978;29(12): 572. <https://doi.org/10.1088/0031-9112/29/12/034>

14. Mahdy M. A., Mahdy I. A., El Zawawi I. K. Characterization of $\text{Pb}_{24}\text{Te}_{76}$ quantum dot thin film syn-

thesized by inert gas condensation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015;134: 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.055>

15. Bahgat A. A., Heikal Sh., Mahdy I. A., Abd-Rabo A. S., Abdel Ghany A. Cyclic electrical conductivity in BaTiO₃-PbTiO₃-V₂O₅ glass-ceramic nanocomposite. *Physica B: Condensed Matter*. 2014;447: 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.04.048>

16. Williamson G. K., Hall W. H. X-Ray line broadening from filed aluminum and wolfram. *Acta Metallurgica*. 1953;1(1): 22–31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)

17. López R., Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2012;61(1): 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>

18. Yeredla R. R., Xu H. An investigation of nanostructured rutile and anatase plates for improving the photosplitting of water. *Nanotechnology*. 2008;19(5): 055706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/05/055706>

19. Mahdy M. A., Kenawy S. H., Hamzawy E. M. A., El-Bassouy G. T., El Zawawi I. K. Influence of silicon carbide on structural, optical and magnetic properties of Wollastonite/Fe₂O₃ nanocomposites. *Ceramics International*. 2021;47(9): 12047–12055. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.048>

20. Chopra K. L., Bahl S. K. Amorphous versus crystalline films. III. Electrical properties and band structure. *Journal of Applied Physics*. 1970;41(5): 2196–2212. <https://doi.org/10.1063/1.1659189>

21. Fukumay Y., Asada H., Miyashita J., Nishimura N., Koyanagi T. Magnetic properties of IV-VI compound GeTe based diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 2003;93(10): 7667–7669. <https://doi.org/10.1063/1.1556113>

22. Deiseroth H-Jö., Aleksandrov K., Christof R., Lorenz K., Reinhard K. K. Fe₅GeTe₂ and Ni₅GeTe₂ – two new layered transition-metal compounds: crystal structures, HRTEM investigations, and magnetic and

electrical properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2006;2006(8): 1561–1567. <https://doi.org/10.1002/ejic.200501020>

23. Domashevskaya E. P., Mahdy I. A., Grechki-na M. V. The new tetragonal phase of ternary compound CoGeTe with ferroelectric and magnetic responses. *International Journal of Advanced Information Science and Technology*. 2016;5(4): 127–131. <https://doi.org/10.15693/ijaist.2016.v5.i4.127-131>

Информация об авторах

Иман А. Махди, адъюнкт-профессор кафедры физики факультета естественных наук для девочек, университет Аль-Азхар (Каир, Египт).

<https://orcid.org/0000-0002-8550-5539>

imanmahdy@azhar.edu.eg

Салах М. Эль-Шейх, профессор физического факультета Школы наук и инженерии Американского университета в Каире (Новый Каир, Каир, Египет).

Lsheikh@aucegypt.edu

Хосни А. Омар, профессор физического факультета Школы наук и инженерии Американского университета в Каире (Новый Каир, Каир, Египет).

mhamomar@aucegypt.edu

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>

paul@phys.vsu.ru

Манал А. Махди, доцент, кафедра физики твердого тела, Национальный исследовательский центр (Докки, Гиза, Египет).

<https://orcid.org/0000-0002-8210-2312>

mams411@gmail.com

Поступила в редакцию 30.01.2022; одобрена после рецензирования 15.02.2022; принята к публикации 15.03.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.

Перевод на русский язык Павла Владимировича Середина



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.311: 538.971

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9265>

Выращивание соединения InGaAsSb/GaSb для инфракрасных оптоэлектронных приборов

Тянь Дай Нгуен^{1,2✉}, Д. О. Ким³, С. Д. Ли^{3✉}

¹Институт теоретических и прикладных исследований,
Университет Дуй Тан, Ханой 100000, Вьетнам

²Факультет естественных наук,
Университет Дуй Тан, Дананг 550000, Вьетнам

³Метрология технологий будущего, Корейский научно-исследовательский институт стандартов и науки,
Тэджон 34113, Южная Корея

Аннотация

В настоящем исследовании представлены результаты синтеза эпитаксиального слоя InGaAsSb для оптоэлектронных приборов в коротких инфракрасных волнах при комнатной температуре (КТ).

InGaAsSb с кристаллической решеткой, соответствующей подложке GaSb, выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с применением деформационной инженерии. Исследованы структурные и оптические свойства слоя InGaAsSb с применением рентгеновского спектрометра высокого разрешения и метода фотолюминесценции. Стандартной техникой фотолитографии и методом индуктивно связанного плазменного травления были изготовлены приборы размером 400×400 мкм. При комнатной температуре получен спектральный отклик с 90 % границей спектральной чувствительности фотодетектора InGaAsSb и спектрами электролюминесценции светодиода при 2.38 мкм при приложенном смещении –0.1 В и 2.25 мкм (пик спектрального излучения) при $J_{ic} = 500$ мА соответственно. При этом спектральный отклик детектора свидетельствует о повышенной интенсивности и низком уровне шума при высокой температуре.

Ключевые слова: InGaAsSb, молекулярно-лучевая эпитаксии, оптоэлектронный прибор, коротковолновое ИК-излучение

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке гранта № 10052824 Корейского института развития промышленных технологий, финансируемого правительством Кореи (Министерство торговли, промышленности и энергетики) и Институтом теоретических и прикладных исследований (Университет Дуй Тан).

Для цитирования: Нгуен Т. Д., Ким Д. О., Ли С. Д. Выращивание соединения InGaAsSb/GaSb для инфракрасных оптоэлектронных приборов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(.): 250–255. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9265>

For citation: Nguyen T. D., Kim J. O., Lee S. J. Growth of InGaAsSb/GaSb compound for infrared optoelectronic devices. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 250–255. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9265>

✉ Нгуен Тянь Дай, e-mail: nguyentidai@duytan.edu.vn

✉ Ли С. Д., e-mail: sjlee@kriss.re.kr

© Нгуен Т. Д., Ким Д. О., Ли С. Д., 2022



1. Введение

Инфракрасный (ИК) светодиод и коротковолновый ИК детектор (1.7–3 мкм) имеют широкую сферу применения (научные исследования, промышленность, военная техника и особенно дистанционное зондирование атмосферы и обнаружение газов) [1-7]. Полупроводниковые соединения III–V групп на основе сурьмы (Sb) являются перспективным материалом для разработки ИК детекторов и светодиодных приборов коротко- и средневолнового ИК диапазона. В частности, четвертичное соединение InGaAsSb представляет интерес для создания ИК оптоэлектронных приборов [8, 9]. Светодиоды и фотодетекторы на основе InGaAsSb могут использоваться для оптического зондирования (обнаружение газов CO, CO₂ и CH₄) благодаря более низкому уровню шума, высокой чувствительности и высокой выходной мощности [3, 10]. Для синтеза соединений InGaAsSb использовались различные технологии эпитаксиального выращивания, например, газофазная эпитаксия из паров металлоорганических соединений (МОС ГФЭ), [11] жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) [12] и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [13]. МЛЭ обладает рядом преимуществ по сравнению с остальными методами, в частности, более низкая температура роста и прецизионное регулирование эпитаксиальной толщины и состава. Поэтому в настоящем исследовании для выращивания соединения InGaAsSb/GaSb для ИК детекторов и светодиодных приборов использовали технологию МЛЭ. Было проведено исследование кристаллических, морфологических и оптиче-

ских свойств эпитаксиальных слоев (InGaAsSb и Al(Ga)AsSb). На основе полученных результатов была создана полноценная структура фотодетектора и светодиода. Характеристики прибора на основе InGaAsSb (спектральный отклик, зависимость напряжения от тока и спектральные характеристики электролюминесценции) были изучены при комнатной температуре.

2. Экспериментальная часть

2.1. Выращивание инфракрасного фотодетектора

На рис. 1(а) показано схематическое изображение фотодетектора на основе InGaAsSb с барьерной *nIn* структурой. Этот слой InGaAsSb был предложен для регулирования решетки, соответствующей подложке *n*⁺-GaSb (100). Слои выращивали посредством молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) (RIBER 32P) с использованием источников крекинга As₂ и Sb₂. Пакет слоев состоял из нижнего контакта *n*⁺-In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} (2·10¹⁸ см⁻³) толщиной 300 нм, буфера *n*⁺-GaSb (2·10¹⁸ см⁻³) толщиной 300 нм и верхнего контакта *n*⁺-GaSb (2·10¹⁸ см⁻³) толщиной 200 нм. Активная структура типа сэндвича *n*-In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} (2·10¹⁶ см⁻³) толщиной 2 мкм между верхним и нижним контактами состояла из InGaAsSb, в котором содержание индия составляло 17 %, а содержание As – 15 %. На активном слое выращивали однополярный барьерный слой Al_{0.3}Ga_{0.7}Sb толщиной 60 нм. Исследование слоя InGaAsSb проводилось с применением рентгеновского дифрактометра высокого разрешения (РФА). Согласно результатам РФА, слой InGaAsSb соответствовал по пара-

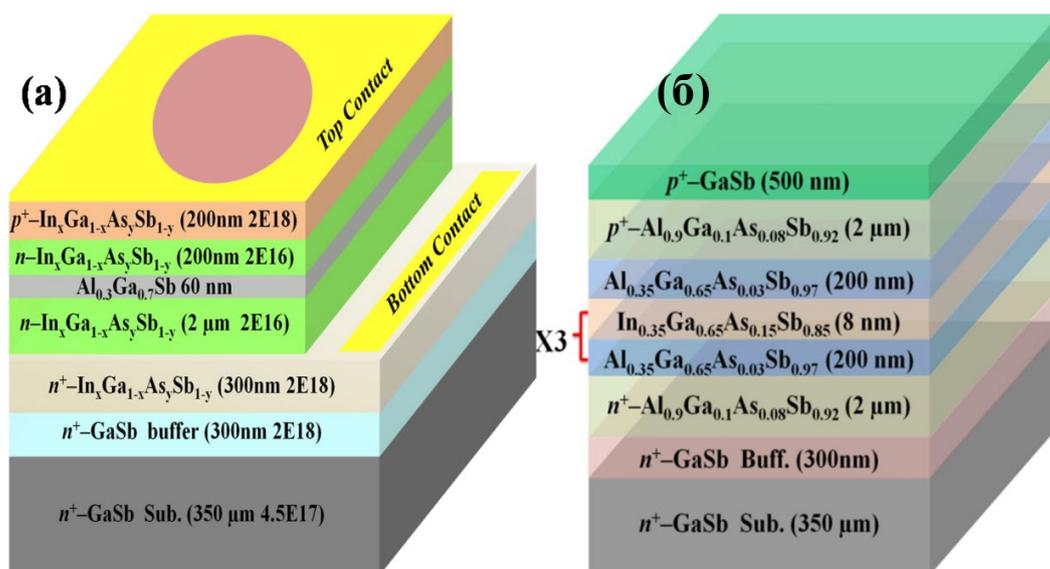


Рис. 1. (В цвете онлайн) (а) структура слоев ИК фотодетектора, (б) структура слоев ИК светодиода

метру кристаллической решетке подложки GaSb, как показано на рис. 2(а) [14].

2.2. Выращивание инфракрасного светодиода

На рис. 1(б) показана подробная схема структуры светодиода, которая состоит из трех квантовых ям $In_{0.35}Ga_{0.65}As_{0.15}Sb_{0.85}/Al_{0.35}Ga_{0.65}As_{0.03}Sb_{0.97}$ толщиной 8 нм/200 нм соответственно. После активного слоя $In_{0.35}Ga_{0.65}As_{0.15}Sb_{0.85}$ толщиной 2 мкм располагается плакирующий и герметизирующий слои $n(p)-Al_{0.9}Ga_{0.1}As_{0.08}Sb_{0.92}$ ($1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) толщиной 2 мкм. В качестве верхнего контакта выращивали слой p^+-GaSb ($1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) толщиной 500 нм. Температура субстрата для выращивания слоя InGaAsSb составляла 460 °С, в то время как для других слоев (плакирующего слоя AlGaAsSb и барьера) она составляла 480 °С [14, 15].

2.3. Изготовление прибора

Фотодетектор с мезаструктурой размером 400×400 мкм был изготовлен техникой фотолитографии и методом индуктивно связанного плазменного травления. Металлы с омическим контактом со слоями Ge/Au/Ni/Au наносились на контактный слой электронно-лучевым испарением (ЭЛИ). Контакты отжигали при температуре 200 °С посредством быстрого термического отжига. Детектор имел круглую диафрагму с диаметром мезаструктуры 300 мкм, как показано на рис. 3(а). В целях исследования прибор был установлен на кристаллодержатель без выводов. Кроме того, контактные металлы Ti/Pt/Au также осаждались посредством ЭЛИ на контакте $p-GaSb$ для изготовления светодиодного прибор

ра. Подложку GaSb накладывали и полировали до толщины около 200 мкм и шероховатости 12 нм. Техниккой фотолитографии был изготовлен светодиодный кристалл размером 400×400 мкм, как показано на рис. 3(б). Были нанесены металлы верхнего контакта Ge/Au/Ni/Au. Затем образец был установлен в стандартный корпус ТО–18 и кристаллодержатель без выводов и соединен проволокой, как показано на рис. 3(в) [14].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Описание характеристик ИК детектора

На рис. 4(а) показана плотность темнового тока детектора, измеренная при различных температурах с помощью Keithley 236. В температурном диапазоне 200–300 К кривые «напряжение-ток» приобретают асимметричную форму, которая обусловлена действием однополярного барьера ($Al_{0.3}Ga_{0.7}Sb$) [6]. На рис. 4(б) показан спектральный отклик детектора, измеренный ИК Фурье спектрометром FTIR Nicolet-5700 с использованием источника белого света и окна KBr. Прибор показал длинноволновое смещение спектра при повышении температуры со 100 до 300 К, при котором 90% граница спектральной чувствительности смещается с 1.95 до 2.38 мкм. Граница спектральной чувствительности прибора соответствует нашему расчету для соединения $In_{0.17}Ga_{0.83}As_{0.15}Sb_{0.85}$ при 300 К. Чтобы обеспечить соответствие данной границе спектральной чувствительности, состав InGaAsSb можно регулировать за счет изменения концентрации In и As [16, 17]. Также спектральный отклик де-

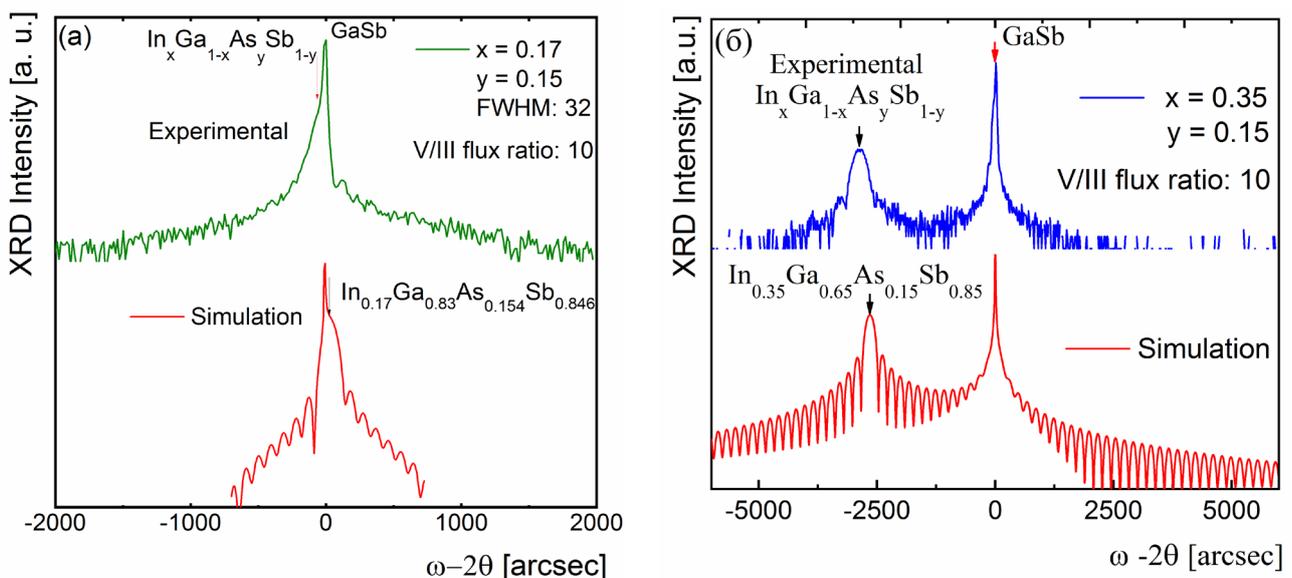


Рис. 2. (В цвете онлайн) (а) плоскости рентгенографической кривой качания (004) сплава $In_{0.17}Ga_{0.83}As_{0.15}Sb_{0.85}$ для детектора, (б) оптимизация сплава $In_{0.35}Ga_{0.65}As_{0.15}Sb_{0.85}$ для светодиода

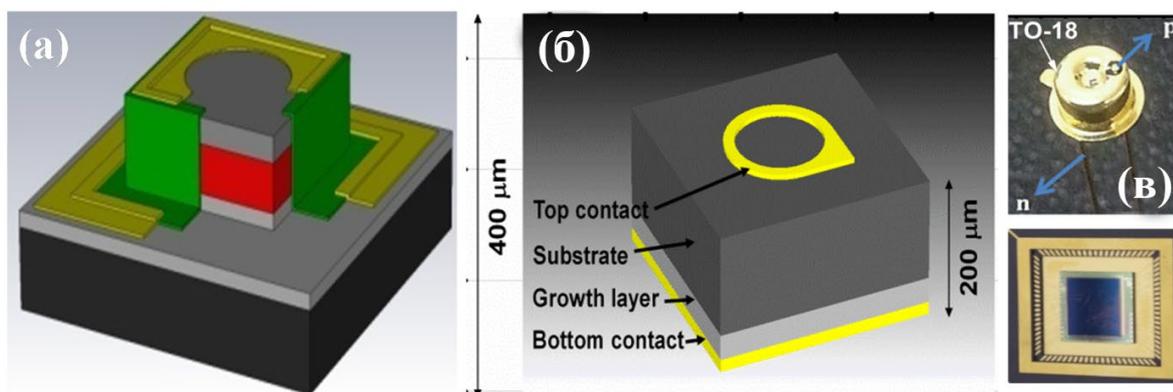


Рис. 3. (В цвете онлайн) (а) схематическое изображение одиночного фотодиода, (б) светодиодный прибор и (в) образец, установленный в стандартный корпус TO-18 и кристаллодержатель без выводов

