

УДК 54-145.4

**О.В. Суоров, Ю.Б. Иванова, Н.Ж. Мамардашвили**

Олег Валентинович Суоров (✉), Юлия Борисовна Иванова, Нугзар Жораевич Мамардашвили  
Лаборатория 2-1 «Координационная химии макроциклических соединений», Институт химии растворов  
им. Г.А. Крестова РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1, Российская Федерация  
E-mail: ovs@isc-ras.ru (✉), ybi@isc-ras.ru, nzm@isc-ras.ru

**ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 4-ТРЕТ-БУТИЛКАЛИКС[4]АРЕНА  
С НЕКОТОРЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

*В работе изучена термодинамика комплексообразования 4-трет-бутилкаликс[4]-арена с метанолом, этанолом, изопропанолом, трет-бутанолом, n-гексаном, дихлорметаном, хлороформом, четыреххлористым углеродом, диметилсульфоксидом и диметилформамидом. По температурной зависимости констант комплексообразования рассчитаны энтальпии и энтропии комплексообразования.*

**Ключевые слова:** каликс[4]арены, супрамолекулярные взаимодействия, термодинамика комплексообразования

**O.V. Surov, Yu.B. Ivanova, N.Zh. Mamardashvili**

Oleg V. Surov (✉), Yuliya B. Ivanova, Nugzar Zh. Mamardashvili  
Department of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the  
Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Akademicheskaya Str., 1, Russia  
E-mail: ovs@isc-ras.ru (✉), ybi@isc-ras.ru, nzm@isc-ras.ru

**THERMODYNAMICS OF 4-TERT-BUTYLCALIX[4]ARENE COMPLEXATION  
WITH SOME SOLVENTS**

*In given paper the thermodynamics of 4-tert-butylcalix[4]arene complexation with methanol, ethanol, isopropanol, tert-butanol, n-hexane, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, dimethyl sulfoxide and dimethylformamide was studied. Enthalpies and entropies of complexation were calculated based on the temperature dependence of the complexation constants.*

**Key words:** calix[4]arenes; supramolecular interactions; complexation thermodynamics

**ВВЕДЕНИЕ**

Соединения с молекулярными полостями часто являются потенциальными рецепторами и могут служить для моделирования более сложных биологических систем [1, 2]. Используя молекулярную полость как реакционный центр связывания, рецептор («хозяин») осуществляет распознавание субстрата («гостя») на основании структурной комплементарности. Сила связывания контролируется природой межмолекулярных взаимодействий, предорганизацией «хозяина», сольвата-

ционными эффектами и т.д. Кинетика процессов образования и разрушения таких комплексов определяет область применения подобных систем. Свободный обмен «гостями» в процессе распознавания «хозяином» обеспечивают рецепторы, пригодные для использования в сенсорных устройствах и при молекулярном разделении [3-5].

Среди большого числа макроциклических объектов супрамолекулярной химии каликсарены занимают особое место благодаря их способности к селективному комплексообразованию, переносу

заряда и каталитическим свойствам. Легкость их функционализации позволяет эффективно использовать эти макроциклы в качестве молекулярной платформы для создания предорганизованных трехмерных рецепторных структур и супрамолекулярных ансамблей. Интерес к широкому спектру производных, получаемых химической модификацией периферии, дополняется интересными конформационными и кислотно-основными свойствами каликсаренов [6]. В растворе может существовать динамическое равновесие между стереоизомерами в различной конформации, вызванное возможностью вращения ароматических колец макроцикла [7, 8]. Кроме того, растворитель, особенно полярный, играет значительную роль при разрушении сетки внутримолекулярных О-Н связей, сдвигая динамическое равновесие между конформерами [9].

Хорошо известно, что каликс[4]арены, особенно в конформации *Cone*, образуют комплексы с молекулами нейтральных «гостей» подходящего размера как в твердом состоянии, так и в растворе, хотя в неполярной среде взаимодействия с нейтральными органическими «гостями» очень слабы [5]. Комплексообразующие свойства каликсаренов в значительной степени зависят от выбранного растворителя. Эта зависимость определяется конкуренцией с молекулами растворителя за места связывания и сольватационными процессами, протекающими при комплексообразовании в растворах, а также конформационными равновесиями каликсаренов в различных растворителях. Видимо, по этой причине попытки подобрать молекулы-«гости», которые образовывали бы комплексы с простейшими каликс[4]аренами в растворах хлороформа, оказались безуспешными (за исключением комплексов с аминами). Очевидно, проблема возникает потому, что предполагаемый «гость» не в состоянии образовать комплекс, достаточно устойчивый для вытеснения хлороформа в степени, существенной для обнаружения спектральными методами [10].

Каликс[*n*]арены, а также их линейные олигомерные аналоги, в большинстве растворителей характеризуются двумя максимумами поглощения в ультрафиолетовой области на длинах волн около 279 и 289 нм. Ранее нами была проведена оптимизация структуры и расчет электронных спектров поглощения основных конформеров 25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]арена и 25,27-диметокси-26,28-дигидроксикаликс[4]арена методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в базисах *cc-pVTZ* и *cc-pVDZ* в пакете программ Gaussian 09 [11]. Проведен также анализ экспериментальных элек-

тронных спектров поглощения растворов 25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]арена, 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена и 25,27-диметокси-26,28-дигидроксикаликс[4]арена в различных растворителях. Показано, что отношение коэффициентов экстинкции на характеристических длинах волн около 289 и 279 может быть использовано для оценки меры взаимодействия каликс[4]арена и растворителя. На основании полученных данных был сделан ряд выводов, а именно: в изученных растворителях конформационные равновесия в спектрах 25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]арена, 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена и 25,27-диметокси-26,28-дигидроксикаликс[4]арена не проявляются; в растворе каликс[4]арен находится в частично депротонированной форме; степень делокализации протонов циклической водородной связи зависит от природы растворителя и влияет на конформационную подвижность каликс[4]арена; в основных растворителях возможно образование внутримолекулярного комплекса с участием депротонированного каликс[4]арена.

Цель данного исследования – изучить термодинамику комплексообразования 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена со следующими растворителями: метанолом, этанолом, изопропанолом, трет-бутанолом, *n*-гексаном, дихлорметаном, хлороформом, четыреххлористым углеродом, диметилсульфоксидом и диметилформамидом.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 4-*tert*-бутилкаликс[4]арен фирмы Fluka (4-*tert*-Butylcalix[4]arene, *rigum*,  $\geq 97.0\%$ ,  $C_{44}H_{56}O_4$ , MW:648.91) (рис. 1). Каликсарен подвергался дополнительной очистке методом фракционной сублимации в высоком вакууме [12-14].

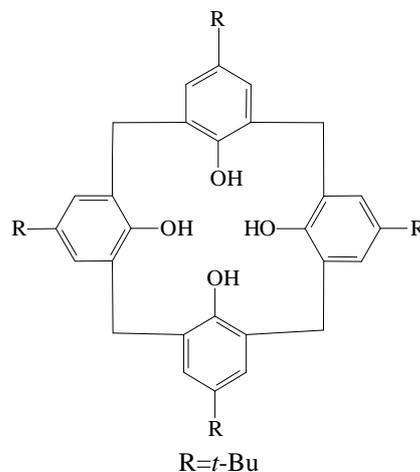


Рис. 1. Структурная формула 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена  
Fig. 1. Structural formula of 4-*tert*-butylcalix[4]arene

Растворители были получены по каталогу Sigma-Aldrich (spectroscopic grade) и использовались без дополнительной очистки. Спектрофотометрические измерения в интервале температур от 10 до 55 °С были проведены на спектрофотометре Cary-100 с использованием термостатируемой кюветы. Термодинамические характеристики комплексообразования 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена с растворителями рассчитывали по известным уравнениям:

$$\Delta G_{\text{complex}} = -RT \ln k$$

$$\Delta H_{\text{complex}} = -R \cdot d(\ln k)/d(1/T)$$

$$\Delta S_{\text{complex}} = -d(\Delta G_{\text{complex}})/dT,$$

где  $\Delta G_{\text{complex}}$ ,  $\Delta H_{\text{complex}}$ ,  $\Delta S_{\text{complex}}$  – соответственно энергия Гиббса, энтальпия и энтропия комплексообразования, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, k – константа равновесия, равная отношению коэффициентов экстинкции на характеристических длинах волн.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость  $\ln k$  от обратной температуры для всех изученных растворителей хорошо описывается линейным уравнением  $\ln k = A + B/T$ . На рис. 2 в качестве примера приведены линейные зависимости  $\ln k$  от обратной температуры для изученных спиртов. Параметры линейного уравнения, а также термодинамические характеристики комплексообразования приведены в таблице.

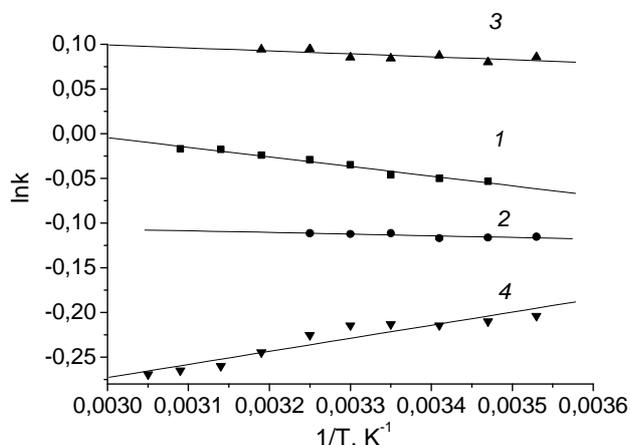


Рис. 2. Температурная зависимость константы комплексообразования 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена с изученными спиртами: 1 – метанол; 2 – этанол; 3 – пропанол; 4 – бутанол  
Fig. 2. The temperature dependence of the complexation constants of 4-*tert*-butylcalix[4]arene with the studied alcohols: 1 – methanol; 2 – ethanol; 3 – propanol; 4 – butanol

Анализ таблицы показывает, что значения термодинамических параметров комплексообразования характеризуются небольшими величинами. Энтальпия отрицательна только в случае бутанола; метанол и пропанол отличаются положительными изменениями энтропии.

Из литературы доступны лишь отрывочные сведения об устойчивости комплексов простейших каликс[4]аренов с молекулами нейтральных «гостей» в растворе. Согласно этим данным, эффективность комплексообразования определяется жесткостью предорганизованной структуры «хозяина», водородной связью с  $\pi$ -электронами молекулярной полости каликсарена, а также наличием функциональных групп, определяющим специфические взаимодействия «гостя» и «хозяина» [5].

Таблица

Параметры линейного уравнения  $\ln k = A + B/T$ , энтальпии и энтропии комплексообразования 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена с изученными растворителями  
Table. The least squares constants corresponding to equation  $\ln k = A + B/T$  as well as enthalpies and entropies of complexation of 4-*tert*-butylcalix[4]arene with solvents under study

Растворитель	A	B	$\Delta H_{\text{complex}}$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{\text{complex}}$ , J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Метанол	0,319±0,024	-107,8±7,4	0,90±0,06	2,9±0,2
Этанол	-0,053±0,025	-18,1±7,3	0,15±0,06	-0,4±0,2
Пропанол	0,199±0,044	-33,2±13,1	0,28±0,11	1,7±0,4
Бутанол	-0,710±0,060	145,9±18,4	-1,22±0,15	-6,0±0,5
Гексан	-0,167±0,010	-39,2±2,9	0,33±0,02	-1,40±0,1
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-0,079±0,008	-44,0±2,5	0,37±0,02	-0,6±0,1
CHCl <sub>3</sub>	-0,071±0,005	-40,7±1,6	0,34±0,01	-0,6±0,1
CCl <sub>4</sub>	-0,095±0,004	-34,3±1,2	0,29±0,01	-0,8±0,1
DMCO	-1,255±0,021	-67,1±6,4	0,56±0,05	-10,4±0,2
DMФА	-0,958±0,022	-56,9±6,7	0,47±0,06	-8,0±0,2

Изученные растворители можно условно разделить на три группы: ДМФА и ДМСО, которые образуют с каликс[4]аренами устойчивые комплексы с переносом протона; спирты, образующие комплексы за счет ОН- $\pi$  водородной связи; растворители, в которых комплексообразование происходит за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а сила взаимодействия определяется соотношением размера молекулы «гостя» и размера полости «хозяина» (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, *n*-гексан) [11].

Взаимодействие 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена с ДМФА и ДМСО характеризуется максимальным отрицательным изменением энтропии среди изученных растворителей. Гексан, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> и CCl<sub>4</sub> можно охарактеризовать очень близкими значениями энтальпии и энтропии комплексообразования.

Согласно результатам компьютерного моделирования [15] спирты образуют устойчивые комплексы с 4-*tert*-бутилкаликс[4]ареном при комнатной температуре. Преимущественная ориентация молекулы спирта при этом – метильными группами к нижнему ободу 4-*tert*-бутилкаликс-

[4]арена с наклоном связи С-О к оси симметрии каликсарена. Этот угол наклона таков, что связь О-Н направлена к отрицательно заряженному центру одного из арильных колец, предполагая значительный вклад водородной связи ОН-π в стабилизацию комплекса. Молекула метанола в полости 4-трет-бутилкаликс[4]арена вращается за счет «переключения» связи ОН-π с одного арильного кольца на другие, а также инверсивно меняет свою ориентацию в полости каликсарена с сохранением водородной связи ОН-π (хотя ориентация ОН-группой спирта к верхнему ободу каликсарена энергетически более выгодна). Кроме того, внедрение спирта в полость 4-трет-бутилкаликс[4]арена блокирует синхронную осцилляцию противоположных арильных колец, протекающую в противофазе, повышая симметрию комплекса до  $C_4$  по сравнению с  $C_2$  для свободного лиганда. Молекулы метанола и изопропанола могут свободно вращаться в полости 4-трет-бутилкаликс[4]арена; как результат, уменьшается положительный энтропийный вклад в свободную энергию образования комплекса. В то же время изолированная в полости 4-трет-бутилкаликс[4]арена молекула этанола или бутанола взаимодействует с молекулами из объема растворителя достаточно слабо, чтобы происходил их быстрый обмен, но в достаточной мере, чтобы образовать водородную связь, которая препятствует ориентационной инверсии молекулы в полости и ориентирует ее атомом кислорода в сторону верхнего обода каликсарена.

Обращает на себя внимание тот факт, что для всех изученных растворителей, кроме бутанола, энтальпия комплексообразования положительна, т.е. константа комплексообразования с ростом температуры увеличивается. Согласно представлениям авторов [16], трет-бутильные группы на верхнем ободе 4-трет-бутилкаликс[4]арена действуют как турникет: вращаясь вокруг своей оси, они способствуют внедрению молекулы «гостя» в молекулярную полость каликсарена и препятствуют ее освобождению из полости. Соответственно с увеличением температуры скорость вращения трет-бутильных групп увеличивается, увеличивая доступность молекулярной полости каликсарена для молекул «гостя».

#### ВЫВОДЫ

Установлено, что для всех изученных растворителей, кроме бутанола, энтальпия комплексообразования положительна, т.е. константа комплексообразования растет с ростом температуры. Отмечены значительные отрицательные измене-

ния энтропии комплексообразования в случае ДМСО и ДМФА. Положительные изменения энтропии в случае метанола и изопропанола объясняются возможностью молекулы растворителя свободно вращаться в полости каликсарена. Дальнейшие исследования в этой области предполагают изучение каликс[*n*]аренов ( $n = 5; 6; 8$ ) с расширенной молекулярной полостью, а также метоксипроизводных каликсаренов, обладающих повышенной конформационной подвижностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons. 2009. 1002 p.
2. Śliwa W., Kozłowski C. Calixarenes and resorcinarenes: synthesis, properties and applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. 2009. 316 p.
3. Gutsche C.D. Calixarenes. An Introduction. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2008. 276 p.
4. Vicens J., Harrowfield J., Baklouti L. Calixarenes in the Nanoworld. Dordrecht: Springer. 2007. 395 p.
5. Asfari Z., Böhmer V., Harrowfield J., Vicens J. Calixarenes 2001. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2001. 683 p.
6. Grootenhuis P.D.J., Kollman P.A., Groenen L.C., Reinhoudt D.N., van Hummel G.J., Ugozzoli F., Andreetti G.D. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. N 11. P. 4165-4176. DOI: 10.1021/ja00167a010.
7. Gutsche C.D., Bauer L.J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 21. P. 6052-6059. DOI: 10.1021/ja00307a038.
8. Fischer S., Grootenhuis P.D.J., Groenen L.C., van Hoorn W.P., van Vegel F.C.J.M., Reinhoudt D.N., Karplus M. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. N 5. P. 1611-1620. DOI: 10.1021/ja00110a017.
9. Biali S.E., Böhmer V., Cohen S., Ferguson G., Grüttner C., Grynszpan F., Paulus E.F., Thondorf I., Vogt W. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 51. P. 12938-12949. DOI: 10.1021/ja960883n.
10. Bauer L.J., Gutsche C.D. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 21. P. 6063-6069. DOI: 10.1021/ja00307a040.
11. Surov O.V., Krestianinov M.A., Voronova M.I. // Spectrochim. Acta A. 2015. V. 134. P. 121-126. DOI: 10.1016/j.saa.2014.06.048.
12. Сузов О.В. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 621-626; Surov O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. N 4. P. 602-607. DOI: 10.1134/S1070363208040154.
13. Сузов О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 56-58; Surov O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 56-58 (in Russian).
14. Воронова М.И., Захаров А.Г., Мамардашвили Н.Ж., Сузов О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 2. С. 30-33; Voronova M.I., Zakharov A.G., Mamardashvili N.Zh., Surov O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 2. P. 30-33 (in Russian).
15. Adams J.E., Cox J.R., Christiano A.J., Deakynne C.A. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 6829-6839. DOI: 10.1021/jp800492y.
16. Dalgarno S.J., Thallapally P.K., Barbour L.J., Atwood J.L. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 236-245. DOI: 10.1039/b606047c.

**Н.М. Березина, Н.Н. Туманова, До Нгок Минь, М.И. Базанов, А.С. Семейкин, А.В. Глазунов**

Надежда Михайловна Березина (✉), Наталия Николаевна Туманова, До Нгок Минь, Михаил Иванович Базанов  
Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,  
Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, Российская Федерация  
E-mail: sky\_berezina@rambler.ru (✉), tumanataliya@yandex.ru, dongocminh@mail.ru, bazanov@isuct.ru

Александр Станиславович Семейкин, Алексей Владимирович Глазунов  
Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, Российская Федерация  
E-mail: semeikin@isuct.ru, alexei.glaz@yandex.ru

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ 5-(ПИРИД-3-ИЛ)-10,15,20-ТРИФЕНИЛПОРФИНА И ЕГО Co-, (Py)Co-КОМПЛЕКСОВ**

*Методом циклической вольтамперометрии проведено сравнительное исследование электрохимического поведения 5-(пирид-3-ил)-10,15,20-трифенилпорфина ( $H_2(3-Py)triPhP$ ) и его Co(II)-, (Py)Co(II)-комплексов в водно-щелочном растворе. Установлено влияние природы функционального замещения металла, а также дополнительного экстралиганда, на характер циклических вольтамперных кривых, значения редокс-потенциалов и электрокаталитическую активность соединений в реакции ионизации молекулярного кислорода.*

**Ключевые слова:** вольтамперометрия, порфирины, электровосстановление, молекулярный кислород

**N.M. Berezina, N.N. Tumanova, Do Ngoc Minh, M.I. Bazanov, A.S. Semeikin, A.V. Glazunov**

Nadezhda M. Berezina (✉), Nataliya N. Tumanova, Minh Ngoc Do, Mikhail I. Bazanov  
Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia  
E-mail: sky\_berezina@rambler.ru (✉), tumanataliya@yandex.ru, dongocminh@mail.ru, bazanov@isuct.ru

Aleksander S. Semeikin, Aleksey V. Glazunov  
Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia  
E-mail: semeikin@isuct.ru, alexei.glaz@yandex.ru

### **ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF 5-(PYRID-3-YL)-10,15,20-TRIPHENYLPORPHYRIN AND ITS Co-, (Py)Co-COMPLEXES**

*The comparative study of electrochemical behaviour of 5-(pyrid-3-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin ( $H_2(3-Py)triPhP$ ) and its Co-, (Py)Co-complexes was carried out by the method of cyclic voltammetry in an aqueous alkaline solution. The influence of the nature of the functional substituents and the metal, as well as additional extraligand on the character of cyclic I,E-curves, values of the redox potentials and the electrocatalytic activity of the compounds in the reaction of ionization of molecular oxygen was established.*

**Key words:** voltammetry, porphyrins, electroreduction, molecular oxygen

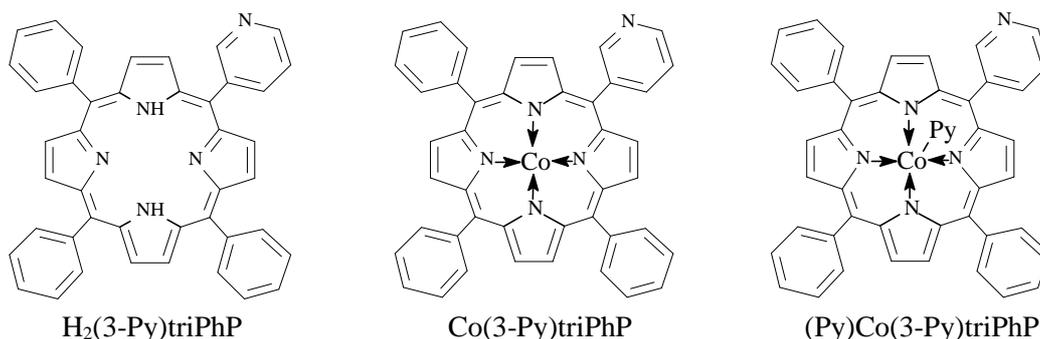
К настоящему времени синтезированы разнообразные производные порфиринов и фталоцианинов с простыми и сложными электронодонорными, электроноакцепторными и электрононейтральными заместителями в пиррольных и мезо-положениях, а также в фенильных и бензольных ядрах [1-5]. Исследования порфиринов и их металлокомплексов интенсивно развиваются. Это обусловлено непрерывно расширяющимися возможностями их практического применения в качестве биологически активных веществ [6], катализаторов и ингибиторов для окислительно-восстановительных реакций [7, 8], сенсбилизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [9], красителей [10], аналитических реагентов и др. [11]. Поэтому изучение свойств порфиринов и их аналогов является одним из перспективных фундаментальных направлений химии макрогетероциклических соединений.