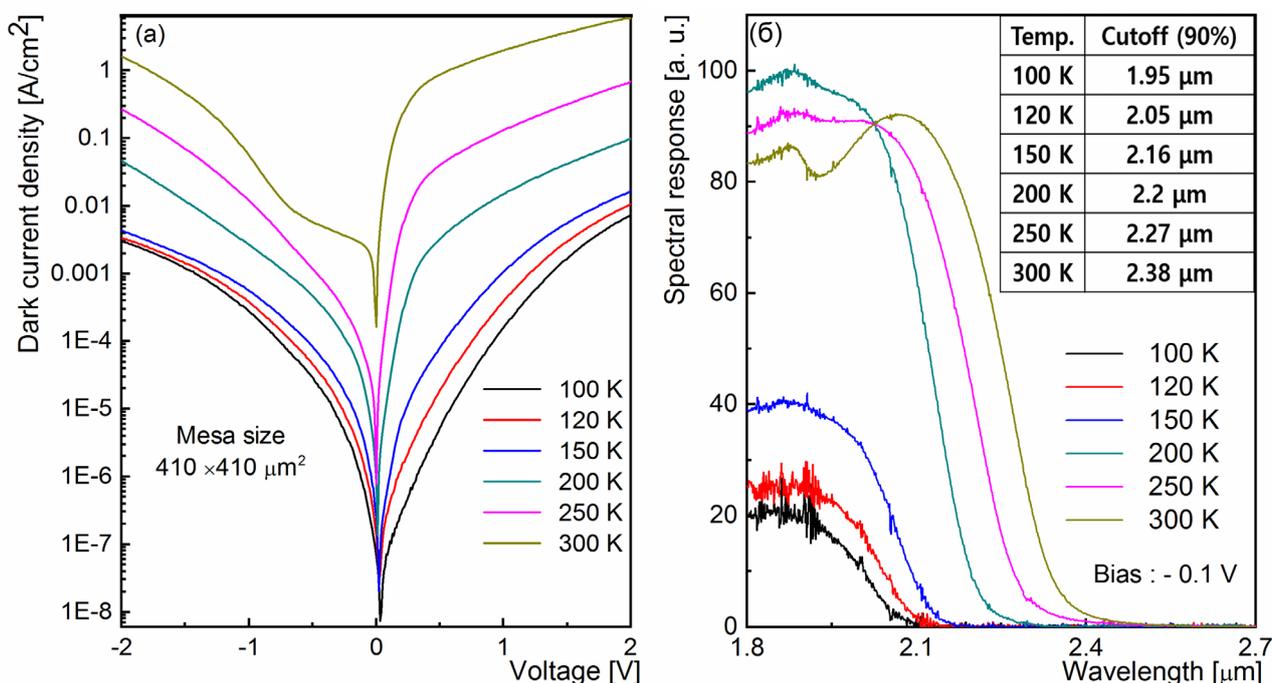


Рис. 4 (В цвете онлайн) (а) температура зависит от плотности темнового тока фотодетектора, (б) смещение спектрального отклика с 90 % границей спектральной чувствительности с 1.95 до 2.38 мкм при температуре 100–300 K

тктора свидетельствует о повышенной интенсивности и низком уровне шума при высокой температуре. Это явление объясняется тем, что кристаллодержатель блокирует действие барьерного слоя AlGaSb и выравнивает смещение валентной зоны. Таким образом, необходимо детальное изучение данного механизма с применением методов моделирования.

3.2. Характеристики светодиода

На рис. 5(а) показана зависимость тока от напряжения ($I-V$) светодиода при комнатной температуре, которая демонстрирует четкое выпрямляющее поведение при напряжении вклю-

чения около 0.35 В и экспоненциальное увеличение прямого тока при увеличении напряжения смещения вперед. Такое напряжение включения обеспечивает небольшое значение потенциала фотона в пределах активного слоя в условиях соответствующего тока инжекции (J_{ic}). Последовательное сопротивление R_s , измеренное по наклону кривой светодиодного прибора $I-V$ при комнатной температуре, составляет 12.3 Ом. Малое значение R_s подразумевает наличие хорошего омического контакта между GaSb и слоями металла. Тем не менее, это значение достаточно высоко по сравнению с коммерческим светодиодным прибором (~3-5 Ом), что обусловле-

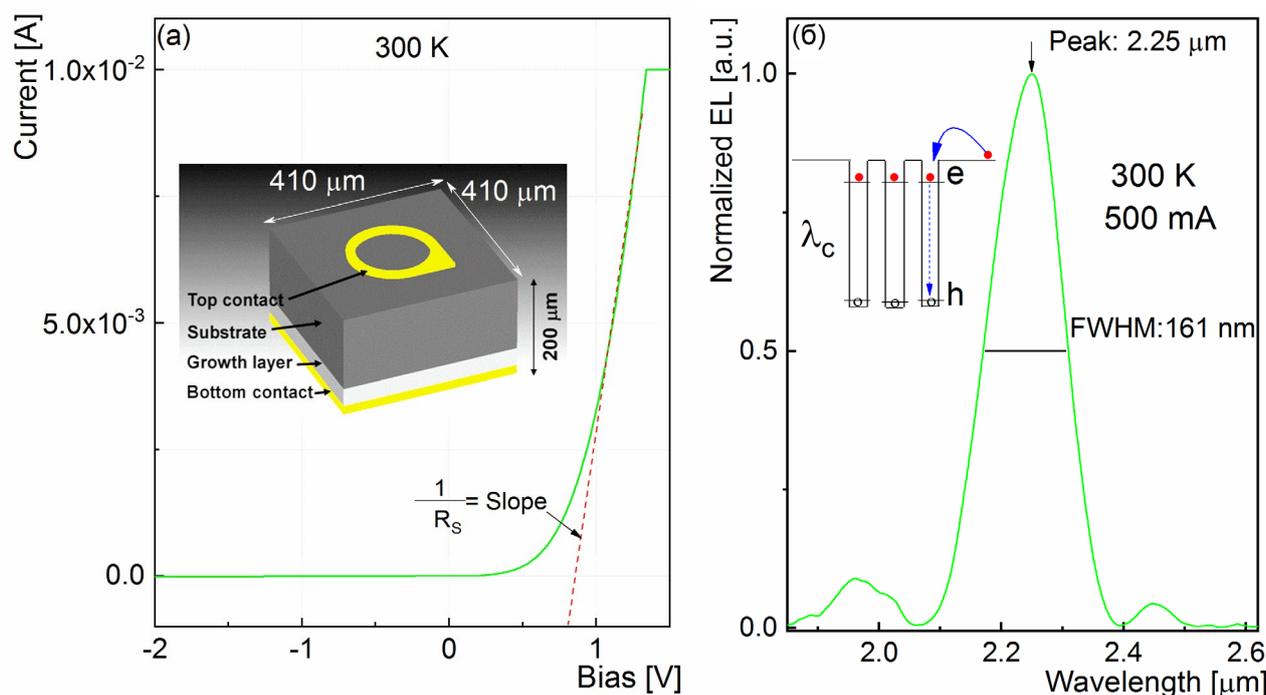


Рис. 5. (В цвете онлайн) (а) зависимость напряжения от тока, (б) спектральные характеристики электролюминесценции ИК светодиода, измеренные при температуре 300 К

но влиянием тока инжекции на эффективность выходной мощности светодиодного прибора.

На рис. 5(б) показана электролюминесценция (ЭЛ), характерная для ИК светодиода при комнатной температуре. Пик спектров ЭЛ наблюдается при 2.25 мкм, при этом полная ширина на уровне половинной амплитуды при токе инжекции 500 мА составляет 161 нм. Спектры ЭЛ представляют собой рекомбинацию электронно-дырочных пар первого квантованного уровня при переходе от зоны проводимости к валентной зоне квантовой ямы, как показано на вставленном рисунке на рис. 5(б). При 1.96 мкм и 2.45 мкм наблюдается два плечевых пика, что обусловлено тепловой генерацией при высоком токе инжекции светодиодного кристалла ($J_{ic} = 500$ мА). Как упоминалось в предыдущем абзаце, ток инжекции выше, чем у коммерческого светодиода (50 мА) благодаря большему последовательному сопротивлению. Этот параметр необходимо оптимизировать за счет обработки поверхности GaSb, оптимизации условий быстрого термического отжига и изменения металлических контактов для увеличения эффективности выходной мощности.

4. Заключение

Для создания инфракрасного фотодетектора и светодиода была выращена кристаллическая

решетка эпитаксиальных слоев InGaAsSb, соответствующая подложке GaSb. Посредством МЛЭ были синтезированы структурные приборы (nВп для фотодетектора и квантовая яма для светодиода). Для фотодетектора был получен спектральный отклик при 2.38 мкм при приложенном смещении 0.1 В, в то время как для светодиода наблюдался пик спектрального излучения при 2.25 мкм (полная ширина на уровне половинной амплитуды = 161 нм) при токе инжекции 500 мА и комнатной температуре. Полученные результаты позволяют использовать данные оптоэлектронные приборы в спектрометрах и недисперсионных инфракрасных газовых анализаторах.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта № 10052824 Корейского института развития промышленных технологий, финансируемого правительством Кореи (Министерство торговли, промышленности и энергетики) и Институтом теоретических и прикладных исследований (Университет Дуй Тан).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

References

1. Benoit J., Boulou M., Soulage G., Joullie A., Mani H. Performance evaluation of GaAlAsSb/GaInAsSb SAM-APDs for high bit rate transmissions in the 2.5 μm wavelength region. *Journal of Optical Communications*. 1988;9(2): 55. <https://doi.org/10.1515/joc.1988.9.2.55>
2. Carter B. L., Shaw E., Olesberg J. T., Chan W. K., Hasenberg T. C., Flatte M. E. High detectivity GaInAsSb pin infrared photodetector for blood glucose sensing. *Electronics Letters*. 2000;36(15): 1301–1303. <https://doi.org/10.1049/el:20000956>
3. Suchalkin S., Jung S., Kipshidze G., Shterengas L., Hosoda T., Westerfeld D., Snyder D., Belenky G. GaSb based light emitting diodes with strained InGaAsSb type I quantum well active regions. *Applied Physics Letters*. 2008;93(8): 081107. <https://doi.org/10.1063/1.2974795>
4. Gibson D., MacGregor C. A novel solid state non-dispersive infrared CO₂ gas sensor compatible with wireless and portable deployment. *Sensors*. 2013;13(6): 7079–7103. <https://doi.org/10.3390/s130607079>
5. Craig A. P., Jain M., Wicks G., Golding T., Hosain K., McEwan K., Howle C., Percy B., Marshall A. R. J. Short-wave infrared barrier detectors using InGaAsSb absorption material lattice matched to GaSb. *Applied Physics Letters*. 2015;106(20): 201103. <https://doi.org/10.1063/1.4921468>
6. Martyniuk P., Kopytko M., Rogalski A. Barrier infrared detectors. *Opto-Electronics Review*. 2014;22(2): 127–146. <https://doi.org/10.2478/s11772-014-0187-x>
7. Hoang A. M., Dehzangi A., Adhikary S., Razeghi M. High performance bias-selectable three-color short-wave/mid-wave/long-wave infrared photodetectors based on type-II InAs/GaSb/AlSb superlattices. *Scientific Reports*. 2016;6(1): 24144. <https://doi.org/10.1038/srep24144>
8. Scholz L., Perez A. O., Knobelspies S., Wöllenstein J., Palzer S. MID-IR LED-based, photoacoustic CO₂ sensor. *Procedia Engineering*. 2015;120: 1233–1236. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.837>
9. Refaat T. F., Abedin M. N., Koch G. J., Singh U. N. InGaAsSb detectors' characterization for CO₂ Lidar/DIAL applications. *NASA Langley Research Center; Hampton, VA, 23681-2199*. United States: 2003. p. 32.
10. Joullie A., Christol P. GaSb-based mid-infrared 2–5 μm laser diodes. *Comptes Rendus Physique*. 2003;4(6): 621–637. [https://doi.org/10.1016/s1631-0705\(03\)00098-7](https://doi.org/10.1016/s1631-0705(03)00098-7)
11. Cherng M. J., Jen H. R., Larsen C. A., Strigfellow G. B., Lundt H., Taylor P. C. MOVPE growth of GaInAsSb. *Journal of Crystal Growth*. 1986;77(1-3): 408–417. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90331-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90331-3)
12. Gong X., Yang B., Ma Y., Gao F., Yu Y., Han W., Lui X., Xi J., Wang Z., Lin L. Liquid phase epitaxy growth and properties of GaInAsSb/AlGaAsSb/GaSb heterostructures. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1991;30(7R): 1343–1347. <https://doi.org/10.1143/jjap.30.1343>
13. Reddy M. H. M., Olesberg J. T., Cao C., Prineas J. P. MBE-grown high-efficiency GaInAsSb mid-infrared detectors operating under back illumination. *Semiconductor Science and Technology*. 2006;21(3): 267–272. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/3/009>
14. Kim J. O., Nguyen T. D., Ku Z., Urbas A., Kang S.-W., Lee S. J. Short wavelength infrared photodetector and light emitting diode based on InGaAsSb. *Infrared Technology and Applications XLIII*. 2017. <https://doi.org/10.1117/12.2264969>
15. Nguyen T. D., Hwang J., Kim Y., Kim E.-T., Kim J. O., Lee S. J. Dual-wavelength InGaAsSb/AlGaAsSb quantum-well light-emitting diodes. *Journal of the Korean Physical Society*. 2018;72(10): 1249–1253. <https://doi.org/10.3938/jkps.72.1249>
16. Nguyen T. D., Kim J. O., Kim Y. H., Kim E. T., Nguyen Q. L., Lee S. J. Dual-color short-wavelength infrared photodetector based on InGaAsSb/GaSb heterostructure. *AIP Advances*. 2018;8(2): 025015. <https://doi.org/10.1063/1.5020532>
17. Reddy M. H. M., Olesberg J. T., Cao C., Prineas J. P. MBE-grown high-efficiency GaInAsSb mid-infrared detectors operating under back illumination. *Semiconductor Science and Technology*. 2006;21(3): 267–272. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/3/009>

Информация об авторах

Тянь Дай Нгуен, к. ф.-м. н., (материаловедение), преподаватель/научный сотрудник, Институт теоретических и прикладных исследований, Университет Дуй Тан (Ханой, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-9420-210X>
nguyentiendai@duytan.edu.vn

Ким Д. О., к. ф.-м. н., с. н. с., Институт современной контрольно-измерительной аппаратуры, Корейский научно-исследовательский институт стандартов и науки (Юсонг, Тэджон, Южная Корея). jokim@kriss.re.kr

Ли С. Д., к. ф.-м. н., гл. н. с., Корейский научно-исследовательский институт стандартов и науки, доцент, Университет науки и техники (Юсонг, Тэджон, Южная Корея).

sjlee@kriss.re.kr

Поступила в редакцию 24.01.2022; одобрена после рецензирования 04.03.2022; принята к публикации 15.03.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.

Перевод на русский язык Чарычанской Ирины Всеволодовны



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9266>**Кинетика катодного выделения водорода на сплавах системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в щелочном электролите**В. В. Пантелеева^{1✉}, Г. А. Симонов¹, А. Б. Шеин¹, П. А. Милосердов², В. А. Горшков²¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Российская Федерация²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка 142432, Российская Федерация**Аннотация**

Методами поляризационных и импедансных измерений изучены кинетика и механизм реакции выделения водорода на сплавах системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ ($x = 1.0; 0.68; 0.41; 0$) в растворе 1.0 М NaOH. Катодные поляризационные кривые силицидов характеризуются тафелевским участком с постоянными a и b , равными 0.47–0.49 и 0.068–0.076 В соответственно. Спектры импеданса $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ -электродов в тафелевской области представляют собой сочетание емкостной полуокружности со смещенным центром при высоких частотах и индуктивной дуги при низких частотах; в области наиболее высоких частот на графиках импеданса зарегистрирован прямолинейный участок с наклоном несколько выше 45° , свидетельствующий о присутствии пор в поверхностном слое электродов.

Для описания реакции выделения водорода на силицидах использована эквивалентная электрическая схема, фарадеевский импеданс которой состоит из последовательно соединенных сопротивления переноса заряда R_1 и параллельной R_2C_2 -цепочки (при $R_2 < 0$, $C_2 < 0$), отвечающей адсорбции атомарного водорода на поверхности электрода; импеданс двойнослойной емкости моделируется элементом постоянной фазы CPE_1 .

Результаты поляризационных и импедансных измерений для исследованных силицидов удовлетворительно согласуются с механизмом разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и имеют неравные коэффициенты переноса; замедленной стадией является электрохимическая десорбция; для адсорбированного атомарного водорода выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Сделан вывод, что сплавы состава $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в щелочном электролите представляют перспективные электродные материалы, проявляющие активность в реакции электролитического выделения водорода.

Ключевые слова: силициды молибдена и вольфрама, реакция выделения водорода, электрокатализ, самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Благодарности: исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2021 г. и в рамках государственного задания ИСМАН.

Для цитирования: Пантелеева В. В., Симонов Г. А., Шеин А. Б., Милосердов П. А., Горшков В. А. Кинетика катодного выделения водорода на сплавах системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в щелочном электролите. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 256–264. 10.17308/kcmf.2022.24/9266

For citation: Panteleeva V. V., Simonov G. A., Shein A. B., Miloserdov P. A., Gorshkov V. A. Kinetics of the cathodic evolution of hydrogen on alloys of the $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ system in an alkaline electrolyte. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 256–264. 10.17308/kcmf.2022.24/9266

✉ Пантелеева Виктория Вячеславовна, e-mail: vikpant@mail.ru

© Пантелеева В. В., Симонов Г. А., Шеин А. Б., Милосердов П. А., Горшков В. А., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Среди приоритетных направлений развития исследований в области водородной энергетики ведущее место занимает поиск эффективных и недорогих электродных материалов для электролитического получения водорода. В связи с этим в качестве катализаторов реакции выделения водорода (р.в.в.) исследовались металлы, сплавы, интерметаллические и металлоподобные соединения, композиционные материалы [1–9]. Исследование р.в.в. на силицидах переходных металлов показало [1–3, 5–7, 10–14], что электрокаталитическая активность этих материалов в катодном процессе существенно зависит от природы и концентрации металла в соединении, структуры материала, pH и состава среды. Рядом авторов [2, 5, 11, 14] отмечены высокая электрохимическая активность силицидов в р.в.в. и коррозионная стойкость этих соединений.

Силициды переходных металлов могут быть получены различными методами (прямой синтез из элементов, электролиз расплавов, термическое восстановление оксидов металлов, газофазный синтез и др. [15]). Одним из наиболее высокопроизводительных и малоэнергоёмких методов получения силицидов и композиционных материалов на их основе является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [16]. Использование этого метода позволяет управлять химическим и фазовым составом, микроструктурой получаемого материала путем изменения состава исходной смеси и параметров синтеза.

Целью настоящей работы является установление кинетики и механизма реакции выделения водорода на синтезированных методом СВС силицидах состава $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ ($x = 1.0; 0.68; 0.41; 0$) в щелочном электролите, определение электрохимической активности $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в р.в.в.

2. Материалы и методика эксперимента

Материалами для исследования служили силициды состава $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ ($x = 1.0; 0.68; 0.41; 0$), которые были получены методом СВС из порошковых оксидов молибдена и вольфрама квалификации «ч.д.а.» и кремния марки КР-0 в смеси с алюминием в атмосфере аргона под давлением газа 5 МПа. Методика синтеза и материалы исследования подробно описаны в работе [17].

Для проведения электрохимических измерений образцы помещали в специально изготовленные фторопластовые держатели и зали-

вали полимеризованной эпоксидной смолой, оставляя неизолированной только рабочую поверхность электродов, которая составляла 0.8–1.4 см². Все приведенные в работе удельные величины отнесены к единице геометрической площади поверхности электродов. Перед проведением измерений поверхность электродов шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжировали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором.

Электрохимические измерения проводили при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемом растворе 1.0 М NaOH. Для приготовления раствора использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18.2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и NaOH квалификации «х.ч.».

Измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С фирмы Solartron Analytical (Великобритания) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

После погружения в раствор электроды подвергали катодной поляризации при плотности тока 0.5 мА/см² в течение 10 мин; затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, который составлял -0.63 ± 0.02 , -0.66 ± 0.02 , -0.69 ± 0.03 и -0.80 ± 0.02 В для MoSi_2 -, $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Si}_2$ -, $\text{Mo}_{0.41}\text{W}_{0.59}\text{Si}_2$ - и WSi_2 -электродов, соответственно; далее регистрировали спектры импеданса. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электродов до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном E и более низких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили катодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот $f(\omega/2\pi)$ составлял от 20 кГц до 0.01 Гц (10 точек на декаду при

равномерном распределении по логарифмической шкале), амплитуда переменного сигнала – 5–10 мВ. Величину перенапряжения выделения водорода определяли относительно равновесного потенциала водородного электрода в растворе 1.0 М NaOH (–0.818 В).

При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.). Доверительные интервалы рассчитывали при уровне значимости, равном 0.05.

3. Результаты и их обсуждение

Катодные поляризационные кривые MoSi_2 , $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Si}_2$, $\text{Mo}_{0.41}\text{W}_{0.59}\text{Si}_2$ и WSi_2 -электродов, исправленные на омическое падение потенциала [18], в растворе 1.0 М NaOH приведены на рис. 1.

Катодные кривые силицидов MoSi_2 , $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Si}_2$, $\text{Mo}_{0.41}\text{W}_{0.59}\text{Si}_2$ имеют однотипный вид, характеризуются наличием тафелевского участка в области потенциалов от –1.04 до –1.13 В с наклоном $b \approx 0.068$ –0.074 В и константой a , равной ~0.47–0.49 В (табл. 1). Поляризационная кривая WSi_2 -электрода имеет линейный участок в диапазоне потенциалов от –1.0 до –1.1 В с наклоном ~0.076 В и величиной $a \approx 0.48$ В (табл. 1). На основе значений констант a и b в соответствии с [19] сделан вывод, что исследованные силициды в щелочном электролите относятся к материалам с невысоким перенапряжением выделения водорода.

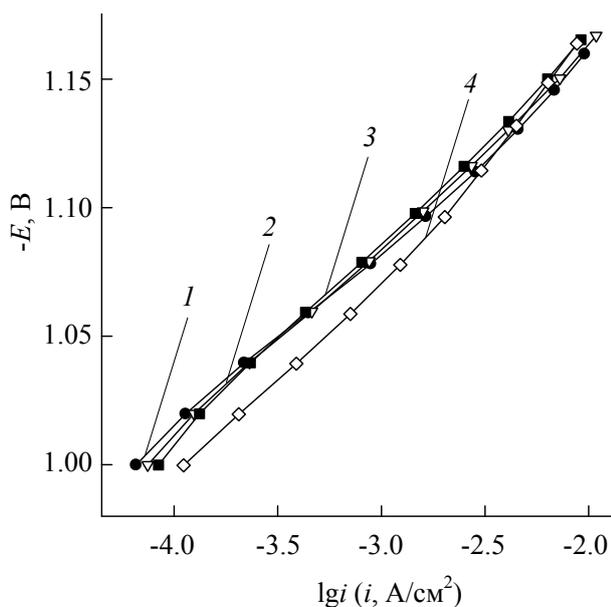


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые в 1.0 М NaOH: 1 – MoSi_2 ; 2 – $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Si}_2$; 3 – $\text{Mo}_{0.41}\text{W}_{0.59}\text{Si}_2$; 4 – WSi_2

Теоретическое значение тафелевского наклона ~0.06 В (при коэффициентах переноса $\alpha \approx 0.5$ для стадий переноса заряда), к которому наиболее близки зарегистрированные для $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ -электродов значения b (табл. 1), может иметь несколько объяснений. При допущении о выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для адсорбированного атомарного водорода H_{ads} тафелевский наклон ~0.06 В может наблюдаться в случае механизмов: 1) замедленный безбарьерный разряд или замедленная безбарьерная электрохимическая десорбция [20]; 2) замедленная поверхностная диффузия атомарного водорода (для этого механизма тафелевский наклон составляет ~0.06 В [21] или ~0.079 В [22]).

При выполнении логарифмической изотермы адсорбции Темкина для H_{ads} значение b , соответствующее ~0.06 В, может быть объяснено в рамках механизмов [23]: 1) разряд – рекомбинация с квазиравновесной стадией разряда при неактивированной адсорбции водорода; 2) разряд – электрохимическая десорбция с квазиравновесной стадией разряда.

Наблюдаемые сравнительно небольшие отклонения тафелевского наклона для $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ от теоретического ~0.06 В могут быть связаны с конкретными значениями коэффициентов переноса стадий р.в.в. и другими факторами [24].

Для уточнения механизма и кинетических закономерностей р.в.в. на силицидах проведены измерения частотных зависимостей составляющих импеданса.

Спектры импеданса силицидов $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ при всех исследованных E представляют собой сочетание емкостной полуокружности с центром ниже оси действительной составляющей импеданса Z' при высоких частотах (ВЧ) и индуктивной дуги при низких частотах (рис. 2). На графиках импеданса в области наиболее высоких частот регистрируются отклонения от полуокружности. Эти отклонения имеют вид почти прямолинейных участков с наклоном несколько выше 45° и, по-видимому, свидетельствуют о том, что в поверхностном слое электродов присутствуют

Таблица 1. Кинетические параметры р.в.в. на сплавах системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в 1.0 М NaOH

Электрод	$-b$, В	$-a$, В
MoSi_2	0.068 ± 0.001	0.47 ± 0.01
$\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Si}_2$	0.071 ± 0.001	0.48 ± 0.01
$\text{Mo}_{0.41}\text{W}_{0.59}\text{Si}_2$	0.074 ± 0.002	0.49 ± 0.02
WSi_2	0.076 ± 0.001	0.48 ± 0.02

поры, приблизительно соответствующие модели цилиндрических пор [25]. Угол наклона больше 45° можно объяснить значительным влиянием «плоской» поверхности электрода вокруг пор [26], для которой наклон Z'' , Z' -зависимости в области высоких частот меньше 90° , но существенно больше 45° (см. ниже данные для элемента постоянной фазы CPE). Величина сопротивления R_Ω , равная расстоянию между точкой, полученной экстраполяцией прямолинейного участка в область высоких частот до пересечения с осью Z' , и точкой, полученной экстраполяцией емкостной полуокружности в ВЧ-область до пересечения с осью Z' , составляет 0.44 ± 0.02 , 0.46 ± 0.02 , 0.41 ± 0.03 и 0.47 ± 0.02 Ом·см² для MoSi_2 -, $\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Si}_2$ -, $\text{Mo}_{0.41}\text{W}_{0.59}\text{Si}_2$ - и WSi_2 -электродов, соответственно. Малая величина R_Ω указывает на то, что поры не являются глубокими.

Согласно теории пористых электродов для модели цилиндрических пор [27]:

$$R_\Omega = \frac{\rho L}{3\pi n r^2},$$

где ρ – удельное сопротивление раствора электролита, r и L – радиус и длина пор, соответственно, n – число пор на 1 см² поверхности электрода; величина $S = \pi r^2$ представляет собой общее сечение пор на 1 см² поверхности. Соотношение для R_Ω не позволяет определить r и L по отдельности; можно определить только отношение L/r^2 или L/S . Для 1.0 М NaOH величина $r = 6.05$ Ом·см [28], и, например, для MoSi_2 -электрода отношение L/S составляет

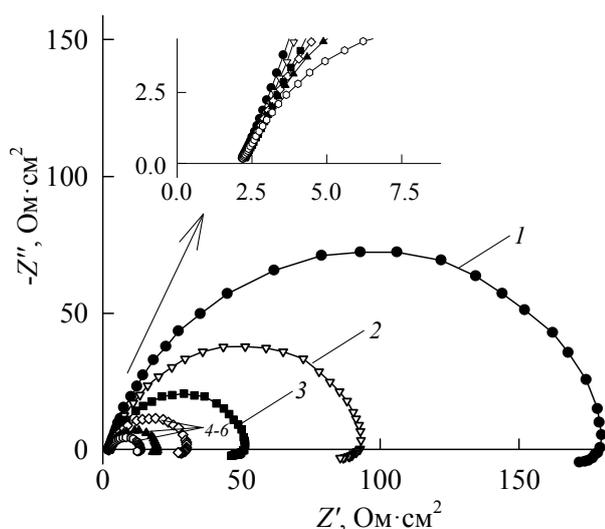


Рис. 2. Спектры импеданса MoSi_2 -электрода в 1.0 М NaOH при E , В: 1 – –1.04; 2 – –1.06; 3 – –1.08; 4 – –1.10; 5 – –1.12; 6 – –1.14

0.22 см⁻¹; в предположении $S = 0.01$ см² получим $L = 22$ мкм.

Обозначим через f_0 частоту, соответствующую точке перехода от прямолинейного ВЧ-участка к емкостной полуокружности. При частоте f_0 переменный ток проходит на всю длину пор, и при $f < f_0$ электрод с порами ведет себя как гладкий электрод с площадью поверхности, равной полной поверхности электрода, включая внутреннюю поверхность пор [26]. Для обработки спектров импеданса с целью изучения кинетики и механизма р.в.в. брали точки при $f < f_0$. Это позволяет использовать эквивалентные схемы, обычно применяемые для гладких электродов.

Вид графиков импеданса $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ -электродов указывает на стадийный характер р.в.в.; для их описания требуется не менее двух временных констант. Регистрация индуктивного импеданса в области низких частот свидетельствует о том, что р.в.в. протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция. Согласно [29] индуктивный импеданс может появиться только при удалении H_{ads} через стадию электрохимической десорбции и не может появиться в случае механизма разряд – рекомбинация. Таким образом, на основании частотных зависимостей составляющих импеданса можно заключить, что в исследованной области потенциалов для описания выделения водорода на силицидах $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ маршрут разряд – рекомбинация может быть отклонен.

Для моделирования р.в.в. на силицидах $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ использованы эквивалентные электрические схемы, представленные на рис. 3. В схеме на рис. 3а: R_s – сопротивление электро-

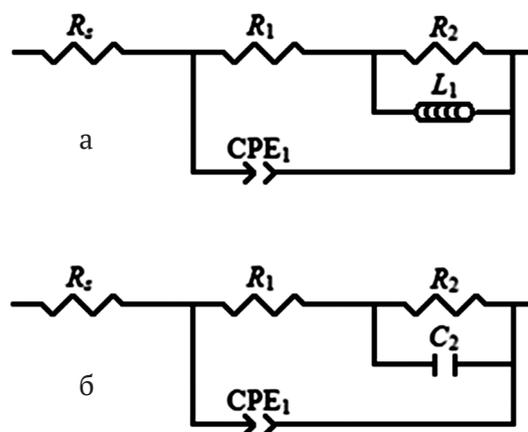


Рис. 3. Эквивалентные электрические схемы для сплавов системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в 1.0 М NaOH в области потенциалов выделения водорода

лита, R_1 имеет смысл поляризационного сопротивления, сопротивление R_2 и индуктивность L_1 описывают адсорбцию атомарного водорода (релаксацию заполнения H_{ads} при наложении переменного сигнала) на поверхности электрода, элемент CPE_1 моделирует двойнослойную емкость на неоднородной поверхности твердого электрода.

Импеданс элемента постоянной фазы равен:

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

В этом соотношении при $p = 1 - \gamma$ элемент постоянной фазы представляет неидеальную емкость; γ – величина, значительно меньше 1 (типично $\gamma < 0.2$) [18].

Эквивалентная схема на рис. 3б является тождественной схеме на рис. 3а (в схеме на рис. 3б: R_1 – сопротивление переноса заряда, а адсорбция атомарного водорода на поверхности электрода моделируется R_2C_2 -цепочкой). Согласно [30] для описания р.в.в. на электродах, которым соответствуют спектры импеданса с индуктивностью в области низких частот, целесообразно использовать эквивалентную схему на рис. 3б с отрицательными R_2 и C_2 . В этом случае в качестве диагностических критериев механизмов р.в.в., основанных на анализе зависимости параметров фарадеевского импеданса от потенциала, используются абсолютные величины $|R_2|$ и $|C_2|$.

Экспериментальные спектры импеданса силицидов при исследованных E удовлетворительно описываются схемой на рис. 3б с отрицательными R_2 и C_2 . Критерий χ^2 , вычисленный в ZView2 (при использовании статистических весов, выраженных через обратную величину модуля импеданса), составляет $(1.1-2.3) \cdot 10^{-4}$; сумма квадратичных отклонений равна $(1.0-2.1) \cdot 10^{-2}$; ошибка определения значений параметров R_s, R_1 и CPE_1 не превышает 1–3 %, параметров R_2 и C_2 – 8–10 %. Значения параметров эквивалентной схемы для MoSi_2 -электрода приведены в табл. 2.

Результаты определения численных значений параметров $X = R_1, |R_2|, |C_2|$ эквивалентной схемы на рис. 3б для $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ -электродов проанализированы в зависимости от потенциала в полулогарифмических координатах. На рис. 4 приведены исправленные на омическое падение потенциала $\lg X, E$ -зависимости для MoSi_2 -электрода, в табл. 3 указаны величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{\text{NaOH}}}$ для $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$. Для всех исследованных силицидов при потенциалах тафелевского участка отмечается линейное снижение величин $\lg R_1, \lg |R_2|$ и слабый рост величины $\lg |C_2|$ с повышением катодной поляризации.

В качестве одного из предполагаемых на основе поляризационных измерений механизмов для р.в.в. на силицидах рассматривался механизм разряд – электрохимическая десорбция с квазиравновесной стадией разряда при выполнении логарифмической изотермы адсорбции для H_{ads} . Однако для этого механизма в соответ-

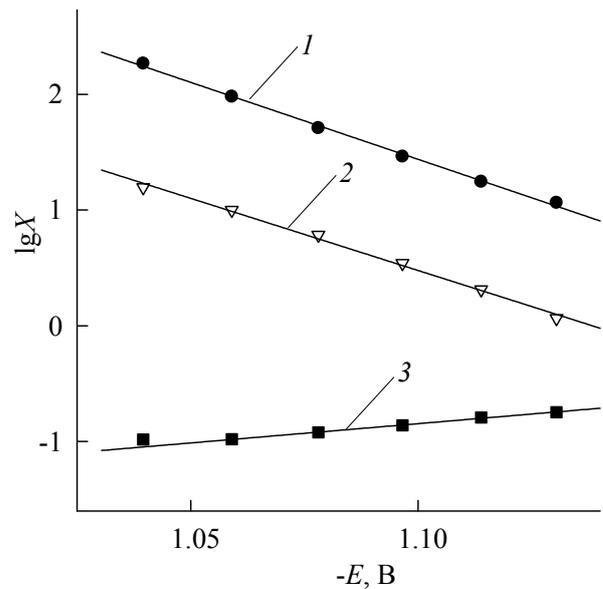


Рис. 4. Зависимости $\lg X$ (X : 1 – R_1 , 2 – $|R_2|$, 3 – $|C_2|$) от потенциала MoSi_2 -электрода в 1.0 М NaOH. Единицы измерения: R_1 и R_2 – в $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$, C_2 – в $\text{Ф} / \text{см}^2$

Таблица 2. Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 3б для MoSi_2 -электрода в 1.0 М NaOH

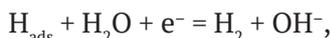
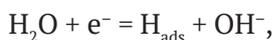
$-E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$-R_2, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$-C_2, \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	$Q_1 \cdot 10^4, \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p_1-1)}$	p_1
1.04	184.9	15.8	0.104	4.69	0.827
1.06	95.8	10.0	0.105	4.82	0.831
1.08	51.2	6.1	0.120	4.89	0.834
1.10	29.0	3.5	0.138	4.89	0.842
1.12	17.6	2.0	0.161	4.74	0.858
1.14	11.6	1.2	0.179	5.19	0.852

ствии с [30] отмечается независимость R_1 и C_2 от потенциала. Экспериментально зарегистрированные для силицидов $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ заметное снижение R_1 и небольшой рост $|C_2|$ с потенциалом (табл. 3) не согласуются с теоретическими для рассматриваемого механизма р.в.в.

Механизм замедленной поверхностной диффузии атомарного водорода при выделении водорода на силицидах $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ можно считать вероятным, так как в исследованных материалах присутствуют разные атомы, и, следовательно, образование адсорбированных атомов водорода при переносе электрона на молекулу воды и электрохимическая десорбция H_{ads} могут происходить на разных участках поверхности (активных центрах) электродов. Использование для моделирования спектров импеданса силицидов эквивалентной схемы, соответствующей данному механизму [31], приводит к высоким ошибкам определения параметров диффузионного импеданса и величин емкости для H_{ads} на активных центрах, к которым происходит поверхностная диффузия. По-видимому, механизм замедленной поверхностной диффузии также может быть отклонен.

Параллельный ход $\lg R_1, E$ - и $\lg |R_2|, E$ -зависимостей и слабое изменение величины $\lg |C_2|$ с понижением потенциала являются характерными для механизма разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и коэффициенты переноса стадий не равны [30]. Измерения импеданса проведены при значениях перенапряжения более 0.18 В, которые являются достаточно высокими для необратимости стадий. Согласно [30] в этом механизме при логарифмической изотерме адсорбции для H_{ads} индуктивность на спектрах импеданса отсутствует, при ленгмюровской изотерме индуктивность может появиться как в случае замедленной стадии разряда, так и в случае замедленной стадии электрохимической десорбции. Таким образом, на основании полученных

зависимостей элементов фарадеевского импеданса $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ -электродов от E можно предположить, что р.в.в. на силицидах в изученном диапазоне потенциалов протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция, то есть описывается последовательностью реакций:



при ленгмюровской изотерме адсорбции для H_{ads} . Дополнительные критерии механизмов р.в.в., основанные на анализе зависимости произведений $iR_1, i|R_2|$ и R_2C_2 от потенциала электрода [32], также свидетельствуют о выполнении данного механизма на силицидах. Для Mo-Si_2 -электрода величины наклонов $(\partial \lg Y / \partial E)_{C_{\text{NaOH}}}$ для $Y = iR_1, i|R_2|, R_2C_2$ составляют $-1.3 \pm 0.2, -1.1 \pm 0.4$ и $9.8 \pm 0.4 \text{ В}^{-1}$ соответственно.