Металлопорфирины и металлофталоцианины являются высокоэффективными катализаторами многих реакций окисления и восстановления [5,12]. Наиболее подробно изучен случай гетерогенного электрокатализа порфиринами – восстановление молекулярного кислорода. Развитие этих

работ связано с решением важных задач, в частности с заменой катализатора – драгоценных металлов и созданием более экономичных источников энергии.

В проведенных ранее исследованиях [13, 14] было показано, что замещение мезо-положение пиридилными фрагментами (Т(4- и 3-Рy)РyР) оказывает положительное влияние на электрокаталитическую активность соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода, по сравнению с ближайшими по структуре аналогами – соединениями тетрафенилпорфина. Деполаризационный эффект реакции электровосстановления молекулярного кислорода для электродов с CoТ(4-Рy)РyР и CoТ(3-Рy)РyР в водно-щелочной среде составляет соответственно 50 и 80 мВ, по сравнению с CoТPhP. Из изученных комплексов Т(4- и 3-Рy)Р в реакции электровосстановления кислорода наиболее активны комплексы Со и Fe, наименее – Си.

В настоящей работе представлены результаты исследования электрохимического и электрокаталитического поведения  $H_2(3-Py)triPhP$  и его Со(II)-, (Рy)Со(II)-комплексов.



Представляло интерес проследить влияние металла, собственно пиридилного заместителя, а также дополнительной координации лиганда (пиридина) по атому металла на электрохимическое поведение и каталитическую активность этого ряда соединений в водно-щелочном растворе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порфирин-лиганд и металлокомплексы синтезировали по методикам, описанным ранее [15].

Электрохимические измерения выполнены по методике [16] в трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве поляризующего электрода использовали платиновый электрод. Рабочий электрод – углеграфитовый стержень, боковая поверхность которого изолирована фторопластовой оболочкой. На рабочую, торцевую поверхность электрода ( $S=0,64 \text{ см}^2$ ) слоем

(толщиной 0,2-0,3 мм) наносилась активная масса, приготовленная в спиртовом растворе, включающая: углеродный носитель (УТЭ – углерод технический элементный П-514 (ГОСТ 7885-86) с зольностью 0,45%), суспензию фторопласта (6% ФП-4Д) и исследуемое вещество, в массовом соотношении 7:2:1.

Измерения проводились с использованием потенциостата «ПИ-50-1» и аппаратно-программного комплекса с персональным компьютером. Фиксация потенциалов катодных ( $E_{кат}$ ) и анодных ( $E_{ан}$ ) максимумов для электродных процессов с участием исследуемых соединений осуществлялась с точностью  $\pm 0,01 \text{ В}$ . Значения окислительно-восстановительных потенциалов определялись как средние из серии 5-6 параллельных опытов. Полученные экспериментальные результаты и расчетные данные представлены в табл. 1-2 и на рис. 1-4.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Электрохимические превращения $H_2(3-Py)triPhP$

В атмосфере аргона на циклических вольтамперных кривых для  $H_2(3-Py)triPhP$  наблюдается (рис. 1) три стадии процесса электровосстановления (процесс I-III, табл.1). Согласно работам [17, 18], для ближайшего структурного аналога – соединения тетрафенилпорфина ( $H_2TPhP$ ) при тех же экспериментальных условиях фиксировались два одноэлектронных процесса электровосстановления  $\pi$ -сопряженной системы: на катодном участке – два максимума электровосстановления в области потенциалов:  $-0,60 - -0,80$  В и  $-0,96 - -1,15$  В, а на анодном участке – соответствующие им два максимума обратных электрохимических процессов в диапазоне потенциалов  $-0,45 - -0,60$  В и  $-0,90 - -1,00$  В. Сопоставление полученных в нашей работе и литературных данных позволяет утверждать, что для соединения  $H_2(3-Py)triPhP$  процесс  $I_k$  связан с присоединением первого электрона в  $\pi$ -электронную систему макроцикла и образованием анион-радикала с  $E_{red/ox} = -0,44$  В. Процесс  $II_k$  обусловлен одноэлектронным электровосстановлением пиридинного фрагмента молекулы порфирина ( $E_{red/ox} = -0,76$  В). Процесс  $III_k$ , соответствует присоединению третьего электрона к  $\pi$ -сопряженной

системе с получением трианионной формы ( $E_{red/ox} = -0,87$  В). На анодной ветви вольтамперной кривой для процессов I, II, III наблюдаются максимумы обратных электрохимических процессов.

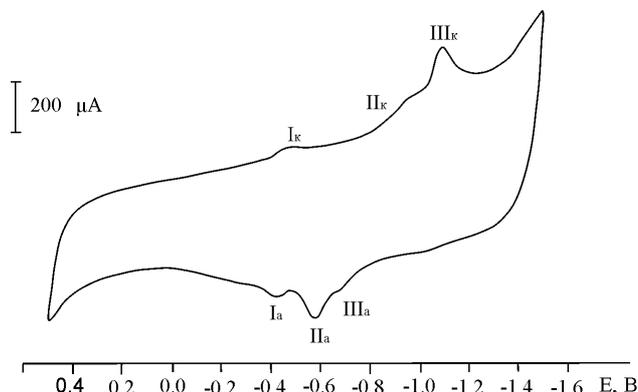


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма для электрода, модифицированного  $H_2(3-Py)triPhP$  в насыщенном аргоном водном растворе 0.1М КОН при  $v = 20$  мВ·с<sup>-1</sup>.

Время насыщения - 60 мин

Fig.1. Cyclic voltammogram for electrode modified with  $H_2(3-Py)triPhP$  in argon-saturated aqueous solution of 0.1 M KOH at  $v = 0.02$  V·s<sup>-1</sup>. The time of saturation is 60 min

В табл. 1 представлены значения редокс-потенциалов для всех наблюдаемых процессов для электродов с  $H_2(3-Py)triPhP$  и Co-комплексами.

Таблица 1

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для электродов с нанесением порфиринов ( $H_2P$ ,  $MP$ ) при  $v = 0.02$  В·с<sup>-1</sup>

Table 1. Electrochemical parameters of redox reactions for electrodes covered with porphyrins ( $H_2P$ ,  $MP$ ) at  $v = 0.02$  V·s<sup>-1</sup>

Соединение	$Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$			Процесс I $L \leftrightarrow L^{\cdot-}$			Процесс II $L^{\cdot-} \leftrightarrow L^{2-}$ (Py)			Процесс III $L^{2-} \leftrightarrow L^{3-}$		
	$E_k$ , В	$E_a$ , В	$E_{red/ox}$ , В	$-E^I_k$ , В	$-E^I_a$ , В	$-E^I_{red/ox}$ , В	$-E^{II}_k$ , В	$-E^{II}_a$ , В	$-E^{II}_{red/ox}$ , В	$-E^{III}_k$ , В	$-E^{III}_a$ , В	$-E^{III}_{red/ox}$ , В
$H_2(ms-Ph)_4P$ [17]	-	-	-	0,66	0,56	0,62	-	-	-	1,08	0,97	1,03
$Co(ms-Ph)_4P$ [18]	0,13	0,26	0,20	0,58	0,48	0,53	-	-	-	1,21	1,00	1,11
$H_2(3-Py)triPhP$	-	-	-	0,45	0,42	0,44	0,86	0,57	0,76	1,09	0,65	0,87
$Co(3-Py)triPhP$	0,15	0,22	0,19	0,57	0,53	0,55	0,98	0,65	0,81	1,12	1,09	1,11
$(Py)Co(3-Py)triPhP$	0,22	0,29	0,26	0,54	0,44	0,49	1,12	0,64	0,88	1,33	1,03	1,18

### Электрохимические превращения $Co(3-Py)triPhP$ и $(Py)Co(3-Py)triPhP$

При наличии в активной массе кобальт-порфиринов на циклических вольтамперограммах (рис. 2, 3), наряду с электрохимическими процессами порфиринового макрокольца, обнаружены

электродные процессы, связанные с окислением (восстановлением) металла. Следует отметить ряд особенностей электрохимического поведения комплексов с кобальтом(II) (рис. 2, 3). Во-первых, для всех исследованных комплексов наблюдаются пары максимумов, которые связаны с квазиобра-

тимым протеканием процесса окисления (восстановления)  $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$  при  $E_{\text{red/ox}} = 0,19$  В для  $\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$  и  $E_{\text{red/ox}} = 0,26$  В для  $(\text{Py})\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$ . Сдвиг редокс-потенциала для рассматриваемого процесса в область положительных значений на 70 мВ, по сравнению с  $\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$ , может объясняться дополнительной координацией пиридина на ионе кобальта. Таким образом, наличие экстралиганда в данном случае затрудняет протекание процесса электрохимического окисления металла и, в конечном итоге, приводит к стабилизации комплекса, в котором ион металла находится в степени окисления 2+. Во-вторых, в щелочном растворе при измерении циклических I,E-кривых для перехода по кобальту наблюдается заметное смещение равновесия  $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$  в сторону окисленной формы (рис. 2, 3).

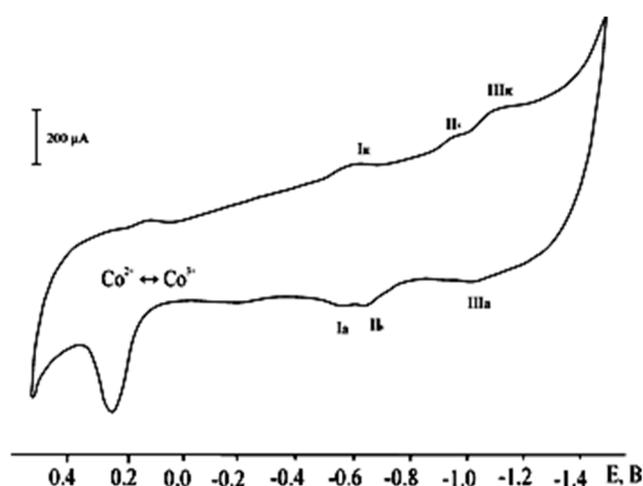


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма для электрода, содержащего  $\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$ , в растворе 0.1M KOH при  $v = 0.02 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ . Ar

Fig. 2. Cyclic voltammogram for electrode containing  $\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$  in a solution of 0.1 M KOH  $v = 0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ar

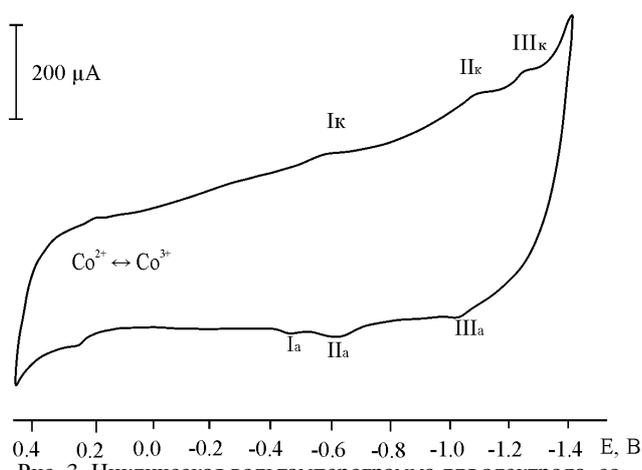


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма для электрода, содержащего  $(\text{Py})\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$ , в растворе 0.1M KOH при  $v = 0,02 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ . Ar

Fig. 3. Cyclic voltammogram for the electrode containing  $(\text{Py})\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$  in a solution of 0.1 M KOH at  $v = 0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ar

### Электровосстановление молекулярного кислорода

При введении в электролит газообразного кислорода (рис. 4) на катодной части I,E-кривой для электродов с изученными соединениями наблюдается дополнительный интенсивный максимум тока в области потенциалов (-0,1 – -0,4) В, который отвечает процессу электровосстановления молекулярного кислорода.

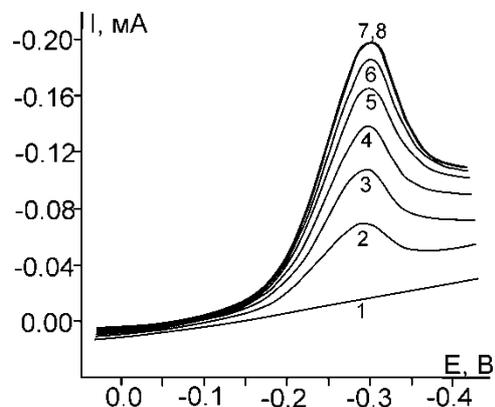


Рис. 4. Фрагменты катодной части I,E-кривых при насыщении раствора кислородом. Время насыщения, мин.: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 30, 6 – 40, 7 – 55, 8 – 60.  $v = 0.02 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

Fig. 4. Fragments of the cathodic part of I,E – curves at saturation of solution by oxygen. The time of saturation, min.: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 30, 6 – 40, 7 – 55, 8 – 60.  $v = 0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

### Таблица 2

Значение потенциалов полуволны для процесса электровосстановления молекулярного кислорода при  $v = 0,02 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

Table 2. The value of half-wave potentials for the process of molecular oxygen electroreduction at  $v = 0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

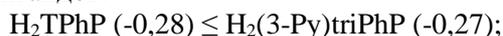
Соединение	$E_{\text{max}}(\text{O}_2)$ , В	$E_{1/2}(\text{O}_2)$ , В
УТЭ	-0,40	-0,35
$\text{H}_2(ms\text{-Ph})_4\text{P}$ [17]	-0,34	-0,28
$\text{Co}(ms\text{-Ph})_4\text{P}$ [18]	-	-0,23
$\text{H}_2(3\text{-Py})\text{triPhP}$	-0,32	-0,27
$\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$	-0,21	-0,18
$(\text{Py})\text{CoPy}(3\text{-Py})\text{triPhP}$	-0,21	-0,17

Для оценки деполаризующего действия различных катализаторов на процесс электровосстановления молекулярного кислорода в табл. 2 приведены значения потенциалов, отвечающих максимумам тока ( $E_{\text{max}}(\text{O}_2)$ , В) и потенциалов полуволны ( $E_{1/2}(\text{O}_2)$ , В) наблюдаемого процесса при полном насыщении электролита кислородом. Следует заметить, полному насыщению электролита кислородом отвечает постоянство хода вольтамперных кривых (постоянство тока в области

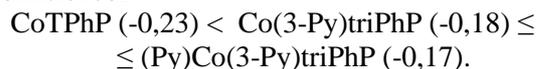
максимума). Из полученных результатов следует, что, по сравнению с лигандом, для комплексов этот максимум смещен в область более положительных значений потенциала. Это свидетельствует о более высоком деполаризующем действии кобальтпорфиринов на указанный процесс, а значит, их более высокой электрокаталитической активности по сравнению с лигандом и системой без катализатора (УТЭ).

Анализ значений потенциалов полувольт для процесса электровосстановления молекулярного кислорода показал, что все исследованные соединения обладают более высокой электрокаталитической активностью по сравнению с ближайшими структурными аналогами – соединениями тетрафенилпорфина ( $H_2(ms-Ph)_4P$  и  $Co(ms-Ph)_4P$ ). Этот факт может свидетельствовать о том, что активность изученных соединений зависит от природы *мезо*-заместителя и возрастает согласно росту величины потенциала полувольты электровосстановления кислорода  $E_{1/2}(O_2)$ :

для лигандов:



для комплексов:



#### ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено, что для всех изученных порфиринов в водно-щелочном растворе:

– наблюдаются три стадии процесса электровосстановления, включая участие пиридинового заместителя;

– катион металла оказывает значительное влияние на электрокаталитическую активность металлокомплексов в реакции ионизации молекулярного кислорода в водно-щелочном растворе (сдвиг  $E_{1/2}(O_2)$  90-100 мВ, по сравнению с лигандом);

– замена в *мезо*-положении порфина одного фенильного заместителя на пиридинильный приводит к заметному росту электрокаталитической активности исследованных  $Co$ -комплексов ( $Co(3-Py)triPhPE_{1/2}(O_2) = -0,18$  В), по сравнению с ближайшими структурными аналогами – соединениями тетрафенилпорфина ( $Co(ms-Ph)_4PE_{1/2}(O_2) = -0,23$  В);

– экстраординация дополнительного лиганда на атоме металла оказывает влияние на электрохимическое поведение исследованных соединений, что проявляется в смещении потенциала окисления(восстановления) кобальта в область положительных значений при сохранении электрокаталитических свойств в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦС ИГХТУ и НИИ ТиКХП ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31232мол\_а (электрохимические измерения) и Министерства образования и науки РФ (синтез объектов исследования).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Березин Б.Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.;  
**Berezin B.D.** Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
2. **Березин Б.Д., Ениколопян Н.С.** Металлопорфирины. М.: Наука. 1988. 160 с.;  
**Berezin B.D., Enikolopyan N.S.** Metalporphyrins. M.: Nauka. 1988. 160 p. (in Russian).
3. The porphyrin handbook. / Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. New York: Academic Press. 2000. V. 1, 2, 6.
4. **Semeykin A.S., Syrbu S.A., Koifman O.I.** Meso-Phenylporphyrins as Synthetic Models of Natural Porphyrins: Synthesis and Modification // in «Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds» / Eds. T.N. Lomova, G.E. Zaikov. 2008. Brill. The Netherlands. P. 45-93.
5. **Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е.** Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Под ред. О.И. Койфмана. М.: Красанд. 2012. 480 с.;  
**Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Maizlish V.E.** Modified phthalocyanines and their structural analogies/ Ed. by O.I. Koifman. M.: Krasand. 2012. 480 p. (in Russian).
6. **Миронов А.Ф., Грин М.А., Ципровский А.Г., Сегеневич А.В., Дзарданов Д.В., Головин К.В., Цыганков А.А., Шим Я.К.** // Биоорг. хим. 2003. Т. 29. № 2. С. 214-221;  
**Mironov A.F., Grin M.A., Tsiprovskiy A.G., Segenevich A.V., Dzardanov D.V., Golovin K.V., Tsygankov A.A., Shim Ya.K.** // Russ. J. Bioorg. Chem. 2003. V. 29. N 2. P. 190-197.
7. **Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А.** Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука. 1982. 168 с.;  
**Tarasevich M.R., Radyushkina K.A.** Catalysis and electrocatalysis by metal porphyrins. M.: Nauka. 1982. 168 p. (in Russian).
8. **Shirley N., Gabriel K.B.F., Geani M.U., Kelly A.D.F.C.** // Molecules. 2013. V. 18. P. 7279-7308.
9. **Решетников А.В., Швец В.И., Пономарев Г.В.** Успехи химии порфиринов. / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 1999. Т.2. С. 70-114;  
**Reshetnikov A.V., Shvets V.I., Ponomarev G.V.** Successes of porphyrins chemistry. / Ed. by O.A. Golubchikov/ StP: NI Khimii SPSU. 1999. V. 2. P. 70-114 (in Russian).
10. **Звездина С.В., Березин М.Б., Березин Б.Д.** // Коорд. хим. 2010. Т. 36. № 9. С. 717-720;  
**Zvezdina S. V., Berezin M.B., Berezin B.D.** // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. N 9. P. 711-714
11. **Шумилова Г.И., Валиотти А.Б., Макарычев-Михайлов С.М.** Успехи химии порфиринов. / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 2001. Т. 3. С. 314-325;

- Shumilova G.I., Valiotti A.B., Makarychev-Mikhailov S.M.** Successes of porphyrins chemistry. / Ed. by O.A. Golubchikov/ StP: NII Khimii SPSU. 2001. V. 3. P. 314-325 (in Russian).
12. **Базанов М.И., Петров А.В.** Органические комплексы с металлами: электрохимия, электрокатализ, термохимия. Иваново: ИИГПС МЧС России. 2007. 174 с.;  
**Bazanov M.I., Petrov A.V.** Organic complexes with metals: electrochemistry, electro catalysis, thermo chemistry. Ivanovo: IGPS MChS Rossii. 2007. 174 p. (in Russian).
13. **Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 32-36;  
**Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 32-36 (in Russian).
14. **Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Глазуннов А.В.** // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 1. С. 46-51;  
**Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V.** // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. N 1. P. 42-46.
15. **Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V.** // Macroheterocycles. 2014. V. 7. N 1. P. 73-79.
16. **Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V.** // Macroheterocycles. 2015. V. 8. N 1. P. 56-64.
17. **Базанов М.И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б.** // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 9. С. 992-998;  
**Bazanov M.I., Berezina N.M., Karimov D.R., Berezin D.B.** // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. N 9. P. 905-910.
18. **Самолетов О.В., Базанов М.И., Евсеев А.А., Семейкин А.С., Шатунов П.А., Андриевски Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 2. С. 87-91;  
**Samoletov O.V., Bazanov M.I., Evseev A.A., Semeikin A.S., Shatunov P.A., Andrievskiy G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 2. P. 87-91 (in Russian).

Г.И. Егоров, Д.М. Макаров, А.М. Колкер

Геннадий Ильич Егоров (✉), Дмитрий Михайлович Макаров, Аркадий Михайлович Колкер  
 Лаборатория структуры и динамики молекулярных и ион-молекулярных растворов,  
 Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1,  
 Российская Федерация  
 E-mail: gie@isc-ras.ru (✉), dmm@isc-ras.ru, amk@isc-ras.ru

### ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСИ ВОДА + ЭТИЛЕНДИАМИН

*Рассчитаны изменения в избыточной мольной энергии Гиббса  $\Delta_{P0 \rightarrow P} G_m^E$ , избыточной мольной энтропии  $\Delta_{P0 \rightarrow P} S_m^E$  и избыточной мольной энтальпии  $\Delta_{P0 \rightarrow P} H_m^E$  в смеси вода + этилендиамин при повышении давления до 100 МПа в интервале температур 288.15-323.15 К. Обнаружено, что зависимости  $\Delta_{P0 \rightarrow P} G_m^E$ ,  $\Delta_{P0 \rightarrow P} S_m^E$  и  $\Delta_{P0 \rightarrow P} H_m^E$  от мольной доли этилендиамина ( $x_2$ ) характеризуются наличием экстремумов. Обнаружена корреляция диаграммы плавления смеси и изменения в избыточной мольной энтропии  $\Delta_{P0 \rightarrow P} S_m^E$  от состава.*

**Ключевые слова:** вода, этилендиамин, смеси неэлектролитов, высокое давление, избыточные термодинамические характеристики

G.I. Egorov, D.M. Makarov, A.M. Kolker

Gennadiy I. Egorov (✉), Dmitriy M. Makarov, Arkadiy M. Kolker  
 Laboratory of structure of dynamics of molecular and ion-molecular solutions  
 G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
 153045 Ivanovo, Akademicheskaya Str., 1, Russia  
 E-mail: gie@isc-ras.ru (✉), dmm@isc-ras.ru, amk@isc-ras.ru

### INFLUENCE OF PRESSURE ON EXCESS THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF WATER + ETHYLENEDIAMINE MIXTURE

*The variations of excess molar thermodynamic characteristics: Gibbs energy  $\Delta_{P0 \rightarrow P} G_m^E$ , entropy  $\Delta_{P0 \rightarrow P} S_m^E$  and enthalpy  $\Delta_{P0 \rightarrow P} H_m^E$  for the mixture of water + ethylenediamine in the temperature range of 288.15-323.15 K and pressures increase up to 100 MPa were calculated. Concentration dependences of  $\Delta_{P0 \rightarrow P} G_m^E$ ,  $\Delta_{P0 \rightarrow P} S_m^E$  and  $\Delta_{P0 \rightarrow P} H_m^E$  versus mole fraction of ethylenediamine ( $x_2$ ) at all values of pressure studied were characterized by the presence of maxima. A correlation of the mixture melting diagram and change in excess molar entropy from concentration ( $\Delta_{P0 \rightarrow P} S_m^E = f(x_2)$ ) was found.*

**Key words:** water, ethylenediamine, non-electrolytes mixtures, high pressure, excess thermodynamic parameters

#### ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследования межмолекулярных взаимодействий и структурных свойств водных растворов неэлектролитов различной природы обусловлена их важной ролью в природе, науке и современных технологиях. Несмотря на широкое использование в промышленности и лабораторной практике, изученность многих бинарных смесей остается достаточно слабой, а поиск параметров жидкофазных систем, эффективно

отражающих как особенности межмолекулярных взаимодействий, так и структурные изменения в индивидуальных растворителях и их растворах, является актуальной задачей.

Этилендиамин (1,2-диаминоэтан, ЭДА) широко применяется в нефтехимической промышленности, при производстве красителей, эмульгаторов, стабилизаторов латексов, антиокислительных присадок к моторным маслам, пластификаторов, фунгицидов и лекарственных препаратов.

Является сильным основанием, с водой образует два гидратных комплекса [1, 2]. Молекула ЭДА включает две аминогруппы  $-\text{NH}_2$ , которые способны участвовать в образовании водородной связи, и в ряде работ [3-8] предполагают, что жидкий этилендиамин, как и вода, обладает пространственной сеткой водородных связей, хотя сетка Н-связей у него менее развита по сравнению с водой. В твердом виде ЭДА обладает трехмерной сеткой водородных связей, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа [9]. Ранее также было показано, что в ЭДА внутримолекулярная водородная связь играет намного меньшую роль по сравнению с ее влиянием в этиленгликоле [6].

Избыточные мольные объемы  $V_m^E$  смеси,

$$V_m^E = V_m - x_1 V_1^o - x_2 V_2^o, \quad (1)$$

где  $V_m$  – мольный объем смеси,  $V_1^o$ ,  $x_1$ ,  $V_2^o$ ,  $x_2$  – мольный объем чистых компонентов и их мольные доли (индекс 1 относится к воде, индекс 2 – к этилендиамину), были рассчитаны непосредственно из экспериментальных данных

$$V_m^E = x_1 M_1 (1/\rho - 1/\rho_1) + x_2 M_2 (1/\rho - 1/\rho_2), \quad (2)$$

где  $M_1$ ,  $\rho_1$  и  $M_2$ ,  $\rho_2$  – молярные массы, плотности воды и этилендиамина соответственно,  $\rho$  – плотность смеси. Погрешность в определении избыточных мольных объемов при атмосферном давлении составила не более  $\pm 0,02 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , при

повышении давления, соответственно, возростала до  $\pm 0,04 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Величины  $V_m^E$  были описаны уравнением Редлиха-Кистера [10].

$$V_m^E = x_2 (1 - x_2) \sum_{i=0}^{i=n} A_i (1 - 2x_2)^i \quad (3)$$

Оптимальная степень  $n$  уравнения (3) определялась стандартным отклонением ( $\sigma$ ), которое рассчитывалось как:

$$\sigma = \left[ \sum (V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E)^2 / (N - (n + 1)) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где  $N$  – общее число экспериментальных точек, а  $(n + 1)$  – число используемых коэффициентов ( $A_i$ ) уравнения (3). Рассчитанные коэффициенты ( $A_i$ ) и среднеквадратичные отклонения ( $\sigma$ ) для каждой температуры приведены в таблице.

Избыточные мольные объемы  $V_m^E$  использовались для расчета изменений избыточных мольных энергий Гиббса  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$ , избыточных мольных энтропий  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$ , избыточных мольных энтальпий  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$  [11-15].

Для вычисления величин  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  значения избыточных мольных объемов  $V_m^E$  каждого состава были обработаны полиномом второй степени по давлению.

$$\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E = G_{m(P)}^E - G_{m(P_0)}^E = \int_{P_0}^P V_m^E dP \quad (5)$$

Таблица

Коэффициенты  $A_i$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) уравнения (3) и стандартные отклонения  $\sigma$  ( $V_m^E$ ) ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ )  
Table. The coefficients  $A_i$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) of the equation (3) and standard deviation  $\sigma$  ( $V_m^E$ ) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$A_i$	Т, К	P, МПа					
		0,10	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
$A_0$	288,15	-8,102	-7,847	-7,470	-6,953	-6,556	-6,246
	298,15	-8,072	-7,805	-7,421	-6,893	-6,480	-6,163
	308,15	-8,067	-7,793	-7,428	-6,903	-6,467	-6,067
	323,15	-8,096	-7,809	-7,450	-6,899	-6,438	-6,063
$A_1$	288,15	-3,575	-3,465	-3,340	-3,059	-2,763	-2,458
	298,15	-3,185	-3,096	-3,014	-2,777	-2,463	-2,161
	308,15	-3,094	-3,021	-2,879	-2,630	-2,364	-2,245
	323,15	-2,891	-2,844	-2,756	-2,627	-2,416	-2,153
$A_2$	288,15	1,780	1,848	1,916	2,189	2,505	2,554
	298,15	1,643	1,672	1,630	1,707	1,787	1,681
	308,15	1,688	1,669	1,607	1,634	1,680	1,284
	323,15	1,933	1,908	1,957	1,830	1,815	1,854
$A_3$	288,15	4,258	4,176	4,111	3,919	3,795	3,755
	298,15	3,678	3,611	3,637	3,494	3,251	3,086
	308,15	3,718	3,695	3,641	3,449	3,159	3,091
	323,15	3,331	3,343	3,359	3,379	3,162	2,809
$A_4$	288,15	1,286	1,283	1,362	1,205	0,882	0,835
	298,15	1,366	1,419	1,570	1,625	1,608	1,800
	308,15	0,886	0,962	1,142	1,260	1,347	2,007
	323,15	0,288	0,347	0,345	0,613	0,765	0,902
$\sigma V_m^E / (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1})$	288,15	0,019	0,019	0,018	0,019	0,020	0,018
	298,15	0,019	0,019	0,017	0,016	0,016	0,015
	308,15	0,022	0,021	0,020	0,019	0,019	0,015
	323,15	0,018	0,017	0,016	0,013	0,012	0,013

Изменения избыточных мольных энтропий  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$  находили обработкой величин  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  полиномом второй степени по температуре.

$$\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E = S_{m(P)}^E - S_{m(P_0)}^E = -(\partial \Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E / \partial T)_{P,x} = - \int_{P_0}^P (\partial V_m^E / \partial T)_{P,x} dP \quad (6)$$

Изменения энтальпии смешения из-за увеличения давления  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$  рассчитывали как

$$\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E = H_{m(P)}^E - H_{m(P_0)}^E = (G_{m(P)}^E - G_{m(P_0)}^E) + T(S_{m(P)}^E - S_{m(P_0)}^E) = \int_{P_0}^P [V_{m(P)}^E - T(\partial V_m^E / \partial T)_{P,x}] dP \quad (7)$$

Максимальная погрешность в определении  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  не превышала  $\pm 1$  Дж·моль<sup>-1</sup>, погрешность  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$  составляла  $\pm 0,015$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$  энтальпий –  $\pm 6$  Дж·моль<sup>-1</sup>.

Межмолекулярное взаимодействие смешанного растворителя вода + этилендиамин определяется, в основном, водородными связями, и зависит от энергии и количества Н-связей. Потенциально для образования водородной связи молекула ЭДА может являться донором четырех протонов и акцептором двух неподеленных пар электронов, но каждая молекула ЭДА, как правило, максимально образует только четыре относительно прочные водородные связи [4, 7, 16].

Также в ходе изменения состава смеси может изменяться и конформационное состояние молекул этилендиамина. Известно, что если твердый этилендиамин представлен, в основном, *транс*-конформацией [9], и в этом состоянии ЭДА образует цепи [17], связанные между собой N-H...N связью, то жидкое состояние состоит из нескольких конформеров, со значительным преобладанием также *транс*-конформеров [16], хотя конформационное состояние молекулы ЭДА зависит от ее окружения, например, в инертной среде подавляющее их большинство находится в *гош*-форме [7, 18-19]. В растворах при температурах, близких к плавлению или ниже, этилендиамин, более вероятно, находится в конфигурации близкой к *транс*-конфигурации, т.е. сохраняет пространственную сетку водородных связей, присущую твердому ЭДА. Но как было показано ранее [5], в смеси с водой в области составов умеренных и высоких концентраций конформационное поведение ЭДА аналогично поведению его в состоянии беспримесной жидкости, т.е. с преобладанием *транс*-конформеров, а при существенном разбавлении ЭДА водой наблюдается повышение (до  $\approx 30\%$ ) содержания *гош*-конформеров.

В смесях с водой группы -NH<sub>2</sub> молекул ЭДА участвуют в образовании водородных связей

как с молекулами воды, так и с молекулами ЭДА. Выбор партнера образования водородных связей определяется энергией Н-связи, соотношением компонентов, упаковкой и энергией активации перехода одной формы конформации ЭДА в другую. Образование Н-связи ЭДА с молекулами воды может происходить как за счет неподеленной пары атома азота, так и за счет протонов аминогруппы (в этом случае Н-связь на  $\sim 8$  кДж·моль<sup>-1</sup> менее прочная [8]). В зависимости от соотношения молекул компонентов, молекула воды может выступать как донор (двойной или одинарный) и как акцептор протонов. Например, в смесях с малыми концентрациями воды молекулы H<sub>2</sub>O будут выступать одновременно как донор и как акцептор протонов, образуя водородные связи с двумя молекулами ЭДА. Энергия Н-связи в этом случае за счет поляризации молекул H<sub>2</sub>O будет выше, чем в случае, когда молекула H<sub>2</sub>O является или двойным донором, или акцептором протонов [20]. При эквимолярном соотношении компонентов в смеси происходит образование Н-связанных цепочек с чередованием в них молекул H<sub>2</sub>O и ЭДА. В смесях, богатых водой, молекулы H<sub>2</sub>O будут стремиться образовывать более сильные водородные связи.

Ранее проведенные исследования свойств смесей вода + этилендиамин показали сильное межмолекулярное взаимодействие компонентов [5, 21-30]. Фазовая диаграмма плавления системы вода + этилендиамин [21, 30] свидетельствует, что в твердой фазе присутствуют два гидратных комплекса: конгруэнтно плавящееся при 283 К состава 1:1 и инконгруэнтно плавящееся при 263 К состава 2:1.

Величины избыточных мольных объемов отрицательны (рис. 1), что свидетельствует о более плотной упаковке образующейся смеси, т.е. формирование смеси вода + этилендиамин сопровождается либо более сильным взаимодействием между молекулами компонентов смеси по сравнению с таковым взаимодействием в индивидуальных растворителях, либо при образовании смеси формируется большее количество межмолекулярных связей. Зависимость  $V_m^E = f(x_2)$  характеризуется наличием минимума. Величины  $V_m^E$  очень слабо зависят от температуры во всем изученном интервале давлений (рис. 1б). Малая зависимость  $V_m^E$  от температуры, объясняется именно с сильным взаимодействием между компонентами. Увеличение температуры способствует увеличению подвижности и гибкости молекул ЭДА, способствует снятию стерических препятствий для образования дополнительных, как межмолекулярных, так и внутримолекулярных связей, в результате

которых, как видно, осуществляется некоторая компенсация увеличения объема от температуры. Как видно из рис. 1, рост температуры и давления в пределах изученных параметров не приводят к заметному смещению минимума на зависимости  $V_m^E = f(x_2)$  – смещения находятся в пределах погрешности.

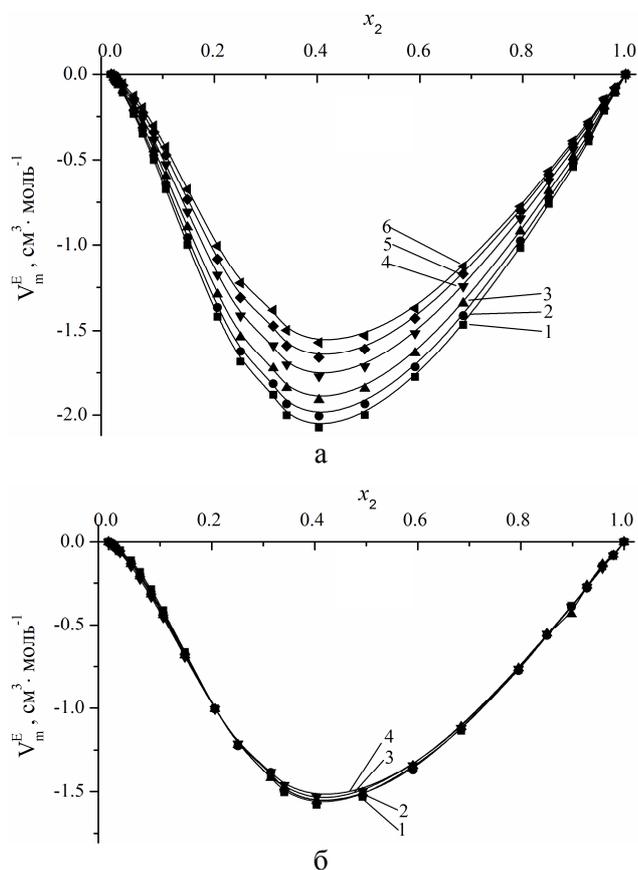


Рис. 1. Избыточные мольные объемы,  $V_m^E$ , смеси вода + этилендиамин в зависимости от мольной доли  $x_2$ : (а) при 298,15К и следующих давлениях: (1 – 0,10 МПа, 2 – 10 МПа, 3 – 25 МПа, 4 – 50 МПа, 5 – 75 МПа, 6 – 100 МПа); (б) при 100 МПа и следующих температурах (1 – 288,15 К, 2 – 298,15 К, 3 – 308,15 К, 4 – 323,15 К)

Fig. 1. Dependences of excess molar volumes,  $V_m^E$ , of water + ethylenediamine mixture on  $x_2$ : (a) at 298.15 K and various pressures: (1 – 0.10 MPa, 2 – 10 MPa, 3 – 25 MPa, 4 – 50 MPa, 5 – 75 MPa, 6 – 100 MPa); (b) at 100 MPa and various temperatures: (1 – 288.15 K, 2 – 298.15 K, 3 – 308.15 K, 4 – 323.15 K)

Зависимости изменения избыточной мольной энергии Гиббса  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$ , как показано на рис. 2а, характеризуются наличием минимума в области составов  $x_2 \approx 0.4$ , и все величины являются отрицательными во всей области составов. Рост давления до 100 МПа приводит к увеличению абсолютных величин  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  во всей области составов и при всех температурах. Как видно из рис. 2б изменения энтропийной составляющей  $-(\Delta_{P_0 \rightarrow P} TS_m^E)$  в  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  полностью компенсируются соответствующими изменениями энтальпийной состав-

ляющей. В связи с малой температурной зависимостью  $V_m^E$  (рис. 1б), также малой зависимостью от температуры отличаются и изменения в избыточной мольной энергии Гиббса  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$ , т.е., величины  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$  являются малыми.