При необратимых стадиях р.в.в. возможны два варианта объяснения полученных результатов: а) лимитирующей стадией является образование H_{ads} при переносе электрона на молекулу H_2O , $\alpha_1 > \alpha_2$; б) лимитирующей стадией является электрохимическая десорбция, $\alpha_1 < \alpha_2$. Здесь α_1 и α_2 – коэффициенты переноса стадий разряда и электрохимической десорбции, соответственно. Молибден и вольфрам относятся к металлам с весьма высокой энергией связи с водородом $E_{\text{M-H}}$ [20]. При этом $E_{\text{W-H}}$ примерно на 12 кДж/моль выше $E_{\text{Mo-H}}$ при адсорбции из газовой фазы, а оценки для водных растворов дают близкие значения $E_{\text{M-H}}$ для этих металлов. В связи с большой прочностью связи металл–водород вероятным механизмом р.в.в. для Mo и W в кислых растворах считается замедленная электрохимическая десорбция (безбарьерная при сравнительно малых η и обычная при более высоких η) [20]. Очевидно, $E_{\text{M-H}}$ на силицидах молибдена и вольфрама несколько отличается от $E_{\text{M-H}}$ для чистых металлов. В то же время было показано, что электрокаталитическая активность сили-

Таблица 3. Величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{C_{\text{NaOH}}}$ ($X = R_1, |R_2|, |C_2|$) и коэффициентов переноса α_1 и α_2 для сплавов системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в 1.0 М NaOH

Электрод	$\left(\frac{\partial \log R_1}{\partial E}\right)_{C_{\text{NaOH}}}, \text{ В}^{-1}$	$\left(\frac{\partial \log R_2 }{\partial E}\right)_{C_{\text{NaOH}}}, \text{ В}^{-1}$	$\left(\frac{\partial \log C_2 }{\partial E}\right)_{C_{\text{NaOH}}}, \text{ В}^{-1}$	α_1	α_2
MoSi_2	13.3 ± 0.2	13.1 ± 0.4	-3.3 ± 0.4	0.59 ± 0.04	0.78 ± 0.02
$\text{Mo}_{0.68}\text{W}_{0.32}\text{Si}_2$	12.9 ± 0.3	12.6 ± 0.3	-3.6 ± 0.2	0.55 ± 0.02	0.76 ± 0.03
$\text{Mo}_{0.41}\text{W}_{0.59}\text{Si}_2$	12.1 ± 0.4	12.3 ± 0.5	-3.8 ± 0.4	0.49 ± 0.04	0.72 ± 0.04
WSi_2	10.5 ± 0.2	10.3 ± 0.3	-4.8 ± 0.3	0.34 ± 0.03	0.62 ± 0.02

цидов коррелирует с активностью соответствующих металлов, и наибольшие плотности тока наблюдаются на силициде платины [3]. Можно предположить, что на силицидах молибдена и вольфрама, как и на Mo и W, энергия адсорбции водорода является высокой. Поэтому из двух вышеприведенных вариантов более вероятным представляется вариант (б) – замедленная электрохимическая десорбция. При этом данная стадия, по-видимому, находится в состоянии переходном от обычной электрохимической десорбции к безбарьерной, что выражается в больших значениях α_2 (табл. 3). Коэффициенты переноса стадий р.в.в. на $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ рассчитаны по соотношениям, приведенным в работе [30]: коэффициент переноса α_2 лимитирующей стадии определен из наклона $\lg R_p, E$ -зависимости, а разность ($\alpha_2 - \alpha_1$) – из наклона $\lg |C_2|, E$ -зависимости.

4. Заключение

На основе поляризационных и импедансных измерений показано, что реакция выделения водорода на сплавах системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в щелочном электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция с замедленной стадией электрохимической десорбции, в котором обе стадии необратимы и имеют неравные коэффициенты переноса; для адсорбированного атомарного водорода выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Обнаружено, что сплавы системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в щелочном электролите характеризуются невысоким перенапряжением выделения водорода и, таким образом, представляют перспективные электродные материалы для электролитического получения водорода.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Shamsul Huq A. K. M., Rosenberg A. J. J. Electrochemical behavior of nickel compounds: I. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSb, NiS, NiTe₂, and their constituent elements. *Journal of The Electrochemical Society*. 1964;111(3): 270–278. <https://doi.org/10.1149/1.2426107>
2. Tilak B. V., Ramamurthy A. C., Conway B. E. High performance electrode materials for the hydrogen evolution reaction from alkaline media. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Chemical Sciences volume*. 1986;97(3–4): 359–393. <https://doi.org/10.1007/BF02849200>
3. Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., Schröder U. Comparative study of IVB–VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;126: 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.023>
4. Meyer S., Nikiforov A. V., Petrushina I. M., Kohler K., Christensen E., Jensen J. O., Bjerrum N. J. Transition metal carbides (WC, Mo₂C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(7): 2905–2911. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.076>
5. Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(1): 256–274. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.109>
6. Sapountzi F. M., Gracia J. M., Weststrate C. J., Fredriksson H. O. A., Niemantsverdriet J. W. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017;58: 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.09.001>
7. Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(16): 11053–11077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.125>
8. Kichigin V. I., Shein A. B. An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi₂Ge₂ and LaNi₂Ge₂ electrodes in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018;830–831: 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.029>
9. Theerthagiri J., Lee S. J., Murthy A. P., Madhavan J., Choi M. Y. Fundamental aspects and recent advances in transition metal nitrides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2020;24(1): 100805–100827. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100805>
10. Vijh A. K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1990;15(11): 789–794. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(90\)90014-P](https://doi.org/10.1016/0360-3199(90)90014-P)
11. Vijh A. K., Belanger G., Jacques R. Electrolysis of water on silicides of some transition metals in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1992;15(7): 479–483. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90146-N](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90146-N)

12. Kichigin V. I., Shein A. B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2015;164: 260–266. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.198>
13. Пантелеева В. В., Вотинов И. С., Полковников И. С., Шеин А. Б. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде марганца в сернокислом электролите. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(3): 432–440. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1153>
14. Кузьминых М. М., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Катодное выделение водорода на дисилициде железа. I. Щелочная среда. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2019;62(1): 38–45. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5745>
15. Гурин В. Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных металлов и перспективы их развития. *Успехи химии*. 1972;41(4): 616–647. <https://doi.org/10.1070/RC1972v041n04ABEH002059>
16. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. *Доклады Академии наук СССР*. 1972;204(2): 366–369. Режим доступа: http://www.ism.ac.ru/handbook/1st_art.htm
17. Gorshkov V. A., Yukhvid V. I., Miloserdov P. A., Sachkova N. V. Autowave synthesis of cast Mo-W-Si silicides. *Inorganic Materials*. 2011;47(4): 375–378. <https://doi.org/10.1134/S002016851104011X>
18. Orazem M. E., Tribollet V. *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley and Sons, Hoboken; 2008. 533 p.
19. Conway B. E., Bai L., Sattar M. A. Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: applications to the H_2 and O_2 evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1987;12(9): 607–621. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(87\)90002-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(87)90002-4)
20. Krishtalik L. I. Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena: Part III. Effect of the adsorption energy of hydrogen on overvoltage and the mechanism of the cathodic process. In: P. Delahay (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Vol. 7. Intersci. Publ., New York; 1970. pp. 283–340.
21. Fleischmann M., Grenness M. Electrocrystallization of Ruthenium and Electrocatalysis of Hydrogen Evolution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1972;68: 3205–3215. <https://doi.org/10.1039/F19726802305>
22. Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б. Кинетика катодного выделения водорода на переходных металлах. I. Теоретический анализ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010;12(3): 288–300. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15574174>
23. Thomas J. G. N. Kinetics of electrolytic hydrogen evolution and the adsorption of hydrogen by metals. *Transactions Faraday Society*. 1961;57(9): 1603–1611. <https://doi.org/10.1039/TF9615701603>
24. Фрумкин А. Н. *Избранные труды: Перенапряжение водорода*. М.: Наука; 1988. 240 с.
25. Keiser H., Beccu K. D., Gutjahr M. A. Abschätzung der Porenstruktur porösen Elektroden aus Impedanzmessung. *Electrochimica Acta*. 1976;21(8): 539–543. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(76\)85147-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(76)85147-X)
26. Lasia A. Modeling of impedance of porous electrode. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. No. 43. Ed. by M. Schlesinger. Springer, New York, 2009. pp. 67–137.
27. Candy J.-P., Fouilloux P., Keddou M., Takenouti H. The characterization of porous electrodes by impedance measurements. *Electrochimica Acta*. 1981;26(8): 1029–1034. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85072-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85072-4)
28. Сухотин А. М. *Справочник по электрохимии*. Ленинград: Химия; 1981. 488 с.
29. Новосельский И. М., Гудина Н. Н. Расчет механизма и кинетики выделения водорода по данным импедансных измерений. *Электрохимия*. 1969;5(6): 670–676.
30. Kichigin V. I., Shein A. B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2014;138: 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.114>
31. Кичигин В. И., Шеин А. Б. Кинетика катодного выделения водорода на CeCu_2Ge_2 -электроде в щелочном растворе. Влияние поверхностной и объемной диффузии атомарного водорода. *Вестник Пермского университета. Сер. Химия*. 2016;23(3): 6–19. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27128572>
32. Кичигин В. И., Шеин А. Б. Дополнительные критерии механизма реакции выделения водорода в методе импедансной спектроскопии. *Вестник Пермского университета. Сер. Химия*. 2018;8(3): 316–324. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2018-3-316-324>

Информация об авторах

Пантелеева Виктория Вячеславовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1506-6665>
vikpant@mail.ru

Симонов Григорий Антонович, студент кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9948-6797>
grisha.simonov@yandex.ru

Шеин Анатолий Борисович, д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

нальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>
ashein@psu.ru

Милосердов Павел Александрович, к. т. н., с. н. с. лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержана РАН (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2587-0067>
yu_group@ism.ac.ru

Горшков Владимир Алексеевич, д. т. н., в. н. с. лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержана РАН (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8845-4717>
gorsh@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 20.10.2021; одобрена после рецензирования 18.02.2022; принята к публикации 15.04.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9267>**Исследования био- наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps методами ПЭМ и РФЭС**

Е. В. Паринава¹ ✉, С. С. Антипов^{1,2}, Е. А. Беликов¹, О. А. Чувенкова¹, Ю. С. Какулия¹,
Д. А. Коюда¹, С. Ю. Требунских¹, М. С. Скоробогатов¹, Р. Г. Чумаков³, А. М. Лебедев³,
А. А. Синельников¹, В. Г. Артюхов¹, О. В. Овчинников¹, М. С. Смирнов¹, С. Ю. Турищев¹

¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²Институт биофизики клетки РАН
ул. Институтская, 3, Пущино 142290, Российская Федерация

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Академика Курчатова пл., 1, Москва 123182, Российская Федерация

Аннотация

Работа посвящена исследованиям биогибридного наноматериала, сформированного на основе белковых молекул рекомбинантного ферритина Dps бактериального происхождения.

Для получения рекомбинантного белка в качестве продуцентов использовались клетки *Escherichia coli*, а очистку осуществляли хроматографически. Источником атомов железа для формирования биогибридного наноматериала служила соль Мора. Возможность формирования гибридных частиц, форма и размер их неорганических ядер изучались экспериментально методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Состав и специфика физико-химического состояния неорганических ядер гибридных частиц изучались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, включая применение фокусированного ионного травления.

Показано, что с использованием выбранного способа формирования наноматериала внутренние полости белковых молекул депонировали неорганические наночастицы. Размеры этих наночастиц, формирующихся в полых молекулах белка, составили в среднем 2 нм. Установлен сложный композитный состав частиц, преимущественно включающий оксиды системы железо-кислород, а также возможны включения металлического железа.

Полученные результаты показывают возможность плавного, через состав, управления свойствами биогибридного наноматериала. Это делает его крайне привлекательным для реализации задач современных технологий таких, как спинтроника или адресная доставка функциональных наночастиц.

Ключевые слова: наноструктуры, биомолекулы, гибридные материалы, развитая поверхность, рекомбинантный белок ферритин-подобный Dps, просвечивающая электронная микроскопия, совмещение, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП-189.2021.1 для молодых ученых. Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351 в части методологии измерений рентгеновских фотоэлектронных спектров.

✉ Паринава Елена Владимировна, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

© Паринава Е. В., Антипов С. С., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Коюда Д. А., Требунских С. Ю., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Синельников А. А., Артюхов В. Г., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Турищев С. Ю., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Паринава Е. В., Антипов С. С., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Коюда Д. А., Требунских С. Ю., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Синельников А. А., Артюхов В. Г., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Турищев С. Ю. Исследования био- наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps методами ПЭМ и РФЭС. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 265–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9267>

For citation: Parinova E. V., Antipov S. S., Belikov E. A., Chuvenkova O. A., Kakuliia I. S., Koyuda D. A., Trebunskikh S. Yu., Skorobogatov M. S., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Sinelnikov A. A., Artyukhov V. G., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Turishchev S. Yu. TEM and XPS studies of bio-nanohybrid material based on bacterial ferritin-like protein Dps. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 265–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9267>

1. Введение

Синтез и исследования новых функциональных материалов является крайне востребованной задачей в науке, технике и технологиях. Большой научный и практический интерес привлекают природоподобные технологии формирования функциональных наноматериалов. Это обусловлено такими перспективными особенностями, как высокая эффективность и воспроизводимость в совокупности с незначительными экономическими затратами при внедрении в производство этих технологий, основанных на биосинтезе, по сравнению с физическими или химическими методами синтеза наноматериалов [1–2]. Удачным примером такой природоподобной технологии формирования функциональных наноматериалов может служить синтез неорганических наночастиц внутри природной белковой молекулы. Ферритины – это сложные природные комплексные структуры, состоящие из белковой оболочки и неорганического (металл-оксидного) ядра, размером порядка десяти нм [3–4].

Ферритин-подобный белок Dps (DNA-binding Protein from Starved cells – ДНК-связывающий белок голодающих клеток) обладает уникальным набором свойств, среди которых сродство к железу, малые размеры и способность образовывать прочные комплексы с ДНК [5–7]. Состав и структура ядра Dps находится в строгой зависимости от способа его выделения и очистки, условий хранения, а также способов дальнейшей модификации и использования [8–9]. Ранее нами была показана возможность формирования двумерных структур молекулами ферритина Dps [10], однако ясного представления об особенностях строения неорганического ядра Dps пока нет. В настоящей работе была использована комбинация методов просвечивающей электронной микроскопии – ПЭМ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС, дающая информацию о составе, морфологии и физико-химическом состоянии изучаемого объекта.

Таким образом, актуальным является исследование образования гибридных наноструктур с неорганическим наночастицами – ядрами белковых молекул ферритина Dps. Настоящая работа посвящена изучению неорганических ядер в структуре гибридного материала на основе ферритина Dps, включая анализ их размеров и состава в условиях равновесного и стимулированного дополнительным введением ионов железа формирования наночастиц.

2. Экспериментальная часть

Рекомбинантный белок Dps получался с использованием клеток *Escherichia coli* BL21*(DE3) в качестве продуцентов. Клетки *E. coli* были трансформированы плазмидой pGEM_dps. В работе [11] приведены подробные сведения о получении рекомбинантного белка, очищенного от неорганических компонентов с помощью ступенчатого гидролиза и диализа, его последующем выделении и очистке. Раствор белка имел концентрацию 1.2 мг/мл в буфере, содержащем 10 mM NaCl, 50 mM tris-HCl (pH 7.0) и 0.1 mM EDTA. В качестве источника железа использовали свежеприготовленный раствор соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которую добавляли в раствор белка до достижения концентрации ионов железа 0.25 mM и инкубировали его в течение 15 минут, после чего добавляли такую же порцию соли Мора и повторяли инкубацию, полученный образец использовали в исследованиях.

Размеры белковых молекул контролировались методом динамического светорассеяния согласно методике, описанной в работе [12]. Для экспериментов методом ПЭМ использовались подготовленные тонкие углеродные реплики толщиной ~ 15 нм, на которые помещалась молекулярная культура путем погружения в раствор и последующего вакуумирования в камере загрузки микроскопа Zeiss LIBRA 120. Для оценки количества и размеров наночастиц использовался программный пакет Image J.

Для экспериментов методом РФЭС молекулы белка осаждались на поверхность сформиро-

ванных и предварительно очищенных подложек кремния наслаиванием 10 мкл раствора. После чего полученная структура высушивалась в лабораторных условиях, промывалась деионизированной водой (вытягиванием) с целью удаления остаточных солей и вновь высушивалась при тех же условиях.

Исследования методом РФЭС производились на модуле ЭСХА сверхвысоковакуумной экспериментальной станции НАНОФЭС синхротрона «Курчатов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва), оснащенном анализатором энергий электронов SPECS Phoibos 150 [13]. Использовалось монохроматизированное AlK α излучение рентгеновской трубки (1486.61 эВ), глубина информативного слоя составила ~ 2–3 нм [14]. Были зарегистрированы обзорные спектры в диапазоне энергий связи 0–800 эВ и данные Fe 2*p* состояний, для интерпретации которых использовались измерения эталонных структур: металлической фольги железа, покрытой естественным оксидом, а также коммерчески доступных порошков соединений Fe₂O₃, Fe₃O₄ и FeO(OH) производства AlfaAesar. Использовался стандартный подход к нормализации и калибровке данных, основанный на независимой регистрации сигнала чистой золотой фольги (Au 4*f*). Для регистрации спектральных данных эталонных соединений железа использовалась калибровка по C 1*s* линии углеводородных загрязнений [14]. Для сопоставления и анализа основных особенностей Fe 2*p* РФЭС спектров использовались известные базы данных, из которых были выбраны актуальные и наиболее точные (монохроматические) спектры [14–16]. Использовался сфокусированный источник травления поверхности ионами аргона при ускоряющем напряжении 1 кВ с длительностью травления 30 минут. Площадь участка травления выбиралась с превышением области поверхности, от которой регистрировались данные РФЭС.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены данные ПЭМ высокого разрешения для био- наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps и оценка распределения средних размеров неорганических наночастиц, составляющих «ядро» молекул и их количества.