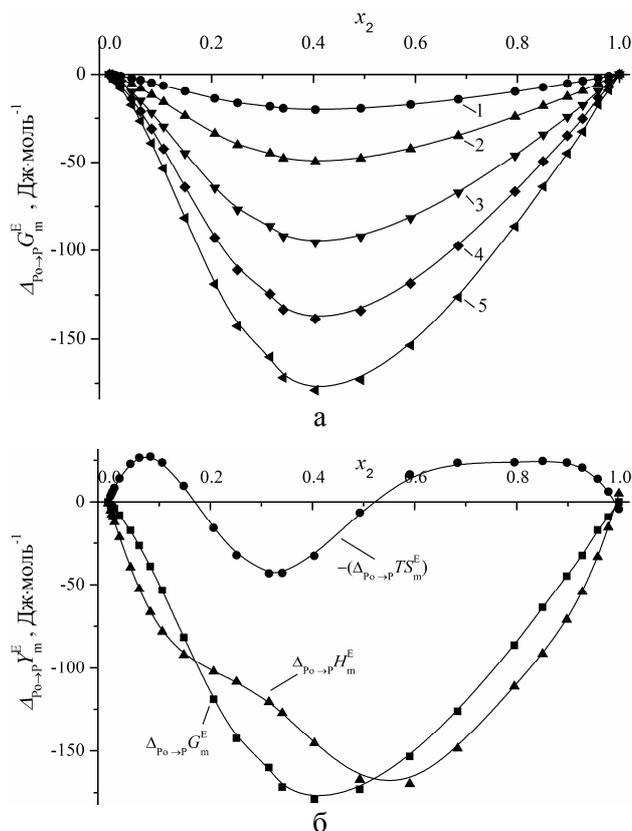


Рис. 2. (а) Изменения в избыточной мольной энергии Гиббса,  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$ , в смеси вода + этилендиамин от мольной доли  $x_2$  при 298,15К при повышении давления от 0,10 МПа до следующих значений: 1 – 10 МПа, 2 – 25 МПа, 3 – 50 МПа, 4 – 75 МПа, 5 – 100 МПа; (б) термодинамические вклады  $-(\Delta_{P_0 \rightarrow P} TS_m^E)$  и  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$  в избыточной мольной энергии Гиббса,  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$ , в смеси вода + этилендиамин при 298,15 К и 100 МПа

Fig. 2. (a) Changes in the excess molar Gibbs energy  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  of water - ethylenediamine mixture on EDA mole fraction,  $x_2$ , under the pressure rising from 0.10 MPa to the following magnitudes at 298.15 K: 1 – 10 MPa, 2 – 25 MPa, 3 – 50 MPa, 4 – 75 MPa, 5 – 100 MPa; (b) The thermodynamic contributions,  $-(\Delta_{P_0 \rightarrow P} TS_m^E)$  and  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$ , into the excess molar Gibbs energy  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  of water - ethylenediamine mixture at 298.15 K and 100 MPa

Зависимости  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$  являются сложными (рис. 3) и характеризуются следующими экстремумами – минимумами в области малых и больших концентраций ЭДА, и максимумом в области  $x_2 \approx 0,3-0,4$  м.д. Причем минимумы сформированы отрицательными величинами  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$ , а максимум – положительными величинами. Данный вид зависимости  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E = f(x_2)$  в смеси вода + этилендиамин (рис. 3а), вероятно, можно трактовать и как сильное проявление одного максимума в области  $x_2 \approx 0,3-0,4$  на фоне вполне про-

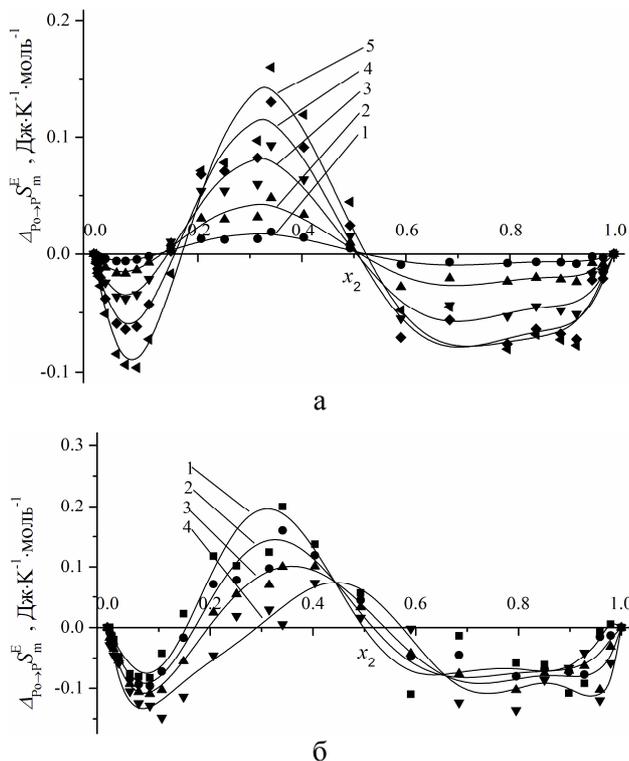


Рис. 3. Изменения в избыточной мольной энтропии  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$  в смеси вода + этилендиамин от мольной доли  $x_2$ : (а) при 298,15 К при повышении давления с 0,10 МПа до следующих значений: (1 – 10 МПа, 2 – 25 МПа, 3 – 50 МПа, 4 – 75 МПа, 5 – 100 МПа); (б) при повышении давления от 0,10 МПа до 100 МПа и следующих температурах (1 – 288,15 К, 2 – 298,15 К, 3 – 308,15 К, 4 – 323,15 К).

Fig. 3. Changes in the excess molar entropy,  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$ , of water + ethylenediamine mixture on EDA mole fraction,  $x_2$ : a) under the pressure rising from 0.101 MPa to the following magnitudes at 278.15 K: (1 – 10 MPa, 2 – 25 MPa, 3 – 50 MPa, 4 – 75 MPa, 5 – 100 MPa); b) under the pressure rising from 0.10 to 100 MPa at different temperatures: (1 – 288.15 K, 2 – 298.15 K, 3 – 308.15 K, 4 – 323.15 K)

гнозируемого небольшого минимума, свидетельствующего о структурировании смеси при сжатии в случае отсутствия сильных взаимодействий между компонентами. Ранее было показано, что именно при  $x_2 \approx 0,33$  и  $x_2 \approx 0,5$  [21, 30] при низких температурах формируются два гидратных комплекса. Как видно из рисунка, сжатие смеси в целом приводит к увеличению порядка в смеси, однако в области образования гидрата вода-ЭДА состава 2:1 повышение давления способствует уменьшению создания порядка в смеси. Возможно, это является следствием того, что в межмолекулярном процессе образования Н-связей с молекулами воды участвует только одна аминогруппа, а другая – во внутримолекулярном процессе. Также возможно, что при этих составах в образовании сетки водородных связей с  $H_2O$  принимают участие одновременно две  $-NH_2$  группы, но только с применением по одному атому водорода с каждой аминогруппы (например, образуются циклы).

Как видно из рис. 3б, повышение давления слегка смещает максимум в область составов, более богатых ЭДА. Приведенные зависимости  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E = f(x_2)$  очень хорошо коррелируют с фазовой диаграммой плавления смеси вода + этилендиамин, представленной в работах [21, 30], где температура плавления смеси в интервале составов  $0 < x_2 < 0,15$  сначала уменьшается, а затем повышается, проходит через максимум при  $x_2 \approx 0,5$  и снова понижается, образуя минимум при  $x_2 \approx 0,8$ .

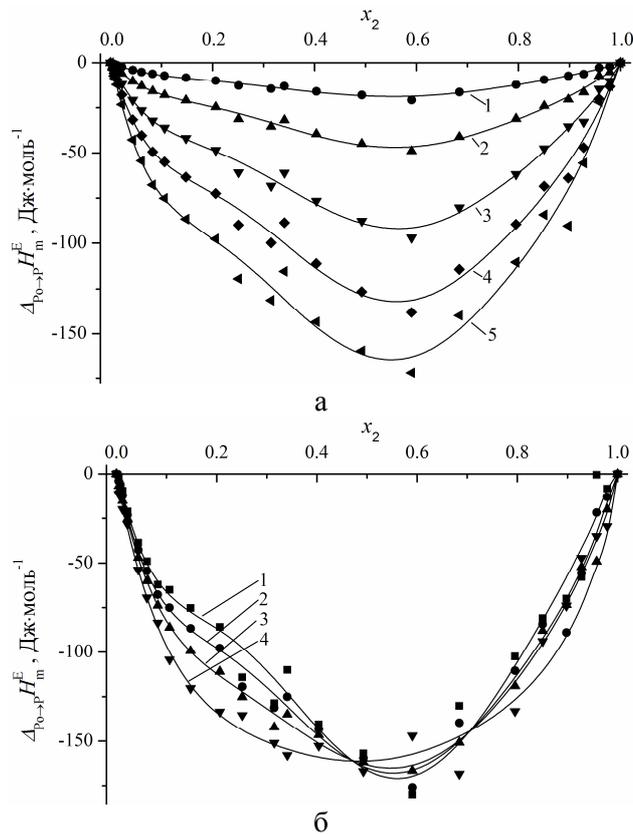


Рис. 4. Изменения в избыточной мольной энтальпии  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$  в смеси вода + этилендиамин от мольной доли  $x_2$ : (а) при 298,15 К при повышении давления от 0,10 МПа до следующих значений: (1 – 10 МПа, 2 – 25 МПа, 3 – 50 МПа, 4 – 75 МПа, 5 – 100 МПа); (б) при повышении давления от 0,10 МПа до 100 МПа и следующих температурах (1 – 288,15 К, 2 – 298,15 К, 3 – 308,15 К, 4 – 323,15 К)

Fig. 4. Changes in the excess molar enthalpy  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$ , of water + ethylenediamine mixture on EDA mole fraction,  $x_2$ : a) under the pressure rising from 0.101 MPa to the following magnitudes at 298.15 K: (1 – 10 MPa, 2 – 25 MPa, 3 – 50 MPa, 4 – 75 MPa, 5 – 100 MPa); b) under the pressure rising from 0.10 to 100 MPa at different temperatures: (1 – 288.15 K, 2 – 298.15 K, 3 – 308.15 K, 4 – 323.15 K)

Как видно из рис. 4а, рост давления способствует тому, что энтальпии смешения  $H_m^E$  воды и этилендиамина при повышенных давлениях становятся более экзотермичными. Сжатие смеси вода + этилендиамин вызывает увеличение в ней упорядоченности, которая сопровождается образованием новых водородных связей. Изменение величины

$H_m^E$  с ростом давления свидетельствует о том, что эндотермическая составляющая разрыва водородных связей в смеси меньше экзотермической составляющей образования новых Н-связей, если рассматривать данные изменения только как результат процессов «разрушения» или «образования» водородных связей. Это утверждение будет верным лишь при допущении, что удельная энергия водородной связи, образующаяся между молекулами, в этом интервале давлений не изменяется. Малое изменение  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} H_m^E$  от температуры (рис. 4б) свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии между молекулами воды и этилендиамина. Повышение температуры увеличивает дисперсию кривых  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} H_m^E = f(x_2)$  лишь в области составов, где наблюдается наибольшая концентрация гидратных комплексов вода-ЭДА состава 2:1.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №15-43-03092-р\_центр\_a и №15-43-03093-р\_центр\_a).

Измерения плотности при атмосферном давлении были выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. / 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия. 1991. 432 с.; Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Short Chemical Handbook. 3th edn. L.: Khimiy. 1991. 432 p. (in Russian).
2. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси: Справочник. Л.: Химия. 1971. 848 с.; Ogorodnikov S. K., Lesteva T. M., Kogan V.B. Azeotrope mixtures: Handbook. L.: Khimiya. 1971. 848 p. (in Russian).
3. Wilson A.L. // Ind. Eng. Chem. 1935. V. 27. P. 867-871.
4. Cheng Y., Pager M., Jolicoeur C. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 7359-7363.
5. Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // J. Phys. Chem. A 2004. V. 108. P. 7165-7178.
6. Chang Y.-P., Su T.-M., Li T.-W., Chao I. // J. Phys. Chem. A 1997. V. 101. P. 6107-6117.
7. Буслаева М.Н., Карцев В.Н., Дудникова К.Т. // Ж. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 1254-1255; Buslaeva M.N., Kartsev V.N., Dudnikova K.T. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1982 V. 56. P. 1254-255 (in Russian).
8. Родникова М.Н., Исаев А.Н., Засыпкин С.А. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. С. 1467-1472; Rodnikova M.N., Isaev A.N., Zasyrkin S.A. // Koord. Khim. 1991. V. 17. P. 1467-1472 (in Russian).
9. Jamet-Delcroix S., Pandraud H.G. // Comp. rend. Acad. Sc. Paris C. 1972. V. 274. P. 771-773.
10. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. P. 345-348.
11. Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 8-13; Egorov G. I., Makarov D. M., Kolker A.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 1. P. 8-13 (in Russian).
12. Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 81-84;
13. Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 65-68; Egorov G.I., Makarov D.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 65-68 (in Russian).
14. Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 45-48; Egorov G.I., Makarov D.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 45-48 (in Russian).
15. Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 46-49; Egorov G.I., Makarov D.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 46-49 (in Russian).
16. Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 7151-7164.
17. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 275-280; Rodnikova M.N. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1993. V. 67. P. 275-280 (in Russian).
18. Архипенко Н.В., Кийко С.М. // Ж. физ. химии, 2005. Т. 79. С. 374-376; Arkhipenko N.V., Kiyko S.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2005. V. 79. P. 305-307.
19. Королевич М.В., Сывчук В.В., Матвеева Н.А., Жбанков Р.Г., Ласточкина В.А., Френкель М.Л., Ладутько А.И., Петряев Е.П. // Ж. прикл. спект. 1987. Т. 46. № 4. С. 620-624; Korolevich M.V., Syvchuk V.V., Matveeva N.A., Zbankov R.G., Lastochkina V.A., Frenkel M.L., Ladut'ko A.I., Petryaev E.P. // J. Appl. Spectr. 1987. V. 46. N 4. P. 400-403.
20. Hankins D., Moskowitz J.W., Stillinger F.H. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 4544-4554.
21. Эльгорт М.С. // Журн. русск. хим-физ. общ-ва. 1929. Т. 61. С. 947-959; El'gort M.S. // Zhurn. Rusk. Khim-Fiz. Obshchestva 1929. V. 61. P. 947-959 (in Russian).
22. Kapadi U.R., Hundiwale D.G., Patil N.B., Lande M.K. // Fluid Phase Equilibria. 2003. V. 205. P. 267-274.
23. Saleh M.A., Akhtar S., Ahmed M.S. // J. Mol. Liq. 2005. V. 116. P. 147-156.
24. Усть-Качкинцев В.Ф. // Журн. физ. химии. 1935. Т. 6. С. 67-72; Ust'-Kachkintsev V.F. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1935. V. 6. P. 67-72 (in Russian).
25. Saleh M.A., Ahmed M.S., Islam M.S. // Phys. Chem. Liq. 2002. V. 40. P. 477-490.
26. Ahmed N.Ch.-B., Negadi L., Mokbel I., Jose J. // J. Chem. Thermodyn. 2011. V. 43. P. 719-724.
27. Крестьянинов М.А., Титова А.Г., Зайчиков А.М. // Ж. физ. химии. 2014. Т. 88. С. 1939-1945; Krest'yaninov M.A., Titova A.G., Zaiychikov A.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. P. 2114-2120.
28. Карцев В.Н., Буслаева М.Н., Цепулин В.В., Дудникова Е.Т. // Ж. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2687-2691; Kartsev V.N., Buslaeva M.N., Tsepulin V.V., Dudnikova E.T. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1984. V. 58. P. 2687-2691 (in Russian).
29. Родникова М.Н., Ястремский П.С., Харькин В.С., Дудникова Н.Т. // Изв. Академ. наук. Сер. хим. 1987. № 5. С. 1157-1160; Rodnikova M.N., Yastremskiy P.S., Khar'kin V.S., Dudnikova N.T. // Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. 1987. N 5. P. 1157-1160 (in Russian).
30. de Guieu R., Rosso J.-C., Carbonnel L. // C. R. Acad. Sc. Paris C. 1978. V. 287. P. 495-498.

**Т.Б. Гагарина, Н.В. Ксандров, Т.Н. Казанкова, О.Р. Ожогина, А.А. Перетрутов**

Татьяна Борисовна Гагарина, Николай Владимирович Ксандров (✉), Татьяна Николаевна Казанкова, Ольга Рэмовна Ожогина

Кафедра химической технологии, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева, 606026, Дзержинск, ул. Гайдара, д. 49, Российская Федерация

E-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru (✉), gecha-09@mail.ru

Анатолий Анатольевич Перетрутов

Кафедра технологии и оборудования химических и пищевых производств, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева, 606026, Дзержинск, ул. Гайдара, д. 49, Российская Федерация

### **ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ СОВМЕСТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АММИАКА, ХЛОРИДА АММОНИЯ, АММИАКАТОВ ЦИНКА И МЕДИ ОТ ИХ СОСТАВА**

*Пикнометрическим методом изучена зависимость плотности совместных водных растворов аммиака, хлорида аммония, аммиакатов цинка и меди от концентрации компонентов. Выведено расчетное уравнение, позволяющее вычислить плотность указанных растворов по известным молярным концентрациям компонентов, со средней относительной ошибкой менее 3%. Полученные данные могут быть использованы при проектировании опытно-промышленных установок по извлечению цинка и меди путем экстракции аммиачно-аммонийными растворами из техногенных отходов.*

**Ключевые слова:** извлечение, аммиак, хлорид аммония, аммиакаты цинка и меди

**T.B. Gagarina, N.V. Ksandrov, T.N. Kazankova, O.R. Ozhogina, A.A. Peretrutov**

Tatiana B. Gagarina, Nicolai V. Ksandrov (✉), Tatiana N. Kazankova, Olga R. Ozhogina

Department of Chemical Technology, Nizhniy Novgorod State Technical University by R.E. Alekseev, 606026, Dzerzhinsk, Gaiydar Str., 49, Russia

E-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru (✉), gecha-09@mail.ru

Anatoliy A. Peretrutov

Department of technology and equipments of chemical and food processing

Nizhniy Novgorod State Technical University by R.E. Alekseev, 606026, Dzerzhinsk, Gaiydar Str., 49, Russia

### **DEPENDENCE OF DENSITY OF JOINT AQUEOUS SOLUTIONS OF AMMONIA, AMMONIUM CHLORIDE, AMMINES OF ZINC AND COPPER ON THEIR COMPOSITION**

*The dependence of the pressure of joint aqueous solutions of ammonia, ammonium chloride, amines of zinc and copper on their component concentrations was studied by pycnometric method. The equation wich allow calculating the density of solutions mentioned above using known molar concentrations of components was obtained. The error of calculation on equation is not more than 3%. The data obtained can be used at the design of pilot devices for the extraction of zinc and copper by ammonia-ammonium solutions from industrial waste.*

**Key words:** extraction, ammonia, ammonium chloride, zinc and copper amines

Извлечение тяжелых цветных металлов из отходов составляет одну из актуальных проблем инженерной экологии. В первую очередь речь идет о соединениях меди и цинка, так как эти металлы имеют наибольшие тоннажи выплавки и

отходов. Содержание меди и цинка в отходах обогащения руды и плавки металла колеблется от 0,2% до нескольких процентов. По данным о металлургии меди за 2013-2015 гг. [1, 2] рафинированной меди выплавляется в год 23,3 млн. т, вы-

ход шлака равен 10-20 т/т при плавке медных концентратов в отражательных печах и 100 т/т при плавке руды. Со шлаками отражательных печей теряется 0,25-4% меди, содержащейся в шихте. Ее потери на всех переделах достигают 1/5 массы меди в руде, потери свинца – 33%, В итоге, со шлаками попадают в среду сотни тысяч т/т меди, при переработке руд теряется до 50-60 тыс. т цинка [3].

Перспективен метод извлечения из отходов металлов, образующих аммиакаты, раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в аммиачной воде. Оксиды железа, алюминия, кремния и свинца в весовых количествах при этом не растворяются [4]. При отгонке аммиака из полученных экстрактов осаждают оксиды меди и цинка. Изучено влияние состава экстрагента и условий процесса на кинетику и полноту извлечения меди и цинка [4, 5], но для технологических расчетов не хватает данных по свойствам, в частности, по плотности совместных водных растворов аммиака,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , аммиакатов цинка и меди. Отсутствуют методы расчета плотности образующихся растворов по их составу.

Целью исследования является изучение плотности водных растворов аммиака,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , аммиакатов меди и цинка и обобщение полученных данных в форме расчетного метода априорного вычисления плотности растворов, образующихся при извлечении меди и цинка из отходов с точностью, достаточной для проектирования.