Полученные методом динамического светорассеяния данные о распределении размеров молекул совпадают с результатами [12], что гово-

рит об успешном синтезе молекулярной культуры. Данные ПЭМ подтверждают факт депонирования неорганических наночастиц во внутренних полостях молекул в результате введения в культуральный раствор белка соли Мора. Неорганические частицы имеют практически идентичную форму, агломерации не наблюдается, вероятнее всего из-за наличия белковых стенок отдельных молекул, которые препятствуют их слипанию. При этом средний размер частиц составил около 2 нм, что почти в два раза меньше данных [11]. Такой эффект может наблюдаться по нескольким причинам: из-за недостатка количества ионов железа в растворе для полного

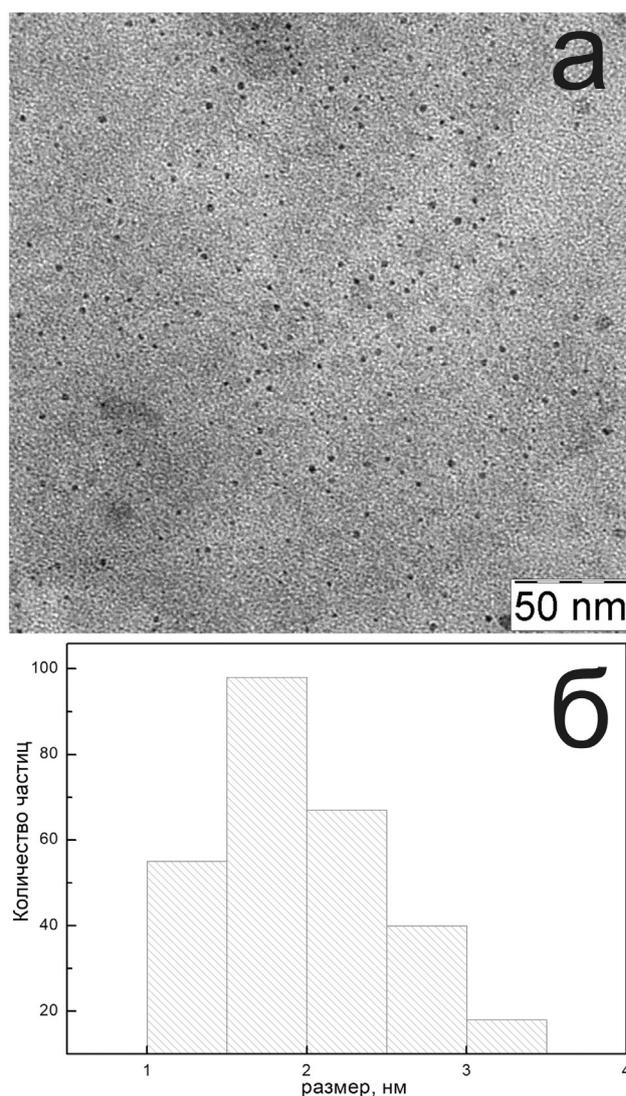


Рис. 1. Данные ПЭМ био- наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps (а). Оценка распределения средних размеров неорганических наночастиц и их количества (б)

заполнения молекул, недостаточного времени инкубации, использования ступенчатого насыщения молекул белка. По результатам оценки количество частиц в поле зрения составило ~ 280.

На рис. 2 приведены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры исходной поверхности подготовленного образца и после получасового травления ионами аргона при ускоряющем напряжении 1 кВ. Отметим, что данное значение относилось к самому «мягкому» воздействию на поверхность, с оценкой удаления 1.5 А в минуту, полученной для подложки кремния.

Согласно данным обзорных фотоэлектронных спектров исходного образца, основной линией является углерод, то есть гибридный материал. Присутствие заметных по интенсивности линий 1s кислорода и азота подтверждает достаточное наличие пробы. Относительно малое количество гибридного материала позволяет надежно регистрировать сигнал от подложки кремния. Также заметны следы соли буферного раствора (линии натрия и хлора). Однако их интенсивность заметно мала, что говорит о достаточной степени промывки пробы после наслаивания.

Наличие соли в слоях поверхности и органического материала пробы в целом не привело к искажениям в положениях линий наблюдаемых основных уровней, связанных с зарядкой поверхности пробы. Наконец, для исходного образца факт наблюдения на обзорном спектре сигнала от депонированных наночастиц железа неочевиден. Тем не менее для регистрации данных 2p основного уровня с высоким разрешением железа нами было выполнено длительное накопление регистрируемого сигнала, о чем будет сказано ниже.

Ситуация незначительно меняется после получасовой обработки (травления) поверхности ионами аргона. После длительного травления положение и относительная интенсивность линии углерода практически не изменились, что свидетельствует о достаточном количестве оставшейся после удаления пробы биогибридного образца. Несколько интенсивнее стали наблюдаться линии подложки кремния (примерно 100 эВ и 150 эВ), подтверждая факт воздействия ионного пучка и частичное удаление стравливаемого образца. При этом наблюдается линия аргона,

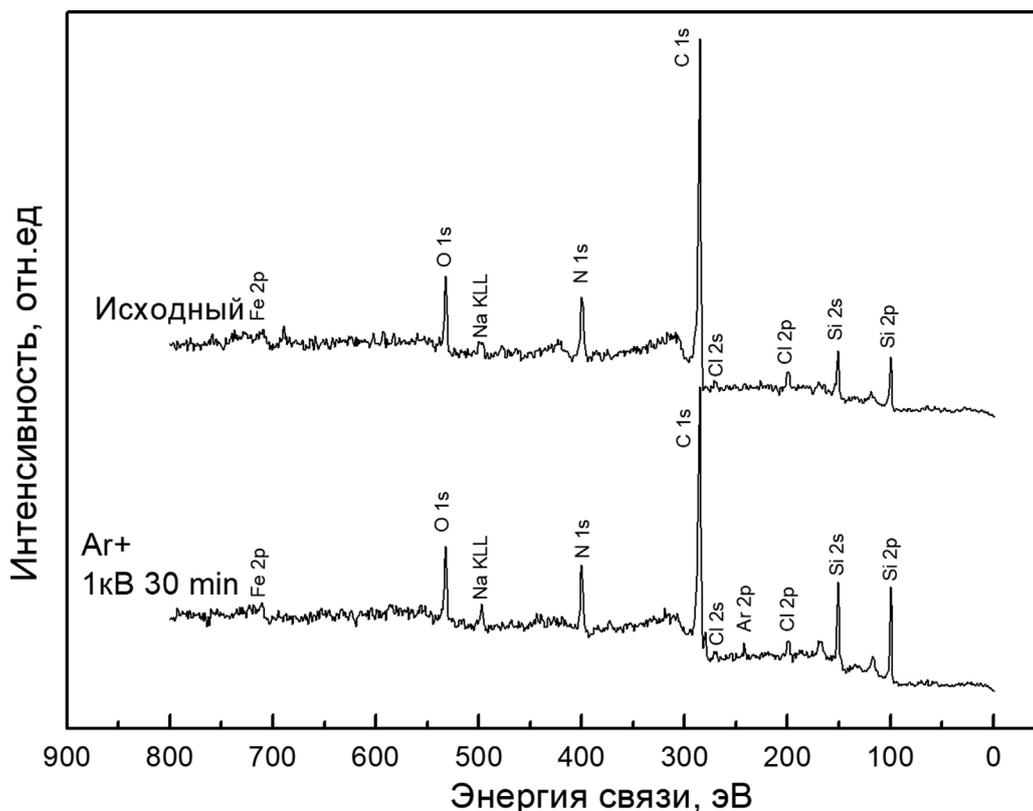


Рис. 2. Обзорные РФЭС спектры образца подготовленной пробы био- наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps: исходное состояние поверхности (исходный) и после получасового травления ионным пучком (Ar+ 1 кВ 30 мин). Подписаны элементы, составляющие изученную поверхность пробы

что подтверждает предположение о насыщении био-покрытия подложек ионами при обработке и характерно для такого класса материалов.

Факт отсутствия на обзорных спектрах (рис. 2) линий основного уровня серы ($S\ 2p$ и $S\ 2s$ состояния при ~ 163 и ~ 228 эВ соответственно) позволяет сделать заключение об отсутствии остаточных следов соли Мора. Таким образом, источник атомов железа был полностью израсходован на депонирование молекулярной культуры. Влияние промывки может быть исключено, так как после ионного травления (в глубинной части био-покрытия) сигнала от атомов серы не наблюдалось.

Наконец, в районе энергии связи атомов железа (около 710 эВ) наблюдается особенность малой интенсивности. Этот факт подтвердил необходимость увеличенного времени накопления для получения сигнала от атомов железа, который был использован нами для исходного образца.

На рис. 3 приведены данные $Fe\ 2p$ рентгеновских фотоэлектронных спектров от подготовленной и обработанной пробы совместно с данными эталонных образцов, зарегистрированными в тех же методических условиях (только со значительно меньшим, не более 20, количеством накоплений). Значения энергии связи для эталонных структур находятся в полном согласии с известными литературными данными [14–16]. Самая существенная неопределенность наблюдается в этих данных для нестабильного при нормальных условиях оксида FeO , для которого на рис. 3 приведен интервал значений энергии связи $Fe\ 2p$ уровня согласно данным использованных источников [14–16]. Таким образом, мы подчеркнули тот интервал энергий связи, в котором возможно наблюдение этого соединения в составе поверхности экспериментального образца. Ранее [12] нами были получены данные синхротронным методом XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения), которые показали ожидаемую сложную структуру и состав неорганических наночастиц био-наногибридного материала.

По этой причине и из-за близости энергий связи наблюдаемых компонент при общем высоком количестве времени накопления сигнала (несколько часов) нами была проведена качественная оценка состава изученной поверхности подготовленной пробы. Для этого была рассмотрена тонкая структура спектров $Fe\ 2p$ (рис. 3) и энергетическое положение ее особенностей.

Анализ данных тонкой структуры $Fe\ 2p$ РФЭС спектров эталонных образцов при сопоставлении с данными гибридного био-материала позволил провести качественную оценку состава ядер неорганических наночастиц. Положение основного максимума $Fe\ 2p$ РФЭС спектров изученной пробы практически неизменно после ионного травления. Таким образом, нами получен сигнал от неорганических наночастиц системы железо-кислород, в том числе и от «объемной» части пробы (после ионного травления). Этот сигнал менее зашумлен. По наше-

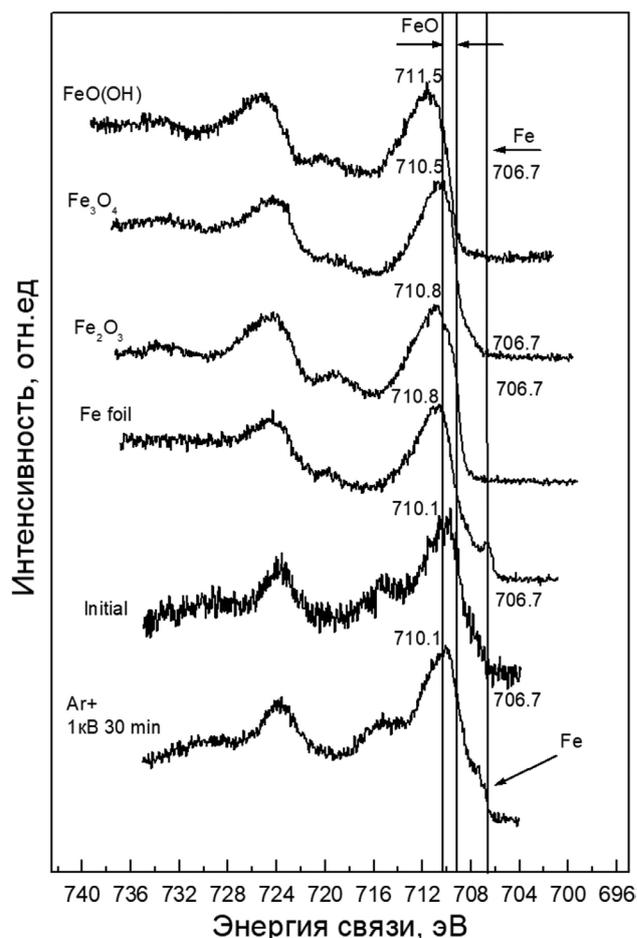


Рис. 3. $Fe\ 2p$ РФЭС спектры высокого разрешения образца подготовленной пробы био-наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps: исходное состояние поверхности (исходный) и после получасового травления ионным пучком (Ar^+ 1 кВ 30 мин). Приведены данные эталонных структур: металлической фольги железа, покрытой естественным оксидом ($Fe\ foil$), а также порошков Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и $FeO(OH)$. Подписаны положения основных максимумов наблюдаемых спектральных кривых. Указан диапазон энергий связи для FeO и линия металлического железа

му мнению, это связано с существенно различными скоростями ионного травления био-окружения и самих неорганических наночастиц. То есть увеличение времени травления приводит к росту количества частиц, доступных для зондирования методом РФЭС. Наиболее интересным является наблюдение особенности при энергиях связи ~ 706.7 эВ, соответствующих металлическому железу (рис. 3). У такого наблюдения возможны две причины. Во-первых, в «объемной» части наночастиц могут присутствовать несвязанные с кислородом атомы железа. Однако слабый сигнал исходного спектра при энергиях связи ~ 706.7 эВ не позволяет подтвердить или опровергнуть это утверждение. Во-вторых, частичное восстановление железа может происходить в результате длительного воздействия ионов аргона. Стабильность данных обзорных спектров (см. рис. 2) не подтверждает такого предположения. Мы планируем дополнительно исследовать этот вопрос в дальнейших экспериментах, при этом эффективно будем применять ступенчатый набор общего режима травления.

Из всех проанализированных нами значений энергий связи [14–16] для эталонных объектов самые близкие значения положения основного максимума образца гибридного био- материала относятся к Fe_3O_4 , подтверждая выводы, сделанные ранее [12]. В то же время наблюдаемый сигнал в области энергий связи ~ 709 – 710 эВ свидетельствует о возможном нахождении в составе наночастиц FeO , что также находится в согласии с [12]. Тем не менее, поскольку РФЭС обладает большей (по сравнению с XANES) чувствительностью к поверхности, то наблюдение достаточно широкого основного максимума исходной экспериментальной пробы и после ионного травления не исключает нахождения в составе наночастиц Fe_2O_3 и $\text{FeO}(\text{OH})$. Это говорит о сложном, композитном составе неорганических частиц системы железо-кислород в составе био- наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps. Изученная проба была воспроизведена серией контрольных образцов, все данные были получены в одно время и в идентичных условиях, включая около трех недель нахождения в лабораторных условиях перед РФЭС измерениями. При этом сигнал, отличный от ожидаемого оксида Fe_2O_3 (самых верхних слоев поверхности, в пределах глубины зондирования метода), надежно детектируется, что хорошо согласуется с синхротронными данными [12] и подтверждает

сложный, композитный состав неорганических наночастиц гибридного материала.

Приведенные выше результаты совокупности данных высокоразрешающих методов ПЭМ и РФЭС позволяют, наконец, утверждать, что путем вариации времени инкубации проб и концентрации солей – источников железа возможно управлять размером и составом неорганических наночастиц изученного био- наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps.

4. Выводы

Впервые проведено совместное исследование био- наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps методами ПЭМ и РФЭС. В молекулярной культуре показана возможность формирования малых неорганических частиц идентичной формы и средним размером около 2 нм. Агломерации не наблюдаются. Полученные результаты демонстрируют сложный композитный состав неорганических частиц, включающий оксиды Fe^{2+} и Fe^{3+} системы железо-кислород, преимущественно близкие к Fe_3O_4 . Установлены включения металлического железа. Таким образом, представляется возможность регулировки свойств наноматериала путем вариации состава и режимов формирования. Это делает перспективным использование био- наногибридных структур на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps для адресной доставки наночастиц, а также в современных технологиях при функционализации поверхностей, например, в спинтронике.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Hikono T., Uraoka Y., Fuyuki T and Yamashita I. Novel method for making nanodot arrays using a cage-like protein. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003;42: L398. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.L398>
2. Cai Y., Deng T., Pan Y., Zink J. I. Use of ferritin capped mesoporous silica nanoparticles for redox and pH triggered drug release *in vitro* and *in vivo*. *Advanced*

functional materials. 2020;30(39): 2002043. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002043>

3. Harrison P. M., Arosio P. The ferritins, molecular properties, iron storage and cellular regulation. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1996;1275(3): 161–203. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(96\)00022-9](https://doi.org/10.1016/0005-2728(96)00022-9)

4. Kim J. W., Choi S., Lillehei P. T. Electrochemically controlled reconstitution of immobilized ferritins for bioelectronics applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006;601(1): 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.10.018>

5. Almiron M., Link A. J., Furlong D., Kolter R. A novel DNA-binding protein with regulatory and protective roles in starved *Escherichia coli*. *Genes & Development*. 1992;6: 2646–2654. <https://doi.org/10.1101/gad.6.12b.2646>

6. Ilari A., Ceci P., Ferrari D., Rossi G. L., Chiancone E. Iron incorporation into *Escherichia coli* Dps gives rise to a ferritin-like microcrystalline core. *The Journal of Biological Chemistry*. 2002;277(40): 37619–37623. <https://doi.org/10.1074/jbc.M206186200>

7. Dubrovin E. V., Dadinova L. A., Petoukhov M. V., Soshinskaya E. Yu., Mozhaev A. A., Klinov D. V., Schaffer T. E., Shtykova E. V., Batishchev O. V. Spatial organization of Dps and DNA–Dps complexes. *Journal of Molecular Biology*. 2021;433(10): 166930. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2021.166930>

8. Zhang Y., Fu J., Chee S. Y., Ang E. X., Orner B. P. Rational disruption of the oligomerization of the mini-ferritin *E. coli* DPS through protein–protein interface mutation. *Protein Science*. 2011;20(11): 1907–1917. <https://doi.org/10.1002/pro.731>

9. Бессонова Т. А., Шумейко С. А., Пуртов Ю. А., Антипов С. С., Преображенская Е. В., Тутукина М. Н., Озолина О. Н. Гексуронаты влияют на олигомерную форму структурного белка бактериального нуклеоида Dps и его способность связываться с линейными фрагментами ДНК. *Биофизика*. 2016;61(6): 1059–1067. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27808428>

10. Antipov S. S., Praslova N. V., Usoltseva D. S., Belikov E. A., Chuvenkova O. A., Artyukhov V. G., Turishchev S. Y., Preobrazhenskaya E. V., Ozoline O. N., Pichkur E. B., Presnyakov M. Y. High resolution cryogenic transmission electron microscopy study of *Escherichia coli* Dps protein: first direct observation in quasinative state. *Results in Physics*. 2018;11: 926–928. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.10.059>

11. Antipov S., Turishchev S., Purtov Yu., Shvyreva U., Sinelnikov A., Semov Yu., Preobrazhenskaya E., Berezhnoy A., Shusharina N., Novalokina N., Vakhitel V., Artyukhov V., Ozoline O. The oligomeric form of the *Escherichia coli* Dps 3 protein depends on the availability of iron ions. *Molecules*. 2017;22(11): 1904. <https://doi.org/10.3390/molecules22111904>

12. Turishchev S. Yu., Antipov S. S., Novolokina N. V., Chuvenkova O. A., Melekhov V. V., Ovsyannikov R., Senkovskii B. V., Timchenko A. A., Ozoline O. N., Domashevskaya E. P. A soft X-ray synchrotron study of the charge state of iron ions in the ferrihydrite core of the ferritin Dps protein in *Escherichia coli*. *Biophysics*. 2016;61(5): 705–710. <https://doi.org/10.1134/S0006350916050286>

13. Lebedev A. M., Menshikov K. A., Nazin V. G., Stankevich V. G., Tsetlin M. B., Chumakov R. G.. NanoPES photoelectron beamline of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2021;15(5): 1039–1044. <https://doi.org/10.1134/s1027451021050335>

14. Moulder J. F. et al *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Chastain J. (ed). Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics; 1992.