Исходным материалом для приготовления изученных растворов служила аммиачная вода, содержащая 1,35-12 моль/л аммиака, в которой растворяли кристаллы  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , гидратированные хлориды меди и цинка или их оксиды. Оксиды растворяются в аммиачной воде, содержащей  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , за счет образования ионов  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ . Плотность измеряли пикнометром, термостатированным с пробой раствора в течение 30 мин при  $293,15 \pm 0,05\text{K}$ . [6] Концентрации компонентов растворов, содержащих аммиакаты металлов, лежат в интервале, характерном для экстракции цинка и меди из отходов.

Концентрации компонентов определяли следующими методами: аммиака – титрованием пробы соляной кислотой с фенолфталеином и метилоранжем;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – по разности содержания азота, найденного формальдегидным методом, и оттитрованного аммиака; меди – методом иодометрии; цинка – комплексонометрическим титрованием трилоном Б.

Табл. 1, 2 содержат опытные значения плотности ( $\rho_0$ ) части изученных растворов и  $\rho$  – значения той же величины, соответствующие вы-

веденному в данной работе уравнению (1). Для получения растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и аммиака, данные по плотности которых приведены в табл. 1, использована аммиачная вода с концентрацией 1,36 (растворы 1–4), 4,26 (растворы 5–8), 6,2 (растворы 9–12) моль/л. При внесении соли аммония концентрация  $\text{NH}_3$  в полученных растворах снижается с ростом объема раствора по сравнению с объемом исходной аммиачной воды.

Таблица 1

Плотность совместных растворов аммиака и хлорида аммония в воде при 293 К  
Table 1. Density of joint solutions of ammonia and ammonium chloride in water at 293 K

№ раствора	Концентрации, моль/л		Плотность, г/л		$\Delta$ , %
	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\rho_0$	$\rho$	
1	1,325	1,086	1010,0	1005,9	-0,40
2	1,28	1,77	1015,2	1016,5	+0,13
3	1,25	2,36	1026,2	1025,9	-0,03
4	1,20	3,26	1036,5	1038,7	+0,21
5	4,22	0,39	975,0	973,5	-0,15
6	4,11	1,088	988,0	985,8	-0,21
7	4,007	1,773	1001,5	996,8	-0,47
8	3,88	2,39	1006,1	1006,7	+0,06
9	3,74	3,295	1022,1	1020,3	-0,13
10	5,8	0,4	963,1	965,0	+0,19
12	4,96	3,48	996	1014	+1,5

Табл. 2 содержит значения плотности совместных растворов в воде аммиака,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и аминокомплексов меди и цинка. Указанные растворы отличаются составом и способом приготовления. Растворы 1 – 11 получены внесением хлоридов меди и цинка в совместный раствор аммиака и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Растворы 12 – 21 получены растворением оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  в аммиачно-аммонийном растворе. Как и в аммонийно-аммиачных растворах, содержание аммиака в растворах аммиакатов металлов уменьшается из-за роста объема пробы при внесении в аммиачную воду солей и оксидов. Для растворов, приготовленных растворением оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$ , изменение соотношения меди и цинка ограничено условиями равновесия в полученной системе [7].

Для всех изученных растворов плотность по сравнению с плотностью аммиачной воды соответствующей концентрации изменяется симбатно с изменением концентраций  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и комплексов меди и цинка, однако, между приростом плотности и ростом концентраций  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и комплексов металлов пропорциональность отсутствует. Заметного различия во влиянии на прирост плотности комплексов меди или цинка не отмечено.

Таблица 2

Плотность совместных водных растворов аммиака, NH<sub>4</sub>Cl, аммиаков меди и цинка при 293 К  
 Table 2. The density of the aqueous solutions of ammonia, NH<sub>4</sub>Cl, ammoniates of copper and zinc at 293 K

№ раствора	Концентрации, моль/л				Плотность, г/л		Δ, %
	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	ρ <sub>0</sub>	ρ	
1	5,39	0,92	—	0,100	995,8	984,2	-1,17
2	5,05	0,91	—	0,301	1013,8	1009,6	-0,41
3	5,20	0,90	—	0,552	1037,0	1038,2	+0,12
4	5,24	0,895	—	0,916	1084,2	1088,0	+0,35
5	5,07	1,74	—	0,552	1055,4	1052,3	-0,30
6	5,23	0,897	0,925	—	1088,4	1087,0	-0,13
7	5,39	0,893	0,140	—	992,6	988,4	-0,42
8	5,01	0,913	0,517	—	1032,5	1035,1	+0,25
9	5,16	0,897	0,348	—	1012,4	1114,2	+0,18
10	10,2	1,68	0,510	0,539	1108,8	1110,7	+0,17
11	11,3	1,72	0,241	1,78	1201,5	1202,7	+0,10
12	5,24	5,12	—	1,53	1123,4	1121,8	-0,14
13	10,3	5,18	—	1,99	1127,3	1125,6	-0,15
14	5,24	3,19	1,05	—	1054,7	1057,9	+0,31
15	10,6	4,99	2,1	—	1133,7	1131,4	-0,20
16	2,91	5,12	0,27	0,49	1074,2	1082,9	+0,81
17	5,32	5,18	0,31	1,35	1115,6	1109,5	-0,55
18	5,39	5,11	0,44	1,34	1127,1	1139,6	+1,11
19	8,51	6,12	0,79	1,52	1183,9	1180,0	-0,33
20	7,99	5,15	0,65	1,61	1182,1	1165,5	-1,40
21	10,99	5,97	0,75	2,00	1207,1	1205,5	-0,13

Зависимость плотности изученных растворов от их состава нами аппроксимирована уравнением:

$$\rho = \rho_1 + a [\text{NH}_4\text{Cl}]^n + b [\text{Me}]^m \quad (1)$$

В уравнении (1) ρ<sub>1</sub> – плотность аммиачной воды при концентрации, соответствующей ее содержанию в рассматриваемом растворе, [NH<sub>4</sub>Cl] и [Me] – концентрация NH<sub>4</sub>Cl и сумма концентраций металлов, моль/л; *a* и *b* – коэффициенты пропорциональности. Коэффициенты и показатели степени в уравнении (1) составляют: *a* = 16,4; *n* = 0,933; для растворов аммиаков цинка и меди, полученных растворением в аммонийно-аммиачном растворе хлоридов меди и цинка, *b* = 120, *m* = 1,047; для растворов аммиаков меди и цинка, полученных растворением в этом растворе CuO и ZnO, *b* = 46; *m* = 1,44.

Из табл. 1, 2 видно, что для изученных растворов ошибки расчета плотности по уравнению (1) лежат в интервале от -1,27% до +1,11% ρ<sub>0</sub>. Средняя относительная ошибка равна ±0,41% для растворов, содержащих комплексы меди и цинка, и ±0,32% для аммонийно-аммиачных растворов.

Результаты расчета по уравнению (1) с точностью до ±3% совпадают с известными [6] величинами плотности растворов аммиаков цинка и меди.

При внесении в аммиачную воду NH<sub>4</sub>Cl, соединений меди и цинка объем полученного раствора всегда больше объема исходной аммиачной воды, так как рост плотности раствора при внесении указанных компонентов меньше роста его массы.

Полученные данные могут быть использованы в проектных расчетах установок по извлечению меди и цинка из техногенных отходов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. МинПром Информационное агентство URL: <http://minprom.ua/news/155814.html> / (Дата обращения: 10.03.2015); The Ministry of industry: [Electronic resource] URL: <http://minprom.ua/news/155814.html> / (Reference date: 10.03.2015) (in Russian).
2. Гагарина Т.Б., Перетрутов А.А., Ксандров Н.В., Павлова И.В. Оптимизация аммонийно-аммиачного выщелачивания цинка из шлака медной плавки // Сб. тр. XII Междунар. Молодежн. научно-технич. конф. «Будущее технической науки». НГТУ им. Р.Е. Алексеева. Н. Новгород. 2013. С. 61; Gagarina T.B., Peretrutov A.A., Ksandrov N.V., Pavlova I.V. Optimization of ammonium-ammonia leaching of zinc from slag copper smelting // Proceedings of XII International Youth Scientific Conference "The Future of Technical Science". NSTU by R.E. Alexeyev. Nizhny Novgorod. 2013. P. 61 (in Russian).
3. Кайтмазов Н.Г. Производство металлов за полярным кругом. Технологическое пособие. Норильск: Антей лимитед. 2007. С. 296; Kaiytmazov N.G. Metal production over the Arctic Circle. The technical textbook. Norilsk: Antey Limited. 2007. P. 296 (in Russian).
4. Перетрутов А.А., Ким П.П., Чубенко М.Н., Якунин Ю.И. // Ж. физ. химии. 2009. Т. 83. Вып. 8. С. 1594-1597; Peretrutov A.A., Kim P.P., Chubenko M.N., Yakunin Yu.I. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2009. V. 83. N 8. P. 1594-1597 (in Russian).
5. Перетрутов А.А. Физико-химические основы и технологические принципы извлечения соединений цинка и меди аммиачно-аммонийной экстракцией. Автореф. Д.т.н. Н.Новгород: НГТУ. 2010. 38 с.; Peretrutov A.A. Physical and chemical bases and technological principles of extracting compounds of zinc and copper with ammonia-ammonium extraction. Extended abstract of dissertation for doctor degree on engineering sciences. Nizhny Novgorod: NNTU. 2010. 38 p. (in Russian).
6. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 1. С. 56-60; Afanasyev V.N., Tunina E.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 1. P. 56-60 (in Russian).
7. Перетрутов А.А., Ким П.П., Чубенко М.Н. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. Вып. 10. С. 1998-2000; Peretrutov A.A., Kim P.P., Chubenko M.N. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2009 V. 83. N 10. P. 1998-2000 (in Russian).

**В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мошенская, Б.И. Кашкаров**

Вячеслав Васильевич Слепушкин, Юлия Вячеславовна Рублинецкая, Елена Юрьевна Мошенская (✉)  
Кафедра аналитической и физической химии, Самарский государственный технический университет,  
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244  
E-mail: physchem@samgtu.ru, lmos@rambler.ru (✉)

Борис Игоревич Кашкаров

Экспертно-исследовательское отделение №1, Экспертно-криминалистическая служба региональный филиал  
центрального экспертно-криминалистического таможенного управления, 443051, Самара, ул. Алма-Атинская,  
д. 29, корп. 41  
E-mail: boris.kashkarov@gmail.com

## АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ РАСТВОРЯЮЩЕЙСЯ ФАЗЫ ГЕТЕРОГЕННОГО СПЛАВА В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

*В развитие предыдущих исследований процесса анодного растворения гетерогенных сплавов в условиях локальной вольтамперометрии (ЛВА), представлены новые выражения для коэффициентов активности растворяющейся фазы и градуировочных характеристик  $i=f(C)$ .*

**Ключевые слова:** локальная вольтамперометрия, коэффициенты активности, активность, анодное растворение, гетерогенные сплавы, градуировочные характеристики, парциальные токи

**V.V. Slepushkin, Yu.V. Rublinetskaya, E.Yu. Moshchenskaya, B.I. Kashkarov**

Vyacheslav V. Slepushkin, Yuliya V. Rublinetskaya, Elena Yu. Moshchenskaya (✉)

Department of Analytical and Physical Chemistry, Samara State Technical University, 443100 Samara,  
Molodogvardeyskaya Str., 244, Russia  
E-mail: physchem@samgtu.ru, lmos@rambler.ru (✉)

Boris I. Kashkarov

Regional branch of forensic services, 443051, Samara, Alma-Atinskaya str., 29, block 41  
e-mail: boris.kashkarov@gmail.com

## ACTIVITY AND ACTIVITY COEFFICIENTS OF DISSOLVING PHASE OF HETEROGENEOUS ALLOY UNDER CONDITIONS OF LOCAL VOLTAMPEROMETRY

*The new expressions for the activity coefficients of dissolving phase and for calibration curves  $i=f(C)$  are presented as the result of development of previous studies of an anode dissolution process of heterogeneous alloys at the conditions of local voltammetry.*

**Key words:** local voltammetry, activity coefficients, heterogeneous alloy, anode dissolution, calibration parameters, partial currents

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1-5] для определения коэффициентов активности фазы гетерогенного сплава расчет коэффициента активности осуществлялся по следующему уравнению:

$$f_i = \frac{N_i^{p-p}}{N_i^{cnl}}, \quad (1)$$

где  $N_i^{p-p}$  – молярная доля компонента в растворе (находится из гибридной вольтамперной кривой,

на третьей стадии поляризации [5]),  $N_i^{cnl}$  – молярная доля компонента в сплаве (заведомо известная величина). Способ отличается достаточной трудоёмкостью и длительностью осуществления.

С другой стороны [5-7] были предложены следующие уравнения для парциальных токов растворения фаз двухкомпонентного гетерогенного сплава (А-В):

$$i_A = I_A^{\max} \cdot N_A \text{ и } i_B = I_B^{\max} \cdot N_B, \quad (2)$$

$$i_A = \frac{I_A^{\max}}{1 + \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \cdot (a \cdot C_A + b)}, \quad (3)$$

где  $N_A, N_B$  – молярная доля компонентов в сплаве;  $I_A^{\max}, I_B^{\max}$  – максимальный ток растворения чистых компонентов;  $C_A, C_B$  – содержание компонента в сплаве, % масс;  $\gamma_A, \gamma_B$  – плотность компонентов, г/см<sup>3</sup>;  $a$  и  $b$  – эмпирические постоянные. Причем уравнение (2) описывало морфологию диаграмм «состав-ток» качественно, а уравнение (3) количественно. Чтобы уравнение (2) соответствовало реальным зависимостям парциального тока растворения от состава, в него необходимо ввести коэффициент активности ( $f_i$ ) компонента. Тогда:

$$i_A = I_A^{\max} \cdot N_A \cdot f_A \text{ и } i_B = I_B^{\max} \cdot N_B \cdot f_B. \quad (4)$$

Объединяя (3) и (4), для коэффициента активности имеем следующее выражение:

$$f_A = \frac{C_A + C_B \cdot \frac{M_A}{M_B}}{C_A + C_B \cdot (a' \cdot C + b')}, \quad (5)$$

где  $M_A, M_B$  – молекулярные массы компонентов, г/моль;  $a' = a \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$ ;  $b' = b \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$ . Если проанализировать уравнение (5), то при  $C_A \rightarrow 100, f_A \rightarrow 1$ , а при

$C_A \rightarrow 0, f_A \rightarrow f_{0,A} = \frac{1}{b'} \cdot \frac{M_A}{M_B}$ , то есть к постоянной

величине – коэффициенту активности компонента при бесконечно малой концентрации ( $f_{0,A}$ ). Тогда становится ясным физический смысл эмпирической постоянной  $b$  в уравнении (3):

$$b = \frac{1}{f_{0,A}} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \cdot \frac{M_A}{M_B}. \quad (6)$$

Кроме того очевидно, что коэффициенты активности компонентов можно рассчитать из соотношения (4), используя экспериментальные данные по токам растворения фаз сплава [5]:

$$f_A = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{i_A}{I_A^{\max}} \text{ и } f_B = \frac{1}{N_B} \cdot \frac{i_B}{I_B^{\max}} \quad (7)$$

Также очевидно, что значения коэффициентов активности компонентов, найденные по уравнениям (1), (5) и (7) для эвтектических сплавов Cd-Bi, Sn-Bi и Cd-Sn должны совпадать – рис. 1-3, табл. 1-3.

Зная коэффициенты активности, можно рассчитать активность ( $a_{\phi_i}$ ) растворяющейся фазы:

$$a_{\phi_i} = N_{\phi_i} \cdot f_{\phi_i} \quad (8)$$

Результат расчета представлен на рис. 2.

Из рис. 1-3 и табл. 1-3 очевидно, что гибридный способ ЛЭА [5] для систем сплавов Cd-Bi и Sn-Bi дает заниженные результаты по значениям активности и коэффициентам активности кадмия и олова.

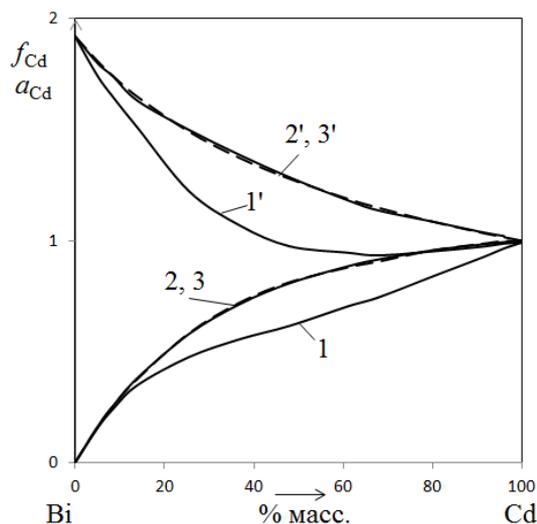


Рис. 1. Активность (1, 2, 3) и коэффициенты активности (1', 2', 3') Cd в матрице сплавов Cd-Bi при его растворении в 1 М NaClO<sub>4</sub> в условиях локальной вольтамперометрии – ур. (1), (5) и (7) соответственно

Fig. 1. Activity (1, 2, 3) and activity coefficients (1', 2', 3') of Cd in a matrix of Cd-Bi alloys at its dissolution in 1M NaClO<sub>4</sub> at the conditions of local voltammetry according to eq. (1), (5) and (7), respectively

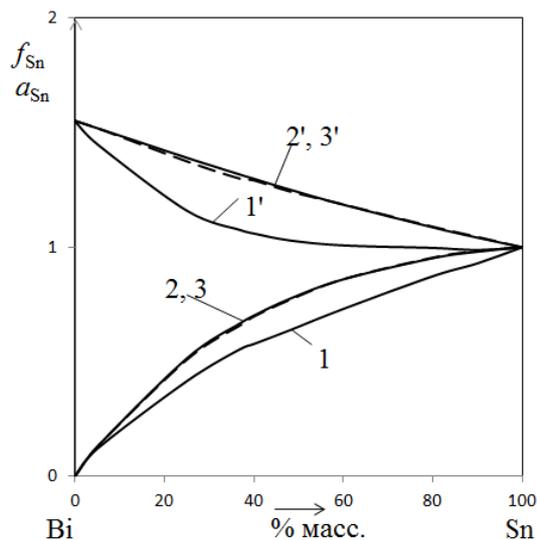


Рис. 2. Активность (1, 2, 3) и коэффициенты активности (1', 2', 3') Sn в матрице сплавов Sn-Bi при его растворении в 1 М NaClO<sub>4</sub> в условиях локальной вольтамперометрии; 1, 2, 3 – ур. (1) и (8), (5) и (8), (7) и (8) соответственно; 1', 2', 3' – ур. (1), (5) и (7) соответственно

Fig. 2. Activity (1, 2, 3) and activity coefficients (1', 2', 3') of Sn in matrix of Sn-Bi alloys at its dissolution in 1M NaClO<sub>4</sub> at the conditions of local voltammetry; 1, 2, 3 correspond to eq. (1) and (8), (5) and (8), (7) and (8), respectively; 1', 2', 3' correspond to eq. (1), (5) and (7), respectively

В то же время, активность и коэффициенты активности кадмия в системе Cd-Sn, рассчитанные по уравнениям (1) и (7), хорошо совпадают. Следовательно, можно сделать вывод о том, что более надежные результаты дают уравнения (7) и (8) соответственно.

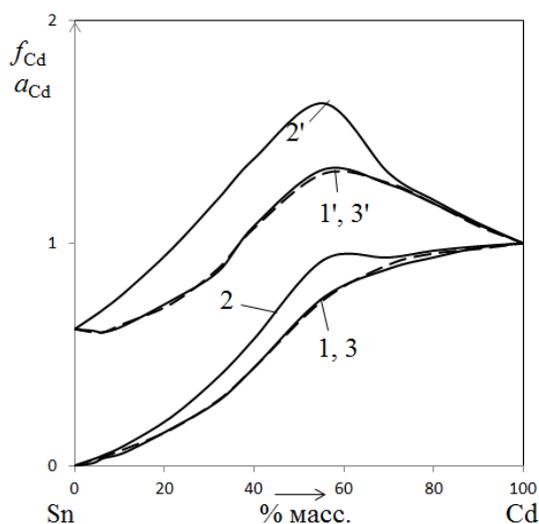


Рис. 3. Активность (1, 2, 3) и коэффициенты активности (1', 2', 3') Cd в матрице сплавов Cd-Sn при его растворении в 1 М NaClO<sub>4</sub> в условиях локальной вольтамперометрии; 1, 2, 3 – ур. (1) и (8), (5) и (8), (7) и (8) соответственно; 1', 2', 3' – ур. (1), (5) и (7) соответственно  
 Fig. 3. Activity (1, 2, 3) and activity coefficients (1', 2', 3') of Cd in matrix of Cd-Sn alloys at its dissolution in 1 M NaClO<sub>4</sub> at the conditions of local voltammetry; 1, 2, 3 correspond to eq. (1) and (8), (5) and (7), (8), respectively. 1', 2', 3' correspond to eq. (1), (5) and (7), respectively

Таблица 1

**Коэффициенты активности кадмия в матрице сплавов кадмий-висмут при его растворении в 1 М NaClO<sub>4</sub> в условиях локальной вольтамперометрии**  
**Table 1. Activity coefficients of cadmium in a matrix of alloys of bismuth-cadmium at its dissolution in 1M NaClO<sub>4</sub> at the conditions of local voltammetry**

Содержание Cd в сплаве, % масс.	Молярная доля Cd в сплаве	Коэффициент активности кадмия, $f_{Cd}$		
		Ур. (1)	Ур. (5)	Ур. (7)
5,0	0,089	1,743	1,81	1,605
8,5	0,147	1,647	1,742	1,701
14,0	0,232	1,508	1,648	1,616
25,5	0,389	1,223	1,429	1,429
37,0	0,522	1,067	1,371	1,385
48,0	0,632	0,975	1,279	1,286
61,0	0,744	0,946	1,189	1,182
68,0	0,798	0,934	1,148	1,141
80,0	0,881	0,952	1,085	1,074
91,0	0,949	0,973	1,036	1,03
96,0	0,978	0,987	1,015	1,013

Примечание:  $M_{Cd}=112,41$  г/моль,  $M_{Bi}=208,98$  г/моль,  $\gamma_{Cd}=8,65$  г/см<sup>3</sup>,  $\gamma_{Bi}=9,79$  г/см<sup>3</sup>,  $a'=-0,00126$  1/%,  $b'=0,28$ ,  $f_{0,Cd}=1,921$

Note:  $M_{Cd}=112.41$  g/mol,  $M_{Bi}=208.98$  g/mol,  $\gamma_{Cd}=8.65$  g/cm<sup>3</sup>,  $\gamma_{Bi}=9.79$  g/cm<sup>3</sup>,  $a'=-0.00126$  1/%,  $b'=0.28$ ,  $f_{0,Cd}=1.921$

На основании вышеизложенного, можно предложить новые уравнения градуировочной кривой в локальной вольтамперометрии гетерогенных сплавов. Для двухкомпонентной системы А-В:

$$i_A = I_A^{\max} \cdot a_A \text{ и } i_B = I_B^{\max} \cdot a_B \quad (9)$$

Таблица 2

**Коэффициенты активности олова в матрице сплавов олово-висмут при его растворении в 1 М NaClO<sub>4</sub> в условиях локальной вольтамперометрии**  
**Table 2. Activity coefficients of tin in a matrix of the tin-bismuth alloy at its dissolution in 1M NaClO<sub>4</sub> at the conditions of local voltammetry**

Содержание Sn в сплаве, % масс.	Молярная доля Sn в сплаве	Коэффициент активности олова, $f_{Sn}$		
		Ур. (1)	Ур. (5)	Ур. (7)
5,0	0,085	2,369	1,522	1,368
25,0	0,369	1,122	1,392	1,371
37,0	0,508	1,094	1,317	1,293
40,0	0,540	1,070	1,300	1,292
48,0	0,619	1,030	1,253	1,244
60,0	0,725	1,008	1,187	1,187
80,0	0,875	0,997	1,087	1,090
90,0	0,940	0,988	1,042	1,045

Примечание:  $M_{Sn}=118,71$  г/моль,  $M_{Bi}=208,98$  г/моль,  $\gamma_{Sn}=7,31$  г/см<sup>3</sup>,  $\gamma_{Bi}=9,79$  г/см<sup>3</sup>,  $a'=-0,00205$  1/%,  $b'=0,366$ ,  $f_{0,Cd}=1,553$

Note:  $M_{Sn}=118.71$  g/mol,  $M_{Bi}=208.98$  g/mol,  $\gamma_{Sn}=7.31$  g/cm<sup>3</sup>,  $\gamma_{Bi}=9.79$  g/cm<sup>3</sup>,  $a'=-0.00205$  1/%,  $b'=0.366$ ,  $f_{0,Cd}=1.553$

Таблица 3

**Коэффициенты активности кадмия в матрице сплавов кадмий-олово при его растворении в 1 М NaClO<sub>4</sub> в условиях локальной вольтамперометрии**  
**Table 3. Activity coefficients of cadmium in a matrix of cadmium-tin alloys at its dissolution in 1M NaClO<sub>4</sub> at the conditions of local voltammetry**

Содержание Cd в сплаве, % масс.	Молярная доля Cd в сплаве	Коэффициент активности кадмия, $f_{Cd}$		
		Ур. (1)	Ур. (5)	Ур. (7)
4,0	0,042	0,262	0,668	0,500
6,5	0,068	0,500	0,704	0,541
11,0	0,115	0,504	0,775	0,639
21,5	0,224	0,742	0,970	0,727
32,0	0,332	0,873	1,199	0,886
40,0	0,413	1,179	1,380	1,068
55,5	0,568	1,332	1,629	1,313
70,0	0,711	1,245	1,316	1,270
80,0	0,808	1,157	1,195	1,180
90,0	0,906	1,083	1,090	1,076

Примечание:  $M_{Cd}=112,41$  г/моль,  $M_{Sn}=118,71$  г/моль,  $\gamma_{Cd}=8,65$  г/см<sup>3</sup>,  $\gamma_{Bi}=7,31$  г/см<sup>3</sup>,  $a'=-0,026$  1/%,  $b'=1,543$  (при 0-70% масс Cd),  $a'=-0,0019$  1/%,  $b'=0,293$  (при 70-100% масс Cd)

Note:  $M_{Cd}=112.41$  g/mol,  $M_{Sn}=118.71$  g/mol,  $\gamma_{Cd}=8.65$  g/cm<sup>3</sup>,  $\gamma_{Bi}=7.31$  g/cm<sup>3</sup>,  $a'=-0.026$  1/%,  $b'=1.543$  (at 0 - 70% mass. Cd),  $a'=-0.0019$  1/%,  $b'=0.293$  (at 70-100% mass. Cd)

Или с учетом выведенного ранее [5, 8] уравнения:

$$i_A = \frac{I_A^{\max}}{1 + \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \cdot K \left(1 \pm \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot C_A\right)}, \quad (10)$$

где  $K=b$ ;  $\sigma$  – параметр, характеризующий распределение фаз в матрице сплава, имеем:

$$i_A = \frac{I_A^{\max}}{1 + \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{1}{f_{0,A}} \cdot \frac{M_A}{M_B} \cdot (1 \pm \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot C_A)} \quad (11)$$

Очевидно, что уравнение (11) не содержит эмпирических постоянных  $a$  и  $b$ , то есть более корректно описывает градуировочную кривую  $i=f(C)$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания в сфере научной деятельности в части проведения научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок) по проекту "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Муковнина Г.С., Гаркушин И.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 6. С. 149-151;  
Rublinskaya Yu.V., Slepushkin V.V., Mukovnina G.S., Garkushin I.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 6. P. 149-151 (in Russian).
2. Рублинецкая Ю.В. // Изв. Самарск. научн. центра РАН. Спец. вып. Химия и хим. технология. 2004. С. 40-48;  
Rublinskaya Yu.V. // Izv. Samarskogo nauchnogo tsentra RAN. Spets. vyp. Khimiya i khim. tekhnologiya. 2004. P. 40-48 (in Russian).
3. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В., Муковнина Г.С., Коврига Ю.П., Назмутдинов А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 5. С. 80-82;
4. Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Муковнина Г.С., Коврига Ю.П., Назмутдинов А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 5. С. 83;  
Rublinskaya Yu.V., Slepushkin V.V., Mukovnina G.S., Kovriga Yu.P., Nazmutdinov A.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 5. P. 83 (in Russian).
5. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ. М.: Физматлит. 2010. 312 с.;  
Slepushkin V.V., Rublinskaya Yu.V. Local electrochemical analysis. M.: Fizmatlit. 2010. 312 p. (in Russian).
6. Слепушкин В.В., Суськина Е.М., Ильиных Е.О., Рублинецкая Ю.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 6. С. 101-102;  
Slepushkin V.V., Sus'kina E.M., Il'inykh E.O., Rublinskaya Yu.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 6. P. 101-102 (in Russian).
7. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электрохимические методы. М.: Химия. 1988. 239 с.;  
Braiynina Kh.Z., Neiman E.Ya., Slepushkin V.V. Inversion electrochemical methods. M.: Khimiya. 1988. 239 p. (in Russian).
8. Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Ильиных Е.О., Суськина Е.Л. // Изв. вузов. Сев-Кавказ. рег. Естеств. науки. Спец. вып. Проблемы электрохимии и экологии. 2008. С. 81-83.;  
Rublinskaya Yu.V., Slepushkin V.V., Il'inykh E.O., Sus'kina E.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Sev-Kavkaz. reg. Estestvennye nauki. Spets. vyp. Problemy elektrokhemii i ekologii. 2008. P. 81-83 (in Russian).

**Ю.М. Артемкина, Ю.Д. Загоскин, Н.М. Кузнецов, В.В. Щербаков**

Юлия Михайловна Артемкина, Юрий Дмитриевич Загоскин, Никита Михайлович Кузнецов, Владимир Васильевич Щербаков (✉)

Кафедра общей и неорганической химии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, Российская федерация

E-mail: yulyart@muctr.ru, shcherb@muctr.ru (✉)

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

*Проанализированы концентрационная и температурная зависимости удельной электропроводности (ЭП) водных растворов HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>. Показано, что при температуре 298,15 К максимальная удельная ЭП растворов кислот не превышает значение предельной высокочастотной ЭП воды. Получено аналитическое уравнение, позволяющее на основе максимальной ЭП раствора и отвечающей ей концентрации рассчитывать ЭП растворов кислот в широком интервале концентраций и температур.*

**Ключевые слова:** удельная электропроводность, водные растворы, неорганические кислоты

**Yu.M. Artemkina, Yu.D. Zagoskin, N.M. Kuznetsov, V.V. Shcherbakov**

Yuliya M. Artemkina, Yuriy D. Zagoskin, Nikita M. Kuznetsov, Vladimir V. Shcherbakov (✉)

Department of General and Inorganic Chemistry, D. Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miusskaya sq., 9, Russia

E-mail: yulyart@muctr.ru, shcherb@muctr.ru (✉)

## REGULARITIES IN ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME INORGANIC ACIDS

*The concentration and temperature dependences of the specific electric conductivity (EC) of aqueous solutions of HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HBF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, and H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> were analyzed. It was shown that at a temperature of 298 K maximum specific EC of solutions of acids does not exceed the value of the limit high-frequency EC of water. The analytical equation allowing on the basis of maximum EC and corresponding to it concentration to calculate the EC of acid solutions in a wide range of concentrations and temperatures was obtained.*

**Key words:** specific conductivity, aqueous solutions, inorganic acids

Способность проводить электрический ток является важнейшим свойством растворов электролитов. Максимальная удельная проводимость наблюдается в водных растворах сильных неорганических кислот [1, 2]. При повышении концентрации удельная электропроводность (ЭП) водных растворов неорганических кислот возрастает и в концентрированных растворах проходит через максимум.

Максимум на концентрационной зависимости удельной ЭП является характерным свой-

ством системы электролит-вода [1, 3-6]. Отвечающую максимуму ЭП концентрацию обычно связывают с гидратацией ионов и ассоциацией электролита [3]. В частности, усиление гидратации ионов приводит к уменьшению концентрации, отвечающей максимуму ЭП. В работе [4] выделяются две структурные области в растворе. Слева от максимума – область, построенная на основе структуры воды, и справа – область слабо проводящей ионной подсистемы со структурой расплава или кристаллогидрата. В растворах сильных

электролитов повышение температуры приводит к смещению максимума в сторону больших концентраций [1,5], в то время как в водных растворах слабых электролитов положение максимума ЭП практически не зависит от температуры [7,8].

На рис. 1 в качестве примера приведены построенные по данным справочника [9] зависимости удельной ЭП водных растворов HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> от концентрации электролита. Следует отметить, что абсолютные величины максимальной ЭП водных растворов сильных кислот близки и практически не зависят от их природы. При температуре 298,15 К, например, максимальная удельная ЭП водных растворов HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равна 0,84±0,02 См/см [2,9]. Эта величина совпадает со значением предельной высококачественной (ВЧ) ЭП воды [10].

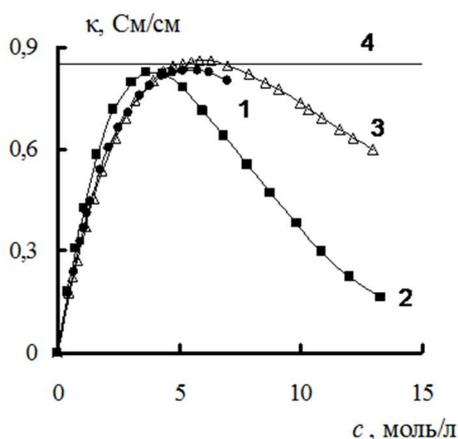


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП водных растворов от концентрации; 1 – HBr, 2 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – HNO<sub>3</sub>; 4 –  $\kappa_{\infty}$  воды; T=298,15 К

Fig. 1. The dependence of the specific EC of aqueous solutions of HBr (1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2), HNO<sub>3</sub> (3) and  $\kappa_{\infty}$  of water (4) at T=298.15 K on the electrolyte concentration according to [9]

Предельная ВЧ ЭП воды  $\kappa_{\infty}$  [10] определяется отношением ее фундаментальных характеристик: статической диэлектрической проницаемости (ДП)  $\epsilon_s$  к времени дипольной диэлектрической релаксации  $\tau$ :

$$\kappa_{\infty} = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\tau} \quad (1)$$

В этом выражении  $\epsilon_0$  – абсолютная ДП вакуума ( $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-14}$  Ф/см). Для воды при 298,15 К  $\epsilon_s=78,35$ , а  $\tau=8,25$  пс [11]. Подставляя эти величины в выражение (1) получаем  $\kappa_{\infty}(\text{H}_2\text{O})=0,84$  См/см. Диэлектрические характеристики воды, таким образом, как бы ограничивают максимальную ЭП водных растворов электролитов. В данном случае – растворов неорганических кислот (рис. 1).

Если максимальные при данной температуре значения удельной ЭП водных растворов неорганических кислот близки, то отвечающие им

концентрации зависят от природы кислоты. При этом, чем больше число атомов в молекуле кислоты, тем меньше величина концентрации  $c_{\text{max}}$ , отвечающей  $\kappa_{\text{max}}$  (табл. 1).

Таблица 1

Молярная концентрация ( $c_{\text{max}}$ ), соответствующая максимальной удельной проводимости ( $\kappa_{\text{max}}$ ) водных растворов неорганических кислот [9,12]  
Table 1. Molar concentration ( $c_{\text{max}}$ ), corresponding to the maximum specific conductivity ( $\kappa_{\text{max}}$ ) of aqueous solutions of inorganic acids [9,12]

Электролит	T, К	$c_{\text{max}}$ , МОЛЬ/Л	$\kappa_{\text{max}}$ , СМ/М
HCl	273,15	5,74	0,563
HBr	298,15	5,15	0,833
HNO <sub>3</sub>	293,15	5,84	0,806
HClO <sub>4</sub>	273,15	4,57	0,518
HBF <sub>4</sub>	297,65	4,39	0,658
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	298,15	3,64	0,825
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	298,55	2,60	0,760
H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	298,35	2,83	0,741

С ростом температуры, как выше отмечалось, происходит смещение концентрационного максимума удельной ЭП растворов кислот в сторону более высоких концентраций. На рис. 2 в качестве примера для водного раствора серной кислоты приведена зависимость  $c_{\text{max}}$  от температуры.

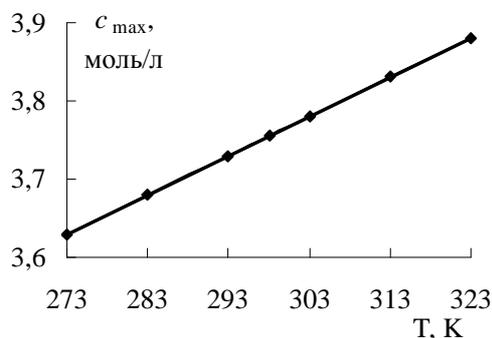


Рис. 2. Зависимость концентрации, отвечающей максимуму удельной электропроводности раствора серной кислоты, от температуры

Fig. 2. The dependence of the concentration corresponding to the maximum of specific conductivity of sulfuric acid on temperature

Как следует из представленной на рис. 2 зависимости, при повышении температуры практически линейно увеличивается концентрация, отвечающая максимальной проводимости раствора.

В опубликованной нами ранее работе [8] максимальная ЭП раствора  $\kappa_{\text{max}}$  и отвечающая ей концентрация  $c_{\text{max}}$  были использованы для обобщения концентрационной и температурной зависимости удельной ЭП водных растворов органических кислот. В этой работе было показано, что в широком интервале концентраций и температур на единую кривую укладываются величины при-

веденной электропроводности (отношение ЭП к максимальному ее значению при данной температуре  $\kappa/\kappa_{\max}$ ), если в качестве аргумента использовать приведенную концентрацию (отношение концентрации раствора к ее величине, отвечающей максимальной удельной ЭП  $c/c_{\max}$ ) [8].

Для обобщения ЭП водных растворов неорганических кислот в настоящей работе были также рассчитаны значения приведенной ЭП ( $\kappa/\kappa_{\max}$ ) и приведенной концентрации ( $c/c_{\max}$ ). Для водных растворов  $\text{HNO}_3$ , например, значения приведенной ЭП получены в интервале температур 253-303 К, а для растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 273-323 К. На рис. 3 приведена зависимость  $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$  для шести водных растворов неорганических кислот. На единую кривую в координатах  $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$  укладываются более 600 значений приведенной ЭП.

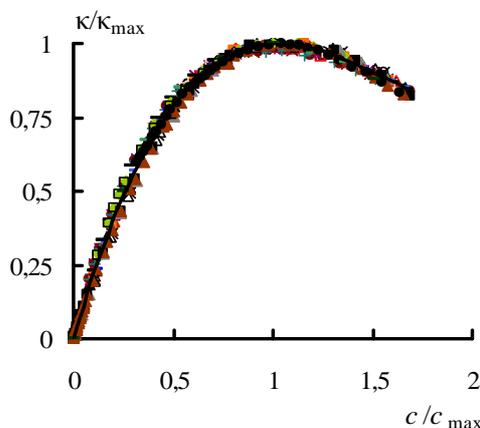


Рис. 3. Зависимость приведенной ЭП  $\kappa/\kappa_{\max}$  от приведенной концентрации  $c/c_{\max}$  для водных растворов  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$  по данным [9, 12]

Fig. 3. Dependence of reduced EP  $\kappa/\kappa_{\max}$  on the reduced concentration  $c/c_{\max}$  for aqueous solutions of  $\text{HNO}_3$  (1),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2),  $\text{HCl}$  (3),  $\text{HBr}$  (5),  $\text{HBF}_4$  (6) according to [9, 12]

Представленная на рис. 3 зависимость  $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$  для водных растворов исследуемых неорганических кислот описывается уравнением:

$$\kappa/\kappa_{\max} = 0,359 (c/c_{\max})^3 - 1,692 (c/c_{\max})^2 + 2,333 c/c_{\max} \quad (2)$$

В табл. 2 и 3 сопоставлены экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнения (2) величины удельной электропроводности растворов некоторых неорганических кислот.

Из представленных в этих таблицах данных следует, что погрешность рассчитанных с использованием уравнения (2) величин удельной электропроводности водных растворов кислот не превышает 3%. С такой ошибкой уравнение (2) может быть использовано для оценки удельной ЭП водных растворов исследованных неорганических кислот.