15. *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. Vol. 1: The Elements and Native Oxide*. XPS International, Inc.; 1999.

16. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. Режим доступа: <https://srdata.nist.gov/xps/>

Информация об авторах

Парина Елена Владимировна, к. ф.-м. н., н. с. совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>
parinova@phys.vsu.ru

Антипов Сергей Сергеевич, д. б. н., доцент кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3244-1428>
ss.antipov@gmail.com

Беликов Евгений Александрович, инженер совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8336-2231>
belikov@phys.vsu.ru

Чуvenkova Ольга Александровна, к. ф.-м. н., н. с. совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5701-6909>
chuvenkova@phys.vsu.ru

Какулия Юлия Сергеевна, ведущий инженер кафедры общей физики, Воронежский государст-

венный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0953-9024>
kakuliia@phys.vsu.ru

Кюда Дмитрий Анатольевич, м. н. с. совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5635-0788>
koyuda@phys.vsu.ru

Требунских Сергей Юрьевич, к. ф.-м. н., н. с. совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2481-2797>
tsu@phys.vsu.ru

Скоробогатов Матвей Сергеевич, студент кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9051-8174>
mataska7111@gmail.com

Чумаков Ратибор Григорьевич, к. ф.-м. н., с. н. с. НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3737-5012>
ratibor.chumakov@gmail.com

Лебедев Алексей Михайлович, к. ф.-м. н., с. н. с. НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9998-8941>
lebedev.alex.m@gmail.com

Синельников Александр Алексеевич, к. ф.-м. н., директор центра коллективного пользования, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0549-4615>
tsu@phys.vsu.ru

Артюхов Валерий Григорьевич, д. б. н., профессор, заведующий кафедрой биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5872-8382>

Овчинников Олег Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>
ovchinnikov_o_v@rambler.ru

Смирнов Михаил Сергеевич, д. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>
smirnov_m_s@mail.ru

Турицев Сергей Юрьевич, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>
tsu@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 22.03.2022; одобрена после рецензирования 15.04.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.123.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9268>**Фазовые равновесия жидкость–пар трёхкомпонентных систем, образованных *n*-пропанолом, *n*-бутанолом и *n*-алкилэтаноатами РФЭС**Ю. К. Сунцов¹ ✉, Г. Ю. Харченко², Н. С. Сунцова¹¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²Воронежский государственный педагогический университет,
Воронеж, ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация**Аннотация**

При производстве *n*-спиртов и сложных эфиров этановой кислоты необходимо решать задачи по ректификации растворов многокомпонентных систем. Основные достижения в методах расчёта фазовых равновесий многокомпонентных систем связаны с появлением уравнений локального состава. Равновесие в многокомпонентных системах предсказывается по данным о бинарных составляющих эти системы. Наиболее распространёнными моделями локального состава являются уравнения Вильсона и NRTL. Ранее были изучены равновесия жидкость–пар бинарных систем, образованных алифатическими спиртами и сложными эфирами органических кислот. Равновесие жидкость – пар изученных бинарных систем описаны уравнениями Вильсона и NRTL.

Эбулиометрическим методом при различных давлениях были измерены температуры кипения (давления насыщенного пара) растворов трёхкомпонентных систем, образованных *n*-пропанолом, *n*-бутанолом с *n*-пропилэтаноатом и *n*-бутилэтаноатом. Коэффициенты активности компонентов растворов трёхкомпонентных систем были рассчитаны с использованием уравнений Вильсона и NRTL. Значения параметров в уравнениях Вильсона и NRTL для бинарных систем рассчитывались методами нелинейной регрессии. Результаты расчетов проверены экспериментально.

Установлено, что значения коэффициента активности *n*-пропанола и *n*-бутанола возрастают с уменьшением его концентрации в растворах систем. Аналогичные изменения значений коэффициентов активности компонентов в растворах систем наблюдаются для молекул *n*-пропилэтаноата и *n*-бутилэтаноата. В случае растворов системы *n*-бутанол – *n*-пропилэтаноат – *n*-бутилэтаноат преобладают значения коэффициента активности *n*-пропилэтаноата. При увеличении молярной массы (размеров молекул) *n*-спирта значения его коэффициента активности в растворах систем уменьшаются. Модель Вильсона более точно описывает парожидкостное равновесие растворов изученных трёхкомпонентных систем. Полученные данные необходимы для технологических расчётов и могут быть использованы для дальнейшего совершенствования методов расчета равновесия жидкость–пар многокомпонентных систем.

Ключевые слова: фазовые равновесия жидкость–пар трёхкомпонентных систем, уравнения Вильсона и NRTL

Для цитирования: Сунцов Ю. К., Харченко Г. Ю., Сунцова Н. С. Фазовые равновесия жидкость–пар трёхкомпонентных систем, образованных *n*-пропанолом, *n*-бутанолом и *n*-алкилэтаноатами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 273–278. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9268>

For citation: Yu. K. Suntsov, G. Yu. Kharchenko, N. S. Suntsova Liquid-vapour phase equilibria of three-component systems formed by *n*-propanol, *n*-butanol, and *n*-alkylethanoates. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 273–278. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9268>

✉ Сунцов Юрий Константинович, e-mail: jsyntsov@mail.ru

© Сунцов Ю. К., Харченко Г. Ю., Сунцова Н. С., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Данные о фазовых равновесиях жидкость – пар необходимы для расчетов показателей, определяющих направление и скорость протекания технологических процессов [1]. Растворы трёхкомпонентных систем *n*-пропанол – *n*-пропилэтанолат – *n*-бутилэтанолат и *n*-бутанол-*n*-пропилэтанолат-*n*-бутилэтанолат часто встречаются в производствах *n*-спиртов и сложных эфиров этановой кислоты [2]. Исследования о фазовых равновесиях этих систем носят фрагментарный характер так как проводились сугубо в технологических целях [3]. С увеличением числа компонентов резко возрастает объём и сложность исследований равновесия жидкость-пар. Это обстоятельство стимулировало разработку методов расчёта фазовых равновесий в многокомпонентных системах по данным о бинарных системах. Основные достижения в методах расчёта фазовых равновесий связаны с появлением уравнений локального состава. Эти уравнения опираются на молекулярные модели растворов, что обеспечивает им преимущества перед полиномиальными уравнениями Маргулеса, Редлиха-Кистера, Ван-Лаара, Вооля. Преимущества моделей локального состава наиболее отчётливо проявляются в случае предсказания свойств многокомпонентных систем по данным об их бинарных составляющих. Наибольшее применение для расчёта парожидкостного равновесия многокомпонентных систем получили уравнения Вильсона (1) и NRTL (2), (Non Random Two Liquid equation) [1]:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^n \left[x_k \lambda_{ki} / \sum_{j=1}^n x_j \lambda_{kj} \right], \quad (1)$$

где λ_{ij} и др. – параметры парных взаимодействий.

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j / \sum_{k=1}^n x_k G_{ki} + \sum_{j=1}^n \left(x_j G_{ij} / \sum_{k=1}^n x_k G_{kj} \right) \left(\tau_{ij} - \sum_{l=1}^n x_l \tau_{il} G_{il} / \sum_{k=1}^n G_{kl} x_k \right), \quad (2)$$

где: $\tau_{ij} = C_{ij} / RT$; $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$; $G_{ii} = G_{jj} = 1$; $g_{ij} = g_{ji}$; $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ и для всех i справедливо $a_{ii} = \tau_{ii} = C_{ii} = 0$; g_{ij} – переменные, характеризующие энергию взаимодействия пар $i-j$; g_{ji} – взаимодействие пар $j-j$; α_{ij} – параметр, характеризующий степень упорядоченности распределения молекул в растворе. Для растворов многокомпонентной системы необходимо рассчитать только параметры парных взаимодействий, определяемых по экспериментальным данным для бинарных систем.

2. Методика эксперимента

При исследованиях фазовых равновесий жидкость–пар на результаты эксперимента заметное влияние оказывает примесь воды в несколько сотых долей процента. Спирты и сложные эфиры органических кислот марки «х.ч.» обезвоживались по методикам [4] и перегонялись без доступа воздуха на ректификационной колонне. Контроль воды в очищенных реактивах осуществлялся потенциометрическим титрованием с использованием реактива Фишера [5]. Содержание воды в реактивах не превышало 0.1 %. Критериями чистоты очищенных веществ служили температура кипения, плотность и показатель преломления. Температура кипения очищенных веществ измерялась в эбуллиометрах Свентославского [1] с точностью ± 0.05 К. Плотность веществ определялась пикнометрами Оствальда с точностью ± 0.1 кг/м³, а показатель преломления n_D измерялся рефрактометром ИРФ-25 с точностью ± 0.0001 . Константы очищенных веществ совпадали с данными [6] и приведены в табл. 1. Давление насыщенного пара и температура кипения растворов являются наиболее чувствительными критериями точности расчётов парожидкостного равновесия систем [1]. Температуры кипения растворов (T) при различных давлениях (P) измерялись платиновым термометром сопротивления эбуллиометрическим методом с точностью ± 0.05 К. Давление насыщенного пара растворов измерялось ртутным манометром, с использованием катетометра В-630, с точностью ± 6.66 Па. Постоянство давления в эбуллиометрах поддерживалось изодромным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью ± 6.66 Па [7]. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 3, 4. Ранее были изучены равновесия жидкость–пар бинарных систем, образованных алифатическими спиртами и сложными эфирами органических кислот [8–24]. Значения параметров в уравнениях Вильсона и NRTL для бинарных систем рассчитывались методом нелинейной регрессии [25] и представлены в табл. 2.

3. Результаты и их обсуждение

На основе данных табл. 2 по уравнениям (1, 2) рассчитаны коэффициенты активности компонентов в растворах систем: *n*-пропанол – *n*-пропилэтанолат – *n*-бутилэтанолат и *n*-бутанол-*n*-пропилэтанолат-*n*-бутилэтанолат (табл. 3, 4). Растворы этих систем часто встречаются при производстве спиртов и сложных эфиров органиче-

Таблица 1. Свойства очищенных веществ

Экспериментальные данные				Литературные данные		
Вещества	ρ_4^{20}	T, K	n_D^{20}	ρ_4^{20}	T, K	n_D^{20}
<i>n</i> -пропанол	0.8044	370.3	1.3854	0.8044	370.30	1.3854
<i>n</i> -бутанол	0.8098	391.1	1.3993	0.8098	390.69	1.3993
<i>n</i> -пропилэтанол	0.8870	374.7	1.3842	0.8870	374.75	1.3844
<i>n</i> -бутилэтанол	0.8825	399.6	1.3940	0.8825	399.65	1.3941

Обозначения: T – температура кипения при нормальном давлении; ρ – плотность при 293.15 К; n_D – показатель преломления при 293.15 К

Таблица 2. Коэффициенты бинарного взаимодействия в уравнениях Вильсона и NRTL, рассчитанные на основе данных о равновесиях жидкость–пар, $T = 333 K$

№	Название системы	Вильсона		NRTL		
		λ_{12}	λ_{21}	τ_{12}	τ_{21}	τ_{12}
1	<i>n</i> -пропанол – <i>n</i> -пропилэтанол	0.8129	0.7116	0.2811	0.3162	0.3236
2	<i>n</i> -пропанол – <i>n</i> -бутилэтанол	0.554	0.6619	0.6309	0.2099	0.1843
3	<i>n</i> -бутанол – <i>n</i> -пропилэтанол	0.3838	1.0749	0.0313	0.5025	1.0399
4	<i>n</i> -бутанол – <i>n</i> -бутилэтанол	0.8417	0.7853	1.2273	0.0995	0.6437
5	<i>n</i> -пропанол – <i>n</i> -бутанол	1.1432	0.5018	0.2366	–0.5554	0.3835
6	<i>n</i> -пропилэтанол – <i>n</i> -бутилэтанол	2.3212	0.1319	–1.6022	1.5306	0.9113

Коэффициенты ориентированы на первый компонент бинарной системы

Таблица 3. Коэффициенты активности и давление насыщенного пара растворов *n*-пропанол (I) – *n*-пропилэтанол (II) – *n*-бутилэтанол (III), рассчитанные по модели Вильсона (1) и NRTL (2); $T = 333 K$

№	x , мол. доли			γ			P , мм. Hg, (Опыт)	P , мм. Hg, (Расчет)	Уравнение
	I	II	III	I	II	III			
1	0.9045	0.0473	0.0482	1.0073	1.4810	2.0110	165.2	157.2	(1)
				0.9973	0.8845	1.1877		148.2	(2)
2	0.8041	0.1025	0.0934	1.0284	1.3292	1.7512	156.7	160.3	(1)
				1.0159	0.7511	1.1955		145.1	(2)
3	0.7034	0.1266	0.1700	1.0650	1.2035	1.5625	153.4	158.4	(1)
				1.0586	0.5662	1.2068		139.7	(2)
4	0.6054	0.0795	0.3151	1.1268	1.0828	1.4053	150.8	149.2	(1)
				1.1315	0.2153	1.1618		132.5	(2)
5	0.5104	0.2506	0.2390	1.1638	1.0919	1.3110	156.4	158.9	(1)
				1.1125	0.6323	1.2880		134.8	(2)
6	0.4072	0.3122	0.2806	1.2370	1.0588	1.2170	159.8	156.8	(1)
				1.1467	0.6452	1.3349		131.4	(2)
7	0.3075	0.1100	0.5825	1.4529	0.9723	1.1121	133.3	131.2	(1)
				1.3723	0.1044	1.2964		118.6	(2)
8	0.1830	0.4115	0.4055	1.4801	1.0366	1.0665	146.2	144.2	(1)
				1.2569	0.6164	1.4738		119.9	(2)
9	0.1027	0.1857	0.7116	1.8600	1.0099	1.0198	114.1	111.5	(1)
				1.4795	0.1560	1.5346		108.9	(2)
10	0.1092	0.7231	0.1677	1.3969	1.0409	1.1113	163.7	164.9	(1)
				1.2156	0.8927	1.4363		147.4	(2)

Обозначения: x – состав раствора, γ – коэффициент активности, P – давление насыщенного пара жидкости, остальные обозначения см. в табл. 2.

Таблица 4. Коэффициенты активности и давление насыщенного пара растворов системы *n*-бутанол (I) – *n*-пропилэтанол (II) – *n*-бутилэтанол (III), рассчитанные по модели Вильсона (1) и NRTL (2); $T = 333$ К

№	x , мол. доли			γ			P , мм.рт.ст., (Опыт)	P , мм.рт.ст., (Расчет)	Уравнение
	I	II	III	I	II	III			
1	0.9079	0.0454	0.0467	1.0037	1.5977	1.3779	73.8	70.5	(1)
				1.0126	0.7270	1.0698		63.2	(2)
2	0.8076	0.1080	0.0844	1.0162	1.4875	1.2750	84.9	83.3	(1)
				1.0258	0.7533	1.1259		69.3	(2)
3	0.6929	0.1321	0.1750	1.0414	1.3743	1.1907	90.7	88.0	(1)
				1.0772	0.5440	1.1795		70.5	(2)
4	0.5934	0.0759	0.3307	1.0711	1.2826	1.1405	82.5	80.3	(1)
				1.1981	0.1358	1.1433		69.9	(2)
5	0.5021	0.2547	0.2432	1.1133	1.2443	1.0791	104.3	105.4	(1)
				1.0590	0.7037	1.2835		83.6	(2)
6	0.4003	0.3138	0.2859	1.1704	1.1907	1.0389	113.8	112.1	(1)
				1.0499	0.7227	1.3340		90.1	(2)
7	0.3081	0.1047	0.5872	1.2166	1.1302	1.0318	84.6	84.4	(1)
				1.3229	0.0876	1.3330		79.9	(2)
8	0.2112	0.4115	0.3773	1.3235	1.1185	0.994	124.2	121.3	(1)
				1.0350	0.6998	1.4478		100.1	(2)
9	0.1106	0.1114	0.7780	1.3808	1.0672	1.0016	82.3	83.5	(1)
				1.3244	0.0557	1.4530		88.2	(2)
10	0.1025	0.7571	0.1404	1.5599	1.0557	1.0594	155.4	156.5	(1)
				0.9721	0.9434	1.3978		141.7	(2)

Обозначения: x – состав раствора, γ – коэффициент активности, P – давление насыщенного пара жидкости, остальные обозначения см. в табл. 2.

ских кислот. Результаты расчётов были проверены экспериментально и также приведены в табл. 3, 4. Анализом данных табл. 3, 4 установлено, что уравнение Вильсона более точно описывает парожидкостное равновесие трёхкомпонентных растворов систем. Величина отклонения рассчитанных значений давления насыщенного пара ($P_{\text{расч}}$) от соответственных экспериментальных величин ($P_{\text{экспер}}$) для трёхкомпонентных систем составила: по уравнению Вильсона ≈ 1.8 %; по уравнению NRTL ≈ 12 % относительных. Значения коэффициента активности *n*-пропанола и *n*-бутанола, рассчитанных по моделям Вильсона (1) и NRTL (2), возрастают с уменьшением его концентрации в растворах систем. Например,

1) для растворов системы *n*-пропанол (I) – *n*-пропилэтанол (II) – *n*-бутилэтанол (III) рассчитанных по уравнению Вильсона (1) имеем: при $x_1 = 0.9045$, $\gamma_1 = 1.0073$ – возрастает до $\gamma_1 = 1.8600$ при $x_1 = 0.1027$;

2) для растворов этой же системы, рассчитанных по уравнению NRTL (2), имеем: при $x_1 = 0.9045$, $\gamma_1 = 0.9973$ – возрастает до $\gamma_1 = 1.4795$ при $x_1 = 0.1027$;

3) для растворов системы *n*-бутанол (I) – *n*-пропилэтанол (II) – *n*-бутилэтанол (III), рассчитанных по уравнению Вильсона (1) имеем: при $x_1 = 0.9079$, $\gamma_1 = 1.0037$ – возрастает до $\gamma_1 = 1.3808$ при $x_1 = 0.1106$;

4) для растворов этой же системы, рассчитанных по уравнению NRTL (2), имеем: при $x_1 = 0.9079$, $\gamma_1 = 1.0126$ – возрастает до $\gamma_1 = 1.3244$ при $x_1 = 0.1106$.