Таблица 2

Сопоставление экспериментальных ( $\kappa_{\text{эксп}}$ ) [9] и расчетных ( $\kappa_{\text{расч}}$ ) величин удельной ЭП (См/см) водных растворов  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Table 2. Comparison of experimental ( $\kappa_{\text{exp}}$ ) [12] and calculated ( $\kappa_{\text{calc}}$ ) values of specific EC (Sm/cm) of aqueous solutions of  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$c$ , моль/л	$T$ , К	$\kappa_{\text{эксп}}$	$\kappa_{\text{расч}}$	$\delta$ , %
<b>HCl</b>				
3,560	253,15	0,3016	0,2987	1,0
8,127	273,15	0,5359	0,5385	0,5
9,867	283,15	0,5750	0,5774	0,4
<b>HNO<sub>3</sub></b>				
3,208	263,15	0,4001	0,3995	0,1
7,131	273,15	0,5676	0,5758	1,4
8,554	293,15	0,7446	0,7482	0,5
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>				
0,7502	273,15	0,2116	0,2140	1,1
2,309	283,15	0,5746	0,5707	0,7
5,960	293,15	0,7813	0,7776	0,5

Таблица 3

Сопоставление экспериментальных ( $\kappa_{\text{эксп}}$ ) [12] и расчетных ( $\kappa_{\text{расч}}$ ) величин удельной ЭП (См/см) водных растворов  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{H}_2\text{TiF}_6$

Table 3. Comparison of experimental ( $\kappa_{\text{exp}}$ ) [12] and calculated ( $\kappa_{\text{calc}}$ ) values of specific EC (Sm/cm) of aqueous solutions of  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{H}_2\text{TiF}_6$

$c$ , моль/л	$T$ , К	$\kappa_{\text{эксп}}$	$\kappa_{\text{расч}}$	$\delta$ , %
<b>HBF<sub>4</sub></b>				
1,543	286,95	0,3607	0,3551	1,6
2,562	297,85	0,5686	0,5633	0,9
4,751	318,85	0,8139	0,8165	0,3
<b>H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub></b>				
1,027	308,55	0,5871	0,5780	1,6
1,859	318,35	0,8871	0,8823	0,5
3,175	288,35	0,6439	0,6511	1,1
<b>H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub></b>				
1,170	318,35	0,6148	0,6059	1,4
2,552	308,75	0,8154	0,8178	0,3
3,799	298,35	0,6863	0,7048	2,7

## ВЫВОДЫ

Показано, что при 298,15 К максимальная удельная электропроводность водных растворов неорганических кислот ( $\kappa_{\max}$ ) по своей величине совпадает со значением предельной высокочастотной ЭП воды ( $\kappa_{\infty}$ ), которая равна 0,84 См/см.

В координатах приведенная ЭП ( $\kappa/\kappa_{\max}$ ) – приведенная концентрация ( $c/c_{\max}$ ) обобщены концентрационная и температурная зависимости удельной ЭП водных растворов исследованных неорганических кислот. Установлено, что на единую кривую укладываются более 600 экспериментальных значений ЭП.

Получено аналитическое уравнение, позволяющее с погрешностью, которая не превышает

3%, в широком интервале концентраций рассчитывать удельную ЭП водных растворов исследованных неорганических кислот.

*Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) и при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 10.2093.2014/К.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванов А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 10. С. 3 – 16;  
**Ivanov A.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1989. V. 32. N 10. P. 3 – 16 (in Russian).
2. **Добош Д.** Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир. 1980. 365 с.;  
**Dobosh D.** Electrochemical Data: Handbook for Electrochemists in Industry. Universities. – Amsterdam: Elsevier. 1975.
3. **Валяшко В.М., Иванов А.А.** // Журн. неорг. химии. 1979. Т. 23. № 10. С. 2752-2759;  
**Valyashko V.M., Ivanov A.A.** // Zhurn. Neorg. Khimii. 1979. V. 23. N 10. P. 2752-2759 (in Russian).
4. **Лященко А.К., Иванов А.А.** // Журн. структ. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 69-75;  
**Lyashchenko A.K., Ivanov A.A.** // Zhurn. Struct. Khimii. 1981. V. 22. N 5. P. 69-75 (in Russian).
5. **Федотов Н.В.** // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 9. С. 2398;  
**Fedotov N.V.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 1979. V. 53. N 9. P. 2398 (in Russian).
6. **Щербаков В.В.** // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 11. С. 1394-1397;  
**Shcherbakov V.V.** // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. N 11. P. 1292–1295.
7. **Харькин В.С., Лященко А.К.** // Ж. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2250-2255;  
**Kharkin V.S., Lyashchenko A.K.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 1992. V. 66. N 8. P. 2250-2255 (in Russian).
8. **Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.** // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1573-1575;  
**Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V.** // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. N 9. P. 1487-1489.
9. **Lobo V.M.M., Quaresma J.L.** Handbook of electrolyte solutions. Amsterdam: Elsevier. 1989. Pt.A. 1268 p. Pt.B. P. 1169-2353.
10. **Щербаков В.В., Артемкина Ю.М.** // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058 – 1061;  
**Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M.** // Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. N 6. P. 1048 – 1051.
11. **Kaatze U.** // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 132. N 3. P. 291-293.
12. **De Diego A., Madariaga J.M., Chapela E.** // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 201 – 208.

А.К. Баев

Алексей Кузьмич Баев

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1,  
 Российская Федерация  
 E-mail: alexeibaev@mail.ru

### ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИМЕТИЛИНДИЯ

*Изучено термическое разложение триметилиндия, установлены кинетические параметры, состав газообразных продуктов, предложен механизм протекающих реакций и определена энергия активации.*

**Ключевые слова:** разложение, триметилиндий, кинетика, газообразные продукты, механизм реакций

А.К. Баев

Aleksey K. Baev

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 153045, Ivanovo,  
 Akademicheskaya Str., 1, Russia  
 E-mail: alexeibaev@mail.ru

### THERMAL DECOMPOSITION OF TRIMETHYLINDIUM

*The thermal decomposition of trimethylindium was studied. The kinetic parameters, composition of gaseous products and activation energy were established. The mechanism of proceeding reactions was proposed.*

**Key words:** decomposition, trimethylindium, kinetics, gaseous products, reactions mechanism

Основой технологии получения полупроводниковых материалов с высокими физико-химическими свойствами в низкотемпературной области является процесс разложения. Успешному проведению процесса способствуют летучесть, стабильность и кинетические свойства соединений. Наиболее удачным сочетанием этих свойств обладают метильные и этильные соединения [1-4].

Органическим соединениям индия свойственно неблагоприятное соотношение этих свойств, поэтому изучение термораспада триэтил-, триизопропил- и триизобутилиндия провели в жидкой фазе, и было обосновано протекание процесса по радикальному механизму [5]. Результатом изучения разложения триметил- и триэтилиндия в токе гелия явились установление температур начала процесса при 543 К и 550,5 К и в токе водорода при 550,5 и 503 К соответственно [6]. По данным работы [2] разложение триметилиндия сопровождается образованием индия на поверхности реакционной камеры. В токе водорода три-

метилиндий разлагается по гомогенному механизму с энергией активации 239,9 кДж/моль и в токе азота по гетерогенному механизму [4]. Константы скорости этого процесса в токе гелия, водорода и дейтерия [7] описываются уравнениями

$$\lg K=17,9-44200/RT \quad (\text{He}),$$

$$\lg K=15-348700/RT \quad (\text{H}_2),$$

$$\lg K=13,4-325800/RT \quad (\text{D}_2),$$

Константы скорости обрыва первого и второго метильного радикала в токе толуола в интервале 550-781 К [3] представлены уравнениями

$$\lg K=15,71-386400/2,3 RT$$

$$\lg K=10,91-316900/2,3 RT$$

соответственно. Показано, что в токе толуола при низких температурах образуются полимеры  $(\text{InCH}_3)_n$ , и при повышенных температурах выделяется металлический индий [3].

Существенным недостатком в системе установленных экспериментальных данных при выборе условий получения пленок металлического индия является отсутствие кинетических харак-

теристик процесса разложения  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  в вакууме. Поэтому целью настоящей работы является изучение кинетики разложения триметилиндия и механизма этого процесса. Данное сообщение продолжает начатые ранее исследования триметил- [8] и триэтилгаллия [9].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение термораспада триметилиндия проводили статическим методом с мембранным нуль-манометром [8-10]. Триметилиндий, предварительно дегазированный вымораживанием в вакууме, разгоняли в ампулы переконденсацией жидким азотом на специальной стеклянной гребенке со шлифами. Концентрацию триметилиндия в мембранной камере поддерживали путем подбора навесок к объемам мембранных камер. Заполнение нуль-манометров проводили в цельнопаянной системе в вакууме переконденсацией жидким азотом. Давление пара в мембранной камере измеряли манометром марки МЧР-3 с ценой деления 0,1 мм рт. ст. Анализ газообразных продуктов разложения выполнили на хроматографе ЛХМ-72, колонки длиной 5 м с 18% динонилфталата, нанесенного на Stomatop-N, и 2 м с 20 % раствора  $\text{AgNO}_3$  в этиленгликоле, нанесенного на Stomatop-N-AB. Процедура выполненного эксперимента изложена в [8]. Исходное вещество содержало 99,8 мол % основного соединения.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам предварительных исследований установлен температурный интервал изучения 531-583 К и выбрана концентрации  $4,7 \cdot 10^{-4}$  мол·л<sup>-1</sup>, обеспечивающая давление ( $P_0$ ) в пределах 500 мм рт. ст. и отсутствие влияния газообразных продуктов разложения на этот процесс. В соответствии с условием эксперимента с использованием статического метода часть вещества успевает разложиться при достижении заданной температуры. В связи с этим при обработке исходных кинетических данных отсчет времени начинается с момента установления  $T = \text{const}$ , поэтому кинетические кривые (рис. 1) и полулогарифмические анаморфозы  $\ln(1-\alpha) = f(\tau)$  (рис. 2) не проходят через начало координат. Корреляция разложившегося триметилиндия с продуктами позволяет определять его парциальные давления до и после установления постоянства температуры. Параметр ( $\alpha$ ) может быть вычислен как отношение общего прироста давления к начальному давлению. Кинетические зависимости в виде прироста давления в системе за счет продуктов разложения, находящегося в корреляции с давлением разложившегося триметилиндия, от температуры (рис. 1) до степе-

ней разложения 70-80% описываются уравнением первого порядка

$$\Delta P_x = (P_k - P_0) = \alpha p_0(1 - e^{-k\tau}),$$

где  $P_k$  – давление после полного разложения соединения.

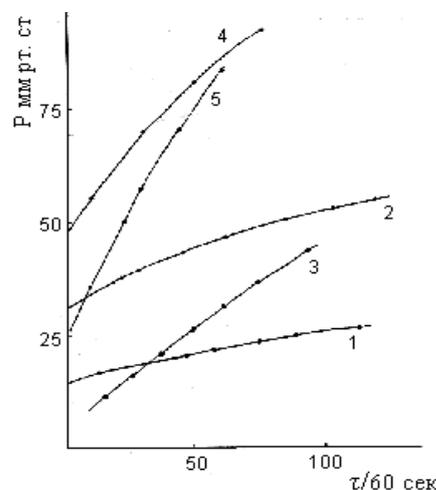


Рис. 1. Кинетические кривые термораспада триметилиндия. Температура, К: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583  
Fig. 1. Kinetic curves of thermal destruction of trimethylindium. Temperature, K: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583

Применение уравнений более высоких порядков при обработке кинетических кривых не привело к улучшению точности их описания.

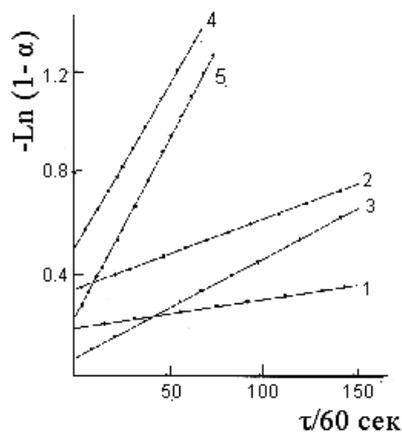


Рис. 2. Зависимость  $\ln(1-\alpha)=f(\tau)$  термораспада триметилиндия. Температура, К: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583  
Fig. 2. The dependence  $\ln(1-\alpha)=f(\tau)$  of trimethylindium thermo destruction. Temperature, K: 1 - 531, 2 - 551, 3 - 558, 4 - 573, 5 - 583

Обработка полученных результатов (рис. 1) методом наименьших квадратов дала следующие значения констант скорости (табл. 1).

Таблица 1

Константы скорости разложения триметилиндия  
Table. Rate constants of indium trimethyl

T, K	531	551	558	583
$K \cdot 10^{-5}, C^{-1}$	$2,17 \pm 0,08$	$5,07 \pm 0,03$	$7,62 \pm 0,08$	$22,5 \pm 0,1$

Зависимость полученных величин констант скоростей от температуры описывается уравнением  $\lg K = (7,21 \pm 0,4) - (121000 \pm 5000)/2,3 RT$ .

Кинетические параметры термического разложения триметилиндия существенно ниже, чем триэтилгаллия ( $E = 132 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [7] и триметилгаллия ( $E = 191 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [8]. Энергии активации разложения рассматриваемых соединений коррелируют с энергиями диссоциации связей M-R ( $D_{\text{In-CH}_3} = 169,4$ ,  $D_{\text{Ga-CH}_3} = 256,4$ ,  $D_{\text{Ga-C}_2\text{H}_5} = 224,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [11]. Аналогичная корреляция была впервые установлена и обоснована автором для карбонильных комплексов [12].

Разложение триметилиндия сопровождается образованием серого осадка на стенках мембранной камеры. Образование аналогичного осадка наблюдалось при термическом разложении триметил- [9] и триэтилгаллия [8]. Охлаждение мембранного нуль-манометра после эксперимента до температуры жидкого азота указало на отсутствие водорода в продуктах разложения. Изучение состава газообразных продуктов разложения триметилиндия (табл. 2) показало, что основными продуктами при всех изученных температурах являются метан (83-77 мол.%) и этан (10-15,9 мол.%). Содержание первого с повышением температуры уменьшается на 6-8% и второго увеличивается на 6%. Отношение содержания этана к метану возрастает с повышением температуры. Содержание пропана (1,8%), бутана (1,1%), изопентана (1,1%) и пентана (1,2-1,0%) остается практически неизменным, пропилена (0,7-1,1%) несколько увеличивается. Содержание изобутана, пентана и непредельных производных бутана не превышает 0,3% и 1-бутен-1 составляет 0,3-0,7 моль % в интервале температур 531-583 К.

Таблица 1

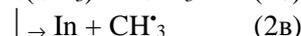
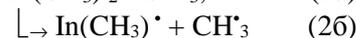
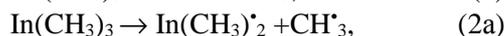
Состав продуктов термораспада триметилиндия (мол %)

Table 1. The composition of products of trimethylindium thermo destruction (mol%)

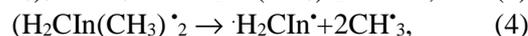
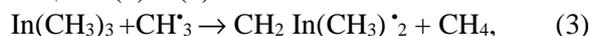
Компонент	Температура, К				
	531	551	558	579	583
CH <sub>4</sub>	83,2	84,6	85,4	77,0	77,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10,0	9,2	8,6	15,9	14,9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,8	1,4	1,2	1,9	1,8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,7	0,8	1,0	0,9	1,1
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1
1-бутен-1	0,3	0,4	0,5	0,5	0,7
n-1-бутен	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
n-2-бутен-2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,1	0,9	0,8	1,0	1,1
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1,2	1,0	0,7	0,9	1,0

На основании материального баланса твердого продукта, составленного по аналогии с описанным в [10] для диметилкадмия, установлено, что разложение триметилиндия сопровождается переходом 22% атомов углерода и 9% атомов водорода в состав конденсированной фазы. Отношение H:C в составе продукта конденсации составляет 1,22.

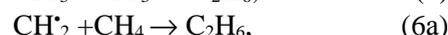
Высокий выход метана позволяет предположить протекание процесса разложения триметилиндия по радикальному механизму, включающему стадии (1) и (2а), (2б) и (2в)



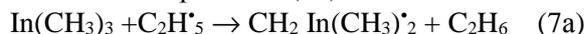
Высокий выход метана дает основание считать, что часть метана образуется по реакции H-перехода (3) с последующим распадом радикала по реакциям (4) и (5)



Неспособность метильного радикала участвовать в реакции диспропорционирования указывает на формирование этана по реакциям (6) и (6а)



Отсутствие этилена в продуктах термораспада триметилиндия указывает на то, что процесс диспропорционирования радикалов C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>·</sup> не реализуется. В связи с этим основное содержание этана образуется по реакции H-перехода (7а) и дополнительно по реакции (7б)



Значения констант скорости суммарного процесса термораспада примерно на 1-3 порядка выше значений констант скорости зарождения радикала CH<sub>3</sub><sup>·</sup> [10], поэтому очевидно, что вклад реакций (7а) и (7б) растет с повышением температуры, что способствует повышению содержания этана и снижению содержания метана.

Низкие значения  $\Delta = K_{\text{д}}/K_{\text{рек}}$  реакций диспропорционирования и рекомбинации [13, 14] обеспечивают незначительные содержания пропана и бутана, а также C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub> углеводородов и, следовательно, реакции (8) и (9) вносят незначительный вклад



При термораспаде триметилиндия образуется индий, содержащий продукты конденсации, которые в соответствии с данными работы [3] легко переходят в металлический индий в области 700 К.

Таким образом, процесс термораспада триметилиндия включает стадии зарождения и обрыва цепей и представляет собой простую последовательность свободно-радикальных реакций. Поскольку зарождение цепи является элементарным процессом, то разложение триметилиндия описывается кинетическим законом первого порядка.

Аналогичным механизмом описывается разложение триметилгаллия [8].

#### ВЫВОДЫ

Полученные экспериментальные данные по кинетическим параметрам, механизму и конечным твердым продуктам термического разложения триметилгаллия обеспечивают выбор условий получения полупроводниковых материалов индия разложением метильного соединения в низкотемпературной области.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Юденич С.А., Дружков О.Н., Марьин В.П., Додонов В.А.** // Тезисы докл. IV Всесоюзн. совещания "Применение металлорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов". Горький. 1983. С. 42;  
**Yudenich S.A., Druzhkov O.N., Maryin V.P., Dodonov V.A.** // Book of Abstract. IV All-Russian symposium "Application metal organic compounds for preparation of inorganically covering and materials" Gorky. 1983. P. 42 (in Russian).
2. **Stringfellow G.B.** // Prog. Cryst. Caract. 1989. V. 19. P. 115.
3. **Larsen C.A., Buchan N.I., Stringfellow G.B.** // J. Cryst. Growth. 1990. V. 102. N 1/2. P. 103.
4. **Squire D.W., Ducleg C.S., Lin M.C.** // J. Vac. Sci. Tech. B. 1985. V. 3. N 5-6. P. 1513.
5. **Петухов Г.Г., Шавбанова Н.Н., Щербаков В.И., Фалинская А.А.** // Труды по химии и хим. технологии. Межвузовский сб. Изд-во. Горьк. ун-та. 1973. № 2 (33) С. 115;  
**Petukhov G.G., Shavbanova N.N., Shcherbakov V.I., Falinskaya A.A.** // Works on Chemistry and chemic technology. Interuniversity collection. University of Gorky. 1973. N 2 (33) P. 115 (in Russian).
6. **Фаерман В.И., Александров Ю.А., Шаронова Е.Г.** // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 1. С. 133;  
**Faerman V.I., Alexandrov Yu. A., Sharonova E.G.** // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1987. V. 57. N 1. P. 133 (in Russian).
7. **Squire D.W., Ducleg C.S., Lin M.C.** // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 131. N 1-2. P.1127.
8. **Соколовский А.Е., Баев А.К.** // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. Вып. 6. С. 1210;  
**Sokolovskiy A. E., Baev A.K.** // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1993. V. 63. N 6. P. 1210 (in Russian).
9. **Соколовский А.Е., Баев А.К.** // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. Вып. 7. С. 1270;  
**Sokolovskiy A.E., Baev A.K.** // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1995. V. 65. N 7. P. 1270 (in Russian).
10. **Соколовский А.Е., Баев А.К.** // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 11. С. 2559;  
**Sokolovskiy A. E., Baev A.K.** // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1984. V. 54. N 11. P. 2559 (in Russian).
11. **Pielcher G.** Thermochemistry and Application to chemical and biochemical systems. NATO ASI. Series Dordicht. Lancaster.
12. **Баев А.К.** // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. Вып. 6. С. 1361;  
**Baev A.K.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 1980. V. 54. N 6. P. 1361 (in Russian).
13. **Стухович А.Д., Улицкий В.А.** Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. М.: Химия. 1975. С. 77;  
**Stukhovich A.D., Ulitskiy V.A.** Kinetics and thermodynamics of radical reaction of cracking. M.: Khimiya. 1975. P. 77 (in Russian).
14. **Магарилл П.З.** Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия. 1970. 224 с.;  
**Magarill P.S.** Mechanism and kinetic of homogeneous thermal transformation of hydrocarbons. M.: Khimiya. 1970. 224 p. (in Russian).