Аналогичные изменения значений коэффициентов активности компонентов в растворах систем наблюдаются для *n*-пропилэтанолата и *n*-бутилэтанолата. При уменьшении концентрации сложного эфира в растворах систем значения их коэффициентов активности возрастают (табл. 3, 4). Отметим, что для растворов *n*-пропанол (I) – *n*-пропилэтанол (II) – *n*-бутилэтанол (III), содержащих *n*-пропилэтанол (II) и *n*-бутилэтанол (III) в близких концентрациях, наблюдается превалирование значений коэффициента активности *n*-бутилэтанолата (табл. 3). В случае растворов системы *n*-бутанол (I)–*n*-пропилэтанол (II)–*n*-бутилэтанол (III) доминируют значения коэффициента активности *n*-пропилэта-

ноата (табл. 4). С увеличением молярной массы (размеров молекул) *n*-спирта значения его коэффициента активности в растворах систем уменьшаются:

1) для системы *n*-пропанол (I) – *n*-пропилэтанол (II) – *n*-бутилэтанол (III) при $x_1 = 0.5104$, $\gamma_1 = 1.1638$;

2) для системы *n*-бутанол (I) – *n*-бутилэтанол (II) – *n*-пентилэтанол (III) имеем при $x_1 = 0.5021$, $\gamma_1 = 1.1133$.

Спектральными и рентгенографическими исследованиями было установлено наличие водородных связей у молекул *n*-спиртов с энергией ≈ 30 кДж/моль [26]. Введение в *n*-пропанол и *n*-бутанол молекул сложного эфира приводит к разрушению *H*-связанной структуры спирта. Эффект разупорядочения по понятным причинам возрастает с увеличением размеров молекул эфира, что связано с уменьшением вклада молекул *n*-спирта в структурировании растворов систем.

4. Выводы

Модель Вильсона более точно описывает парожидкостное равновесие трёхкомпонентных растворов систем. Значения коэффициента активности *n*-пропанола и *n*-бутанола, рассчитанных по моделям Вильсона и NRTL, возрастают с уменьшением его концентрации в растворах систем. Аналогичные изменения значений коэффициентов активности компонентов в растворах систем наблюдаются для *n*-пропилэтанолата и *n*-бутилэтанолата. С увеличением молярной массы (размеров молекул) *n*-спирта значения его коэффициента активности в растворах систем уменьшаются. Полученные данные необходимы для технологических расчётов процессов ректификации и совершенствования методов расчета равновесия жидкость–пар многокомпонентных систем.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Уэйлес С. *Фазовые равновесия в химической технологии*. В 2-х частях. М.: Мир, 1989. 304 с.

2. Потехин В. М., Потехин В. В. *Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки*. Изд. 3-е. исп. и доп. СПб.: Издательство Лань; 2014. 896 с.

3. DDBST - Dortmund Data Bank Software & Separation Technology GmbH. 2020. Available at: www.ddbst.com

4. Теренин В. И. и др. *Практикум по органической химии* / Под ред. акад. Зефирова Н. С. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний; 2010. 568 с

5. ГОСТ Р 57824-2017. *Растворители органические. Определение содержания воды методом кулонометрического титрования Карла Фишера*. 2018. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/555729803?marker=7D20K3>

6. National institute of standards and technology (NIST), search for species data by chemical formula. Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>

7. Сунцов Ю. К. Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства бинарных растворов *n*-алкил бензолов. *Журнал физической химии*. 2008;82(4): 625–630. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9935069>

8. Сунцов Ю. К. Фазовые равновесия жидкость–пар некоторых многокомпонентных систем, образованных алифатическими спиртами и сложными эфирами органических кислот. *Журнал физической химии*. 2008;82(2): 390–394. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9603910>

9. Сунцов Ю. К., Горюнов В. А. *Закономерности изменения термодинамических свойств бинарных растворов *n*-алкилпропаноатов*. *Журнал Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009;1: 42–47. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12610284>

10. Сунцов Ю. К. Закономерности изменения термодинамических свойств бинарных систем, образованных общим растворителем и представителями гомологических рядов органических веществ. *Вестник Казанского технологического университета*. 2010;2: 126–129. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13085794>

11. Сунцов Ю. К., Власов М. В. Фазовые равновесия жидкость пар и термодинамические свойства растворов *n*-пропанол – диметилкетон, *n*-пропанол – метилэтилкетон. *Журнал Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2010;2: 41–47. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15608641>

12. Власов М. В., Сунцов Ю. К. Исследование фазовых равновесий жидкость - пар и термодинамических свойств растворов изобутанол- диметилкетон, изобутанол -метилэтилкетон. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011;13(1): 29–37. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16441621>

13. Сунцов Ю. К., Горюнов В.А. Температура кипения и избыточные термодинамические функции растворов пропанол-2 – *n*- алкилпропаноаты. *Журнал физической химии*. 2012;85;7: 1173. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17745696>
14. Сунцов Ю. К., Власов М. В. Изобары температур кипения и изотермы избыточных термодинамических функций растворов изобутанол–алкилкетоны. *Журнал физической химии*. 2013;87;7: 1186–1190. <https://doi.org/10.7868/S0044453713070315>
15. Сунцов Ю. К., Горюнов В. А. Фазовые равновесия и термодинамические свойства растворов систем *n*-пропанол – *n*-алкил-2-метилпропаноаты. *Журнал Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2013;2: 57–63. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20400922>
16. Сунцов Ю. К., Власов М. В. Объёмные и рефрактометрические свойства бинарных растворов бутанол – алифатические кетоны. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2013;56:(9): 54–56. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20207137>
17. Suntsov Yu. K. New method of predicting the thermodynamic properties of solutions. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2014;8(3): 306–314. <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.03.013>
18. Сунцов Ю. К., Власов М. В., Чуйков А. М. Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов *n*-пропанол – алифатические кетоны. *Журнал физической химии*. 2015;89(6): 900–904. <https://doi.org/10.7868/S0044453715060291>
19. Сунцов Ю. К., Горюнов В. А., Чуйков А. М. Температуры кипения и избыточные термодинамические функции растворов *n*-бутанол – *n*-алкил-2-метилпропаноаты. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2015;58(4): 10–14. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23399307>
20. Сунцов Ю. К., Горюнов В. А., Чуйков А. М., Мещеряков А.В. Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов 2-метилпропанол – *n*- алкилпропаноаты. *Журнал физической химии*. 2016;90(8): 1209–1215. <https://doi.org/10.7868/s0044453716080288>
21. Сунцов Ю. К., Горюнов В. А., Чуйков А. М. Фазовые равновесия жидкость–пар трёхкомпонентных систем пропанол-2 – сложные эфиры пропановой кислоты. *Журнал физической химии*. 2017;91(12): 2159–2162. <https://doi.org/10.1134/S0036024417120299>
22. Сунцов Ю. К., Харченко Г. Ю., Алфёрова С. И. Фазовые равновесия жидкость–пар трёхкомпонентных систем, образованных *n*-спиртами и *n*-алкилэтаноеатами. *Журнал физической химии*. 2019;93(3): 2159–2162. <https://doi.org/10.1134/S0044453719030208>
23. Сунцов Ю. К., Сунцова Н. С. Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов бинарных систем толуол- *n*-алкилбензолы. *Журнал физической химии*. 2021;95(6): 838–845. <https://doi.org/10.31857/S004445372106025X>
24. Сунцов Ю. К., Сунцова Н. С. Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов бинарных систем этилбензол – *n*-алкилбензолы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 81–92. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3307>
25. Nocedal J., Wright S. J. *Numerical optimization*. 2006. New York: Springer Series in Operations Research and Financial Engineering; 2006. <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-40065-5>
26. Дуров В. А., Агеев Е. П. *Термодинамическая теория растворов*. М.: Либроком; 2010. 248 с.

Информация об авторах статьи

Сунцов Юрий Константинович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6408-8919>
jsyntsov@mail.ru

Харченко Галина Юрьевна, к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация).

harchenko.g.u@mail.ru

Сунцова Нина Семёновна, инженер кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1421-4830>
suntsova.nina@bk.ru

Поступила в редакцию 26.10.2021; одобрена после рецензирования 15.03.2022; принята к публикации 15.04.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Аннотации на английском языке

Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256>

The decisive role of biological factors in the corrosion of the D16T alloy. Review

D. V. Belov, S. N. Belyaev

*Federal Research Centre Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences,
46 Ulyanova str., Nizhny Novgorod 603950, Russian Federation*

Abstract

The biocorrosion of duralumin grade D16T has been studied and a mechanism has been proposed according to which the initiators of initial corrosion damage are reactive oxygen species (ROS) produced by micromycetes. An assumption was made about the participation of hydrogen peroxide in the mycological corrosion of the D16T alloy, which is formed both during the life of micromycetes and during the activation of oxygen by zero-valent aluminium (ZVAL). The mechanisms of intergranular, pitting and pitting corrosion of duralumin under the influence of microscopic fungi are proposed. Purpose: determination of the main biological factor initiating biocorrosion of the D16T alloy; assessment of the biological impact of the association of microscopic fungi on the alloy in order to develop scientifically grounded and effective methods of protecting aluminium and its alloys from biocorrosion by micromycetes.

The object of the study was an aluminium alloy D16T in accordance with state standard (GOST) 4784–2019 after hardening and natural ageing, which is widely used for the manufacture of load-bearing elements of structures and equipment of fuel systems of aircraft, car bodies, parts of various machines and assemblies operating at low temperatures, and in the food and pharmaceutical industries. The stages of initiation and development of biocorrosion of the D16T alloy under the influence of a consortium of moulds have been studied using a scanning electron microscope. The phase composition of the D16T corrosion products has been studied.

In the process of vital activity of microscopic fungi, reactive oxygen species are formed, initiating the biocorrosion of the D16T alloy. The initial stage of biocorrosion is caused by hydrolysis of the protective passive aluminium film. At the stage of intense biocorrosion, oxygen-containing aluminium compounds are formed in the form of a water-saturated gel. Further, as this corrosion product accumulates, its water permeability decreases. The gel undergoes “ageing” and turns into crystalline products. Conidia and hyphae of microscopic fungi adhere, are mechanically fixed on the metal surface and penetrate into the surface layers and deep into the metal, causing its corrosive destruction in the form of pitting, ulcers, and cavities. It is possible that the initiation of metal biocorrosion is a consequence of the hyperproduction of reactive oxygen species by the cells of micromycetes as a result of oxidative stress. This may be their defensive strategy aimed at destroying xenobiotic material.

The development of intergranular and pitting corrosion of the D16T alloy under the action of micromycetes occurs at the sites of contact with the exudate, which, due to a cascade of reactions with the participation of ROS, is locally enriched in hydroxide ions. The origin and development of pitting on the duralumin surface occurs in defects of the passive oxide film due to the displacement of oxygen-containing surface aluminium compounds and their interaction with corrosive OH⁻ and ROS anions. Hydrogen peroxide, as an intermediate product of the metabolism of micromycetes, on the surface of the D16T alloy can participate in the Fenton process or decompose heterogeneously, also provoking the development of aluminium biocorrosion.

Keywords: Biocorrosion, Mycological corrosion, Duralumin, D16T, Zero-valent aluminium, ZVAL, Micromycetes, Microscopic fungi, Reactive oxygen species, ROS, Superoxide anion radical, Hydrogen peroxide, Intergranular corrosion, Pitting corrosion

Acknowledgements: The authors express their gratitude to G. A. Gevorgyan and M. V. Maksimov for help in performing macro- and microstructural analysis and studies on an electron microscope (JSC Central Research Institute Burevestnik, Nizhny Novgorod 603950, Sormovskoe shosse, 1a).

For citation: Belov D. V., Belyaev S. N. The decisive role of biological factors in the corrosion of the D16T alloy. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 155–181. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256>

Для цитирования: Белов Д. В., Беляев С. Н. Об определяющей роли биологических факторов в коррозии сплава Д16Т. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 155–181. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9256>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9257>

The quasi-binary Cu₃In₅S₉ – FeIn₂S₄ section

Sh. S. Abdullaeva, I. B. Bakhtiyarly, R. J. Kurbanova, Z. M. Mukhtarova

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M. Nagiev of the Azerbaijan National Academy of Sciences,
113 H. Javid ave., Baku Az1143, Azerbaijan*

Abstract

The Cu₃In₅S₉–FeIn₂S₄ section was studied by methods of physicochemical analysis; differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD), microstructural (MSA) and microhardness measurement. Based on the results of the obtained data, a phase diagram of the Cu₃In₅S₉–FeIn₂S₄ section of the Cu₂S–In₂S₃–FeS ternary system was constructed. It was established that the Cu₃In₅S₉–FeIn₂S₄ section is a quasi-binary section of the ternary Cu₂S–In₂S₃–FeS systems and is eutectic by type with limited solubility based on both initial components. The liquidus of the system consists of two branches of primary crystallization of σ₁ (solid solution based on Cu₃In₅S₉) and σ (solid solution based on FeIn₂S₄)

phases. The eutectic point has coordinates: 1150 K temperature and composition 42 mol% FeIn_2S_4 . The boundaries of the solid solutions were also determined. The region of solid solutions based on $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ extends to 3 mol. % FeIn_2S_4 , the region of solid solutions based on FeIn_2S_4 extends to 5 mol. % $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ at room temperature.

Keywords: Microhardness, Phase diagram, System, section, Quasi-binary, Eutectic, Solid solution

For citation: Abdullaeva Sh. S., Bakhtiyarly I. B., Kurbanova R. J., Mukhtarova Z. M. Quasi-binary section $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 . *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 182–186. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9257>

Для цитирования: Абдуллаева Ш. С., Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж., Мухтарова З. М. Квазибинарный разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – FeIn_2S_4 . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 182–186. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9257>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9258>

Calorimetric determination of phase transitions of Ag_8BX_6 (B = Ge, Sn; X = S, Se) compounds

U. R. Bayramova, A. N. Poladova, L. F. Mashadiyeva, M. B. Babanly

M. Nagiev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the Azerbaijan National Academy of Sciences, 113, H. Javid pr., Baku Az1143, Azerbaijan

Abstract

Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study ternary Ag_8GeS_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnS_6 , and Ag_8SnSe_6 compounds which undergo polymorphic transformations at relatively low temperatures. Two samples of each compound with different masses in the range of 20–40 mg were examined and three DSC heating curves were taken for each sample. The DSC curve data were used to determine the temperatures and enthalpies of the phase transitions of the studied compounds from a low-temperature rhombic modification to a high-temperature cubic modification. The difference in the DSC data between all samples and all heating curves did not exceed 2%. The obtained data were used to calculate the entropies of phase transitions. It was shown that these values are abnormally high. The study also involved a comparative analysis of the obtained thermodynamic data for the Ag_8GeSe_6 and Ag_8SnSe_6 compounds and the results obtained by the method of electromotive forces.

Keywords: Ag_8GeS_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnS_6 , Ag_8SnSe_6 , phase transition, thermodynamic functions, enthalpy, entropy, differential scanning calorimetry

Funding: The study was supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan within the grant EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

For citation: Bayramova U. R., Poladova A. N., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Calorimetric determination of phase transitions of Ag_8BX_6 (B = Ge, Sn; X = S, Se) compounds. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 187–195. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9258>

Для цитирования: Байрамова У. Р., Поладова А. Н., Машадиева Л. Ф., Бабанлы М. Б. Калориметрическое определение фазовых переходов соединений Ag_8BX_6 (B = Ge, Sn; X = S, Se). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 187–195. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9258>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9259>

Sorption of 3-glucosides of six common natural anthocyanidins on anatase

V. I. Deineka, Ya. Yu. Salasina, L. A. Deineka

Belgorod State University, 85 Pobedi str., Belgorod 308015 Russian Federation

Abstract

In this study, the sorption of 3-glucosides of six common natural aglicones: delphinidin, cyanidin, petunidin, pelargonidin, peonidin and malvidin, on the surface of anatase was studied in comparison with sorption on the surface of silica gel, as a result, a different order of change in the sorption activity of anthocyanins depending on their structure was found. The structure of the (001) face of the surface layer of anatase crystals due to the ololation and oxolation of the initial $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ octahedra upon condensation into three-dimensional grids was proposed.

The mechanisms of sorption of anthocyanins on the surface of sorbents are proposed. Delphinidin derivatives have the highest sorption activity on anatase.

Keywords: Anthocyanins, Sorption, Sorption mechanisms, Anatase, Surface layer structure, Silica gel

For citation: Deineka V.I., Salasina Ya. Yu., Deineka L. A. Sorption of 3-glucosides of six common natural anthocyanidins on anatase. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 196–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9259>

Для цитирования: Дейнека В. И., Саласина Я. Ю., Дейнека Л. А. Сорбция 3-глюкозидов шести основных природных антоцианидов на анатазе. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 196–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9259>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9260>

Surface-active and chemical properties of alkylbenzenesulfonic acid – nitric acid – water composites

S. A. Zabolotnykh¹, A. D. Solov'yev², A. S. Sofronov², M. G. Shcherban²

¹Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 ul. Akademika Koroleva, Perm 614013, Russian Federation

²Perm State National Research University, 10 ul. Bukireva, Perm 614068, Russian Federation

Abstract

Industrially produced anionic surfactant alkylbenzenesulfonic acid is proposed as a reagent for the ionic flotation of metals from acidic media. To establish the possibility of its application using this method, it is necessary to study the surface-active (surface tension, adsorption, cross-sectional area of a molecule in the adsorption layer) and colloidal (particle size, critical micelle concentration, solubilisation) properties of its aqueous and nitric acid solutions.

In this study, a series of solutions with various concentrations of alkylbenzenesulfonic acid and containing various amounts of nitric acid (from 1 to 10 wt%) were prepared. The surface tension of the obtained solutions was determined by the hanging drop method using a DSA

25E tensiometer. The introduction of HNO_3 led to a decrease in the surface tension of alkylbenzenesulfonic acid solutions and in its CMC value in comparison with aqueous solutions. On surface tension isotherms with a nitric acid content of 5 and 10 wt%, the presence of several inflections was found, which indicates a stepwise micelle formation. The values of surface activity and Gibbs energies of micelle formation of alkylbenzenesulfonic acid in aqueous and nitric acid solutions were calculated. Adsorption isotherms were constructed from the results of processing the curves of the surface tension of alkylbenzenesulfonic acid solutions. With small amounts of HNO_3 (1 and 2%), the limiting adsorption value of the anionic surfactant significantly increased as compared to the aqueous solution. A further increase in the acidity of the medium led to a decrease in the maximum on the adsorption isotherm. In the presence of an inorganic acid, the monomolecular layer of the surfactant first significantly loosened and then gradually became denser with an increase in acidity. The values of the limiting adsorptions, the adsorption equilibrium constants and the Gibbs energies of adsorption at the liquid-gas interface were calculated using the obtained isotherms. The solubilising ability of alkylbenzenesulfonic acid in relation to the Sudan I dye was determined photometrically using a UNICO 1201 spectrophotometer. With an increase in the solution acidity and the surfactants content the amount of solubilised dye increased.

Keywords: Alkylbenzenesulfonic acid, Surfactant properties, Nitric acid, Adsorption, Solubilisation

Funding: This work was performed in accordance with the state task, state registration No. AAAA-A18-118032790022-7.

Acknowledgements: This work was carried out using the equipment of the Core Facilities Centre “Research of materials and matter” of Perm Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (PFRC UB RAS).

For citation: Zabolotnykh S. A., Solovyev A. D., Sofronov S. A., Scherban M. G. Surface-active and chemical properties of alkylbenzenesulfonic acid – nitric acid – water composites. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 204–210. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9260>

Для цитирования: Заболотных С. А., Соловьев А. Д., Софронов С. А., Щербань М. Г. Поверхностно-активные и химические свойства композиций алкилбензолсульфонокислота – азотная кислота – вода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 204–210. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9260>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9261>

Substances and the transformations they undergo: basic concepts

V. P. Zlomanov, P. E. Kazin, A. V. Yatsenko

Lomonosov Moscow State University,

1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

We formulated the specific features for the notions of substances and transformation of substances. A substance is a set of interacting particles characterised by the following parameters 1) composition, or the type and ratio of amounts of particles that form the substances, 2) the energy of their interactions, 3) their structure and, finally, 4) the size of particles (dispersion). Transformations of substances occur when these properties change. Such processes are called chemical reactions. To control the transformation of a substance from the thermodynamic point of view, we need to evaluate: 1. The possibility of spontaneous processes (without energy consumption). 2. The thermal effect of the chemical reaction. 3. The equilibrium composition of the reaction medium.

We solved these problems using a mathematical model based on the improved notions (substance, energy, work, supersaturation) and the known laws of thermodynamics.

Keywords: Substances, Transformation of substances, Thermodynamics, Energy, Work, Chemical reactions, Chemical equilibrium, Spontaneous process, Thermochemistry, Supersaturation

For citation: Zlomanov V. P., Kazin P. E., Yatsenko A. V. Substances and the transformations they undergo: basic concepts. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 211–219. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9261>

Для цитирования: Зломанов В. П., Казин П. Е., Яценко А. В. Вещество и его превращения: основные понятия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 211–219. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9261>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9262>

Electrocrystallisation of Cu-Sn-TiO₂ composite coatings in sulphuric acid electrolytes

A. A. Kasach¹, D. S. Kharytonau², I. M. Zharskii¹, I. I. Kurilo¹

¹Belarusian State Technological University

13a Sverdlova st., Minsk 220006, Belarus

²Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences,

8 Niezapominajek, Krakow 30-239, Poland

Abstract

The aim of the article is to determine the peculiarities of electrochemical production of Cu-Sn-TiO₂ composite coatings in sulphuric acid electrolytes with intermittent agitation under stationary and pulsed modes of electrolysis.

Linear voltammetry and static and pulsed chronopotentiometry were used to study the kinetic features of electrocrystallisation of Cu-Sn-TiO₂ composite coatings in a sulphuric acid electrolyte with intermittent agitation. When the electrolyte was stirred, the cathodic potential shifted towards electropositive values. It was shown that after switching the agitation off, the value of the cathodic potential at which the copper-tin alloy forms at a cathodic current density of -0.013 A/cm^2 was reached within 70 s and when using pulsed electrolysis, it was reached within 80 s. Scanning electron microscopy established that the most homogeneous and uniform Cu-Sn-TiO₂ coatings were formed when pulsed electrolysis was used.

Intermittent agitation of the sulphuric acid electrolytes led to the formation of ordered multilayer structures consisting of microlayers of the Cu-Sn alloy and copper due to the intermittent elimination of diffusion limitations for the discharge of copper(II) ions when agitation was switched on, which resulted in suppression of the process of the underpotential deposition of tin.

Keywords: Electrocrystallisation, Formation of alloys, Composite coating, Pulsed electrolysis, Structure

Funding: This research was funded by the Ministry of Education of the Republic of Belarus as part of the State Research Programme “Mechanics, metallurgy, and diagnostics in machinery construction” (2016–2020), subprogramme “Electroplating”, order No. 4.1.28 “Electrochemical composite coatings based on tin alloys with photocatalytic properties” (2019–2020, state registration number 20212333).

For citation: Kasach A. A., Kharytonau D. S., Zharskii I. M., Kurilo I. I. Electrocrystallisation of Cu-Sn-TiO₂ composite coatings in sulphuric acid electrolytes. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 220–226. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9262>

Для цитирования: Касач А. А., Харитонов Д. С. Жарский И. М., Курило, И. И. Электрокристаллизация композиционных покрытий Cu–Sn–TiO₂ в сернокислых электролитах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 220–226. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9262>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9263>

Theoretical and experimental investigation on ADT organic semiconductor in different solvents

D. M. Mamand¹, H. H. Rasul¹, P. K. Omer², H. M. Qadr¹

¹University of Raparin, College of Science, Department of Physics, Sulaymaniyah, Iraq

²University of Raparin, College of Science, Department of Chemistry, Sulaymaniyah, Iraq

Abstract

The purpose of this work is to investigate experimental and theoretical methods for the properties of (ADTs) organic semiconductors. The effect of solvent on optical and electrical on Anthradithiophene (ADT) characteristics was investigated. The optoelectronic properties associated with experimental work consists of bandgap energy, Tauc plot, transparency, electrical and optical conductance and dielectric properties calculated. For theoretical calculations, firstly, HOMO and LUMO have been used for the computation of the bandgap energy. The average bandgap energy between HOMO and LUMO is found to be 2.84 eV by using five basis sets in gas phases. After that, the FTIR has been elucidated. In addition, to determine the functional group, and determined the important region did not take place absorption. In general, this region did not occur absorption which is around between 1650 cm⁻¹ and 3200 cm⁻¹ by using five basis sets. The UV-Vis spectroscopy was elucidated. Furthermore, to determine the energy band-gap, the average energy band gap was found to be 2.59 eV, and it was determined the correct transition type. The ADT molecule exhibited the indirect allowed transition.

Keywords: UV-visible spectroscopy, FTIR, HOMO, LUMO, HF and DFT

For citation: Mamand D. M., Rasul H. H., Omer P. K., Qadr H. M. Theoretical and experimental investigation on ADT organic semiconductor in different solvents. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 227–242. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9263>

Для цитирования: Маманд Д. М., Расул Х. Х., Омер П. Х., Квадр Х. М. Теоретическое и экспериментальное исследование антрадитиофена в различных растворах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 227–242. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9263>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9264>

Preparation and characterization of Ge-Ni-Te nanocomposite

Iman A. Mahdy¹, S. M. El Sheikh², Hosny A. Omar², P. V. Seregin³, Manal A. Mahdy⁴

¹Al-Azhar University, Physics Department, Faculty of Science (Girls), Nasr City 11753, Cairo, Egypt

²School of Sciences and Engineering, Physics Department, American University in Cairo, New Cairo 11835, Cairo, Egypt

³Voronezh State University, Physics Faculty,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

⁴National Research Centre, Solid State Physics Department, Dokki 12622, Giza, Egypt

Abstract

Ni_xGe_{50-x}Te₅₀ with x = 2, 4, 6, 8, 10, 15 and 20 at% ternary nanocomposite prepared using multistage solid-state direct reaction. Nanocrystalline nature was studied by X-ray powder diffraction, results revealed that, the main phase is rhombohedral GeTe polymorph, and the second major phase is hexagonal Ni₃GeTe₂. The calculated average crystallite size of the whole constituents in prepared samples is within the range of 47.3–83.8 nm. Optical properties evaluated from diffuse reflection measurements and the calculated bandgap of all samples are nonmonotonically changes with Ni content from 1.45 to 1.62 eV with the direct allowed transition.

Keywords: Ni-Ge-Te, Nanocomposite, Structural and optical properties, Diamagnetic

Funding: This work was supported by the American University in Cairo (AUC) project № SSE-PHYS-S.E.- F.Y17- F.Y18- F.Y19-RG(2)-2016-Feb-10-08+45-59 & project № SSE-PHYS-H.O- F.Y20- RG(2-19)-2018-Dec-08-03-06-32-FZGU-2020-0036. As well as technical support from Nanomaterials Laboratory at Physics Department, Faculty of Science, Al-Azhar University (Girls Branch) and National Research Centre (Cairo, Egypt).

For citation: Mahdy I. A., El Sheikh S. M., Omar H. A., Seregin P. V., Mahdy M. A. Preparation and characterization of Ge-Ni-Te nanocomposite. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 243–249. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9264>

Для цитирования: Махди И. А., Эль Шейх С. М., Омар Х. А., Середин П. В., Махди М. А. Получение и исследования нанокомпозигов Ge-Ni-Te. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 243–249. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9264>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9265>

Growth of InGaAsSb/GaSb compound for infrared optoelectronic devices

Tien Dai Nguyen^{1,2,✉}, J. O. Kim³, S. J. Lee³

¹Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi 100000, Vietnam

²Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang 550000, Vietnam

³Metrology of Future Technology, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, South Korea

Abstract

In this study, we report on the synthesis of InGaAsSb epi-layer for optoelectronic devices in short infrared wavelengths (SWIR) at room temperature (RT).

The InGaAsSb with lattice matched to GaSb substrate was grown by the molecular beam epitaxy (MBE) using the strain engineering. The structural and optical properties of InGaAsSb layer was investigated by high resolution X-ray diffractometer (XRD), and photoluminescence (PL). Devices with a 400×400 μm of size were fabricated using traditional photolithography and inductively coupled plasma etching. The spectral response of InGaAsSb photodetector with a 90% cutoff wavelength and electroluminescence spectra of light emitting diode (LED) obtained at 2.38 μm at an applied bias of –0.1 V and 2.25 μm with $I_{ic} = 500$ mA, respectively at room temperature. Also, the spectral response of the detector indicates an increasing intensity and low noise when the temperature is high.

Keywords: InGaAsSb; MBE, Optoelectronic device, SWIR

Funding: This work was supported by the Korea Evaluation Institute of Industrial Technology (KEIT) grant 10052824 funded by the Korea government (MOTIE) and the Institute of Theoretical and Applied Research (ITAR), Duy Tan University.

For citation: Nguyen T. D., Kim J. O., Lee S. J. Growth of InGaAsSb/GaSb compound for infrared optoelectronic devices. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 250–255. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9265>

Для цитирования: Нгуен Т. Д., Ким Д. О., Ли С. Д. Выращивание соединения InGaAsSb/GaSb для инфракрасных оптоэлектронных приборов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 250–255. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9265>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9266>

Kinetics of the cathodic evolution of hydrogen on alloys of the $Mo_xW_{1-x}Si_2$ system in an alkaline electrolyte

V. V. Panteleeva¹, G. A. Simonov¹, A. B. Shein¹, P. A. Miloserdov², V. A. Gorshkov²

¹Perm State University,

15 Bukirev str., Perm 614990, Russian Federation

²Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences,

8 Academician Osipyan str., Chernogolovka 142432, Russian Federation

Abstract

The kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on alloys of the $Mo_xW_{1-x}Si_2$ system ($x = 1.0; 0.68; 0.41; 0$) in a 1.0 M NaOH solution have been studied by the methods of polarization and impedance measurements. The cathodic polarization curves of silicides were characterized by the Tafel plots with constants a and b , equal to 0.47–0.49 and 0.068–0.076 V, respectively. The impedance spectra of $Mo_xW_{1-x}Si_2$ electrodes in the Tafel region are a combination of a capacitive semicircle with a displaced centre at high frequencies and an inductive arc at low frequencies. In the region of the highest frequencies on the impedance plots a straight-line section with a slope slightly higher than 45° was recorded, indicating the presence of pores in the surface layer of the electrodes.

To describe the hydrogen evolution reaction on silicides an equivalent electrical circuit was used, the Faraday impedance of which consisted of series-connected charge transfer resistance R_1 and a parallel R_2C_2 -chain (at $R_2 < 0$, $C_2 < 0$), which corresponded to the atomic hydrogen adsorption on the electrode surface. The impedance of the double layer capacitance was modelled by the constant phase element CPE_1 .

The results of polarization and impedance measurements for the investigated silicides were in satisfactory agreement with the discharge – electrochemical desorption mechanism, in which both stages are irreversible and have unequal transfer coefficients. The limiting stage is the electrochemical desorption. The Langmuir isotherm for adsorbed atomic hydrogen was fulfilled. It was concluded that $Mo_xW_{1-x}Si_2$ alloys in an alkaline electrolyte are promising electrode materials that are active in the electrolytic hydrogen evolution reaction.

Keywords: Molybdenum and tungsten silicides, Hydrogen evolution reaction, Electrocatalysis, Self-propagating high-temperature synthesis

Funding: The research was supported by the Perm Research and Education Centre for Rational Use of Subsoil, 2021 and within the state assignment to Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences.

For citation: Panteleeva V. V., Simonov G. A., Shein A. B., Miloserdov P. A., Gorshkov V. A. Kinetics of the cathodic evolution of hydrogen on alloys of the $Mo_xW_{1-x}Si_2$ system in an alkaline electrolyte. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 256–264. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9266>

Для цитирования: Пантелеева В. В., Симонов Г. А., Шейн А. Б., Милосердов П. А., Горшков В. А. Кинетика катодного выделения водорода на сплавах системы $Mo_xW_{1-x}Si_2$ в щелочном электролите. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 256–264. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9266>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9267>

TEM and XPS studies of bio-nanohybrid material based on bacterial ferritin-like protein Dps

E. V. Parinova¹, S. S. Antipov^{1,2}, E. A. Belikov¹, O. A. Chuvenkova¹, I. S. Kakuliia¹, D. A. Koyuda¹, S. Yu. Trebunskikh¹,

M. S. Skorobogatov¹, R. G. Chumakov³, A. M. Lebedev³, A. A. Sinelnikov¹, V. G. Artyukhov¹, O. V. Ovchinnikov¹,

M. S. Smirnov¹, S. Yu. Turishchev¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Immanuel Kant Baltic Federal University,

2 Universitetskaya ul., Kaliningrad 236041, Russian Federation

³National Research Center “Kurchatov Institute”

1 Akademika Kurchatova pl., Moscow 123182, Russian Federation

Abstract

The work is related to the research of a biohybrid nanomaterial formed on the basis of protein molecules of bacterial origin recombinant ferritin Dps.

To obtain recombinant protein, *Escherichia coli* cells were used as producers, and purification was carried out chromatographically. The source of iron atoms for the formation of the biohybrid nanomaterial was the Mohr salt. The possibility of the hybrid particles formation, the shape and size of their inorganic core were studied experimentally by high-resolution transmission electron microscopy. The composition and specificity of hybrid particles inorganic core physico-chemical state were studied by X-ray photoelectron spectroscopy, including the use of focused ion etching.

It is shown that using the chosen method of nanomaterial formation, the internal cavities of protein molecules deposited inorganic nanoparticles. The sizes of these nanoparticles formed in hollow protein molecules averaged 2 nm. A complex composition of particles has been established, mainly including oxides of the iron-oxygen system. Inclusions of metallic iron are also possible.

The results obtained show the possibility of smooth properties control of the biohybrid nanomaterial through their composition. This makes it extremely attractive for the implementation of modern technologies tasks such as spintronics or targeted delivery of functional nanoparticles.

Keywords: Nanostructures, Biomolecules, Hybrid materials, Developed surface, Recombinant ferritin-like Dps protein, Transmission electron microscopy, Combination, X-ray photoelectron spectroscopy

Funding: The work is supported under scholarship of the President of Russian Federation SP-189.2021.1 for young scientists. The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia under Agreement N 075-15-2021-1351 in part of X-ray photoelectron spectra measurements methodology.

For citation: Parinova E. V., Antipov S. S., Belikov E. A., Chuvenkova O. A., Kakuliia I. S., Koyuda D. A., Trebunskikh S. Yu., Skorobogatov M. S., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Sinelnikov A. A., Artyukhov V. G., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Turishchev S. Yu. TEM and XPS studies of bio-nano hybrid material based on bacterial ferritin-like protein Dps. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 265–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9267>

Для цитирования: Паринаова Е. В., Антипов С. С., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Коюда Д. А., Требунских С. Ю., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Синельников А. А., Артюхов В. Г., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Турищев С. Ю. Исследования био-наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps методами ПЭМ и РФЭС. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 265–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9267>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9268>

Liquid-vapour phase equilibria of three-component systems formed by *n*-propanol, *n*-butanol, and *n*-alkylethanoates

Yu. K. Suntsov¹, G. Yu. Kharchenko², N. S. Suntsova¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russian Federation

²Voronezh State Pedagogical University,

86 ul. Lenina, Voronezh, 394043, Russian Federation

Abstract

The production of *n*-alcohols and ethanoic acid esters involves solving problems regarding the rectification of solutions of multicomponent systems. The main achievements related to the methods of calculating the phase equilibria in multicomponent systems have been associated with the development of equations based on local compositions. Equilibrium in multicomponent systems is predicted using data about the binary components of these systems. The most common local composition models are the Wilson and NRTL equations. Liquid-vapour equilibria of binary systems formed by aliphatic alcohols and esters of organic acids have been already studied. Liquid-vapour equilibria of the studied binary systems have been described by the Wilson and NRTL equations.

Boiling points (the pressure of saturated vapour) of solutions of three-component systems formed by *n*-propanol, *n*-butanol, *n*-propylethanoate, and *n*-butylethanoate were measured under various pressure values using the ebulliometric method. The activity coefficients of the solution components of the three-component systems were calculated using the Wilson and NRTL equations. The parameter values in the Wilson and NRTL equations for the binary systems were calculated by nonlinear regression methods. The results of the calculations were verified experimentally.

It was found that the values of the activity coefficient of *n*-propanol and *n*-butanol increase with a decrease in their concentrations in the solutions of the systems. Similar changes in the values of the activity coefficients of the components in the solutions of the systems were observed for the molecules of *n*-propylethanoate and *n*-butylethanoate. In the case of solutions of the *n*-butanol – *n*-propylethanoate – *n*-butylethanoate system, there is a predominance of the values of the *n*-propylethanoate activity coefficient. With an increase in the molar mass (molecular sizes) of *n*-alcohol, the values of its activity coefficient in solutions of the systems decrease. The Wilson model more accurately describes the vapour-liquid equilibrium of the solutions of the studied three-component systems. The obtained data are necessary for technological calculations and can be used to further improve the methods for calculating the liquid-vapour equilibrium of multicomponent systems.

Keywords: Liquid-vapour phase equilibria of three-component systems, Wilson and NRTL equations

For citation: Yu. K. Suntsov, G. Yu. Kharchenko, N. S. Suntsova Liquid-vapour phase equilibria of three-component systems formed by *n*-propanol, *n*-butanol, and *n*-alkylethanoates. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 273–278. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9268>

Для цитирования: Сунцов Ю. К., Харченко Г. Ю., Сунцова Н. С. Фазовые равновесия жидкость-пар трёхкомпонентных систем, образованных *n*-пропанолом, *n*-бутанолом и *n*-алкилэтанатами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 273–278. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9268>