**С.И. Лазарев, С.В. Ковалев, В.Г. Казаков**

Сергей Иванович Лазарев (✉), Сергей Владимирович Ковалев, Вадим Геннадьевич Казаков  
Кафедра прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет, 392000 Тамбов, ул. Советская, 106, Российская федерация  
E-mail: tstu@admin.tstu.ru, sseedd@mail.ru, geometry@mail.nnn.tstu.ru (✉)

**ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА 2,2'-  
ДИБЕНЗТИАЗОЛИЛДИСУЛЬФИДА**

*В работе проведены экспериментальные исследования и представлены данные по кинетическим характеристикам мембран электробаромембранной очистки промывных вод электрохимического синтеза 2,2'-дибензтиазолилдисульфида, используемого в качестве ингибитора коррозии и химикатов-добавок для производства полимерных материалов. Выполнены экспериментальные исследования по определению радиуса пор мембран методом малоуглового рентгеновского рассеивания. Полученные данные по коэффициенту выделения, удельному потоку, радиусу пор и радиусу инерции позволяют прогнозировать и рассчитать кинетические коэффициенты электробаромембранного процесса очистки промывных вод производства 2,2'-дибензтиазолилдисульфида.*

**Ключевые слова:** электробаромембранный процесс, мембрана, аппарат, конструкция, очистка, радиус пор

**S.I. Lazarev, S.V. Kovalev, V.G. Kazakov**

Sergeiy I. Lazarev (✉), Sergeiy V. Kovalev, Vadim G. Kazakov  
Department of Applied Geometry and Computer Graphics, Tambov State Technical University, 392000 Tambov, Sovetskaya Str., 106, Russia  
E-mail: tstu@admin.tstu.ru, sseedd@mail.ru, geometry@mail.nnn.tstu.ru (✉)

**STUDIES OF KINETICS AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS  
OF ELECTROBAROMEMBRANE PURIFICATION OF RINSING WATERS OF PRODUCTION  
OF 2,2'-DIBENZOTHAZOLILEDISULPHIDE**

*The results of experimental studies are presented for the kinetic characteristics of the membranes of electrobaromembrane purification of rinsing waters of electrochemical synthesis of 2,2' - dibenzothiazoliledisulphide used as a corrosion inhibitor and chemical additives for the production of polymeric materials. The experimental studies for the determination the pore radius of the membranes were carried out by the method of low-angle X-ray scattering. The data obtained on the hindrance factor, specific flow, pore radius and radius of gyration allow to predict and to calculate the kinetic coefficients of electrobaromembrane process of purification of rinsing waters of 2,2' -2,2' - dibenzothiazoliledisulphide production.*

**Key words:** electrobaromembrane process, membrane, device, construction, purification, pore radius

**ВВЕДЕНИЕ**

При обработке сточных и промывных вод химических предприятий наряду с традиционными методами активно применяются перспективные мембранные методы разделения, которые доказали свои несомненные преимущества [1-3]. Промывные воды, полученные при отмывке целе-

вых продуктов (реагентов, например, – альтак (2,2'-дибензтиазолилдисульфид), используемых при производстве резины, отличаются высокой токсичностью и перед сбрасыванием в водоемы подвергаются глубокой очистке.

По сравнению с традиционными промышленно применимыми методами обработки раство-

ров мембранные методы широкого внедрения в промышленности пока не получили. Все это связано с отсутствием технологии процесса обработки растворов с применением стадии обратноосмотического или электробаромембранного разделения при обработке конкретного вида стоков и с необходимостью разработки аппаратов выделения веществ.

Цель работы – исследование кинетических и структурных характеристик процесса электробаромембранного выделения каптакса (2-меркаптобензтиазол) и гидроксида натрия из промывных вод электрохимического синтеза 2,2' – дибензтиазолилдисульфида (альтакса).

Применяемые в промышленности и лабораторной практике принципиальные технологические схемы баромембранного разделения жидких смесей с их достоинствами и недостатками широко описаны в литературных источниках [1-3]. Для данных методов основным недостатком является невозможность целевого извлечения (выделения) ценных веществ из растворов, что требует значительных усилий при дальнейшей переработке потока ретентата.

Перспективными мембранными процессами разделения растворов являются электробаромембранные методы, особенностью которых является наличие на выходе из аппарата прикатодного, прианодного пермеата и потока ретентата, которые в свою очередь легче перерабатывать или возвращать в технологическую линию производства определенного целевого продукта [4-7].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проницаемых коэффициентов проводились на установке, представленной на рис. 1, при значениях параметров варьирования  $P = 1,5-3,0$  МПа,  $i = 0,075$  А/м<sup>2</sup>,  $T = 295$  К для реальных промывных вод, взятых в НОЦ «Электрохимия» [8], ТГТУ – ИФХЭ РАН им. А.М. Фрумкина

Принцип работы установки заключался в следующем: из исходной емкости 2 через систему вентиляй высокого давления рабочий раствор нагнетался в камеры разделения электробаромембранной ячейки плоскокамерного типа 9, плунжерным насосом 3 (обозначение НД 100/63). Пройдя электробаромембранную ячейку плоскокамерного типа 9, дроссель 10 и поплавковые ротаметры 11, разделяемый раствор возвращался обратно в исходную емкость 2. Для сглаживания пульсаций давления и расхода рабочего раствора в системе установлен ресивер 5 с манометром 6. Ресивер 5 представляет собой цилиндрический сварной сосуд (объемом  $V = 3,5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>), предва-

рительно заполненный сжатым воздухом до давления, составляющего 30-40% от рабочего, компрессором высокого давления 4. Давление в установке контролируется образцовым манометром 7. В качестве измерительного манометра в установке использовался электроконтактный манометр 8, который выключает плунжерный насос 3 с помощью электроконтактного реле при повышении давления выше установленного значения. Расход раствора задавался рабочим ходом плунжерного насоса 3.

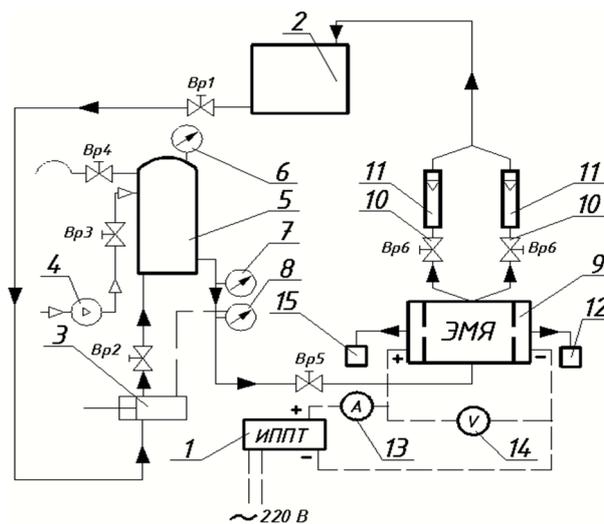


Рис. 1. Схема электробаромембранной установки: 1 – источник питания постоянного тока, 2 – исходная емкость, 3 – плунжерный насос, 4 – компрессор, 5 – ресивер, 6 – манометр, 7 – образцовый манометр 8 – электроконтактный манометр, 9 – электрохимическая мембранная ячейка, 10 – дроссель, 11 – поплавковый ротаметр, 12 – емкость прикатодного пермеата, 13 – амперметр, 14 – вольтметр, 15 – емкость прианодного пермеата

Fig. 1. Scheme of electrobaromembrane set-up: 1 - the source of DC power, 2 - initial volume, 3 - piston pump, 4 - compressor, 5 - receiver, 6 - manometer, 7 - standard manometer, 8 - electric-contact manometer, 9 - electrochemical membrane cell, 10 - choke, 11 - float rotameter, 12 - volume of cathode permeate, 13 - ammeter, 14 - voltmeter, 15 - volume of anode permeate

Эксперименты проводились по следующей методике. Перед началом экспериментальных исследований собирали электробаромембранную ячейку плоскокамерного типа 9, при этом предварительно подготовленную мембрану располагали на прокладке (ватмане) активным слоем к раствору.

После этого задавали рабочий расход раствора изменением хода плунжера насоса 3 и заполняли систему рабочим раствором. Затем устанавливали подачу воды в систему промывки сальников и охлаждения плунжера насоса 3, полностью закрывали игольчатые дроссели 10 и включали насос. По мере увеличения избыточного давления в системе открывали перепускные игольча-

тые дроссели 10, пока колебания стрелок манометров 7 и 8 не останавливались около заданного значения давления. Одновременно проверяли и наличие утечек раствора в электробаромембранной ячейке 9. Раствор, прошедший через мембраны, собирали в емкости 15, 12. По этой схеме проводили холостой опыт в течение 30 мин. Затем выключали установку и сбрасывали в системе давление игольчатым дросселем 10. Собранный раствор из емкостей прианодного и катодного пермеата 15, 12 выливали в исходную емкость 2. После восьмичасовой выдержки раствор сливали из установки, хорошо перемешивали и заливали в объеме  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ . В той же последовательности запускали установку и выводили ее на рабочий режим.

Проницаемый коэффициент по удельному потоку растворителя рассчитывался по формуле:

$$J^{+-} = \frac{V}{F_m \cdot \tau}, \quad (1)$$

где  $V$  – объем пермеата,  $\text{м}^3$ ;  $F_m$  – рабочая площадь мембраны,  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – время проведения эксперимента, с.

Значения проницаемого коэффициента по растворенному веществу оценивали через коэффициент выделения катодной и прианодной мембран и определяли по формулам:

$$R_v = \frac{C_{per}}{C_0}, \quad (2)$$

где  $C_{per}$  – концентрация растворенного вещества в пермеате (1 – каптакс; 2 – гидроксид натрия),  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $C_0$  – концентрация растворенного вещества в исходном растворе,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Общая пористость ацетатцеллюлозных и полисульфоамидных мембран, характеристики которых представлены в табл. 1, достигает 70-80 % [9, 10]. Косвенно общая пористость может быть экспериментально определена барометрическими исследованиями, однако они не позволяют оценить геометрию пор и их размеры [11]. Прямыми методами определения параметров пор является рентгенодифрактометрический метод – метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Для получения экспериментальных данных по размеру радиуса пор мембран методом малоуглового рентгеновского рассеяния, проводили исследование на экспериментальной установке. Схема установки для исследования радиуса пор методом малоуглового рентгеновского рассеяния представлена на рис. 2.

Измерение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния осуществляли на установке КРМ-1 по методике с применением современных методов компьютерной обработки экспе-

риментальных данных [11]. Шаг сканирования составлял 1 мин в автоматическом режиме. Установка работает следующим образом. Образец мембраны помещается в малоугловой гониометр 2, который работает от питающего устройства 1 ДРОН-3. Данные поступают на счетчик БДС-6, 3 и интерпретируются в компьютере 4.

Таблица 1

Характеристики исследуемых мембран  
Table 1. Characteristics of membranes under study

Рабочие параметры	Тип мембраны	
	МГА-95	ЕСРА
Материал мембраны	ацетатцеллюлоза	полиамид
Рабочее давление, МПа	5,0	5,0
Удельный поток растворителя (производительность по воде), $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-5}$
Коэффициент задержания (селективность), по 0,15 % NaCl, не менее	0,95	-
Рабочий диапазон, pH	3-8	2-14
Максимальная рабочая температура, К	323	318



Рис. 2. Схема установки для исследования порового пространства мембран методом малоуглового рентгеновского рассеяния: 1 – питающий аппарат ДРОН-3, 2 – малоугловой гониометр, 3 – счетчик БДС-6, 4 – персональный компьютер  
Fig. 2. Diagram of the setup for investigation of the pore space of membranes by the method of low-angle X-ray scattering: 1 - supply apparatus DRON-3, 2 - low-angle goniometer, 3 - OBD-6 counter, 4 - PC

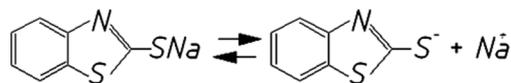
Экспериментально-расчетную интерпретацию кривых МУРР проводили с использованием аналитической программы ORIGIN. В качестве координаты брали величину модуля вектора рассеяния  $s = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ , где:  $\theta$  – угол рассеяния;  $\lambda = 0,1542 \text{ нм}$  – длина волны медного рентгеновского излучения. Зависимость интенсивности рассеяния строили в диапазоне значений  $s = 0,14-03,0 \text{ н}^{-1}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

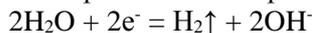
При анализе экспериментальных данных по кинетическим коэффициентам электробаромембранного разделения растворов, представленных в табл. 2, при варьировании ряда параметров

известно, что одна мембрана в результате пропускания через систему мембрана-раствор электрического тока начинает забиваться и на ее поверхности образуется слой осадка – электрохимического синтеза альтакса.

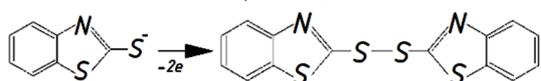
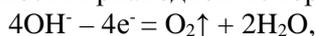
Схема диссоциации натриевой соли каптакса выглядит следующим образом:



Электрохимическая реакция на катоде:



Электрохимическая реакция на аноде и поверхности прианодной мембраны:



Образование 2,2'-дибензтиазолилдисульфида (альтакса) подтверждают отработанные образцы прикатодной и прианодной мембран (рис. 3а,б) с поверхностным микрорельефом, полученным на микроинтерферометре МИИ-4. На прианодной мембране явным образом видны шероховатости и неровности.

В результате проведенных исследований выявлено, что удельный поток, представленный в табл. 2, снижается при росте концентрации разделяемого раствора реальных промывных вод.

Для прикатодной мембраны удельный поток немного меньше, чем для прианодной, так как вероятное влияние на него оказывала неодинаковая гидродинамическая обстановка над поверхностью мембраны и предпочтительное проникновение сквозь прианодную мембрану менее концентрированного водного раствора гидроксида натрия.

При варьировании рабочего давления и плотности постоянного электрического тока при разделении исследуемых растворов получены кинетические коэффициенты, представленные в

табл. 2 для прикатодной и прианодной мембраны ESPA (фирма производитель "Hydranautics", США). Анализируя значения концентраций по каптаксу и гидроксиду натрия при пропускании тока, можно отметить, что значения коэффициентов выделения больше для прикатодной мембраны, чем для прианодной. Сквозь поры прикатодной мембраны мигрирует большее количество гидроксида натрия и каптакса, чем через прианодную мембрану.

Водный раствор с содержанием гидроксида натрия является растворителем для каптакса, что, вероятно, сказывается на проницании меркаптобензотиазольного аниона через поры. Это подтверждается экспериментальными данными и отработанным образцом мембран – микрорельеф этой поверхности более гладкий (рис. 3а). Для более детального исследования микрорельефа поверхности и структурных характеристик мембран ESPA и МГА-95 электробаромембранной очистки промывных вод производства 2,2'-дибензтиазолилдисульфида был выполнен анализ дифрактограмм.

Дифрактограммы показывают нам зависимость угла преломления света на мембране от количества импульсов в единицу времени. Исходные дифрактограммы представлены на рис. 4 и 5.

Если считать, что модельные экспоненты это идеальные кривые рассеяния монодисперсных систем со сферически однородными порами, то построенные кривые можно рассматривать, как суперпозицию минимум трех идеальных экспонент. Это позволяет предположить, что мембраны состоят из пор разных размеров от малых, дающих вклад в рассеяние при больших значениях вектора рассеяния ( $s$ ), до больших, определяющих рассеяние при малых  $s$  [11]. Также следует обратить внимание на монотонность хода кривых рассеяния для обеих мембран, которая свидетельствует о нерегулярном распределении пор в объеме мембран. Поскольку форма пор заранее неизвестна, то для анализа кривых МУРР и определения

Таблица 2

Результаты экспериментальных исследований коэффициента извлечения и удельного потока прианодной и прикатодной мембраны ESPA

Table 2. The results of experimental studies of the extraction coefficient and specific flux of anode and cathode of the ESPA membrane

Раствор	$C_{0.1}$ , кг/м <sup>3</sup>	$C_{0.2}$ , кг/м <sup>3</sup>	$P$ , МПа	$C_{\text{пер.2}}$ , кг/м <sup>3</sup>	$C_{\text{пер.1}}$ , кг/м <sup>3</sup>	$R_{v.2}$	$R_{v.1}$	$J \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с	Электрод
Промывная вода производства альтакса	11,604	3,824	1,5	1,981	0,080	0,518	0,007	2,800	Анод
	11,557	2,436	3,0	1,346	0,059	0,553	0,005	6,036	
	9,200	2,330	2,5	1,240	0,038	0,544	0,004	6,150	
	7,942	2,180	2,0	1,113	0,029	0,511	0,004	6,036	
	11,604	3,824	1,5	1,880	0,403	0,492	0,035	1,890	Катод
	11,557	2,436	3,0	1,608	0,302	0,660	0,026	3,560	
	9,200	2,330	2,5	1,280	0,220	0,561	0,024	4,580	
	7,942	2,180	2,0	1,072	0,061	0,492	0,008	5,090	

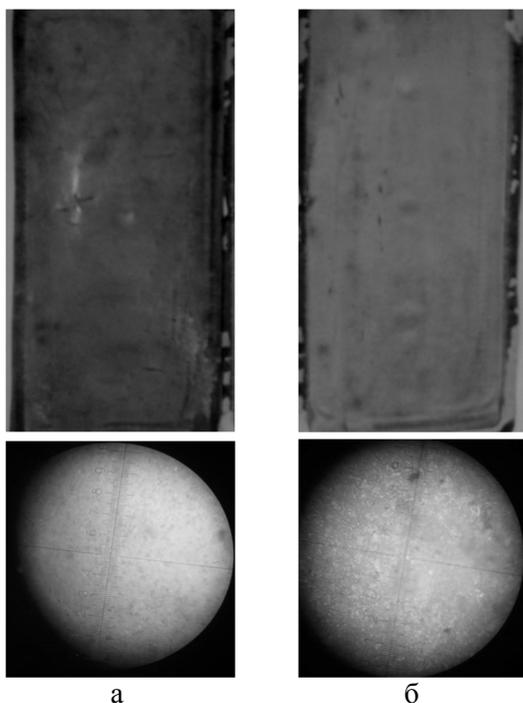


Рис. 3. Рабочие образцы мембран: а - прикатодная, б - прианодная  
Fig. 3. Working samples of cathode (a) and anode (b) membranes

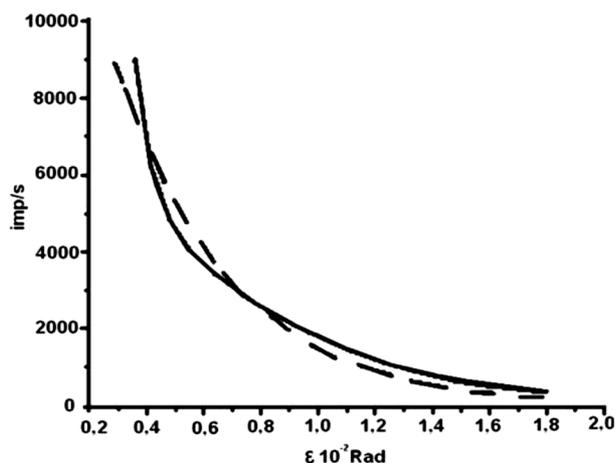


Рис. 4. Исходная дифрактограмма для мембраны: ESPA - сплошная линия, модельная кривая - пунктир  
Fig. 4. The initial diffraction pattern for the membrane: ESPA - solid line, model curve is the dotted line

эффективных «радиусов» пор был использован метод касательных [12-13], согласно которому интенсивность рассеяния в малых углах может быть представлена в виде функции

$$I(s) = I(0) \exp(-R_g^2 s^2/3), \quad (3)$$

где размер пор характеризуется одним универсальным параметром – радиусом инерции  $R_g$ . Перестроив кривые  $I(s)$  как функции

$$\ln I(s) = f(s^2), \quad (4)$$

получим зависимость

$$\ln I(s) = \ln I(0) - R_g^2 s^2/3, \quad (5)$$

где  $\ln I(0)$  – интенсивность рассеяния в нулевом значении угла дифракции. Из рис. 6 и 7 видно, что

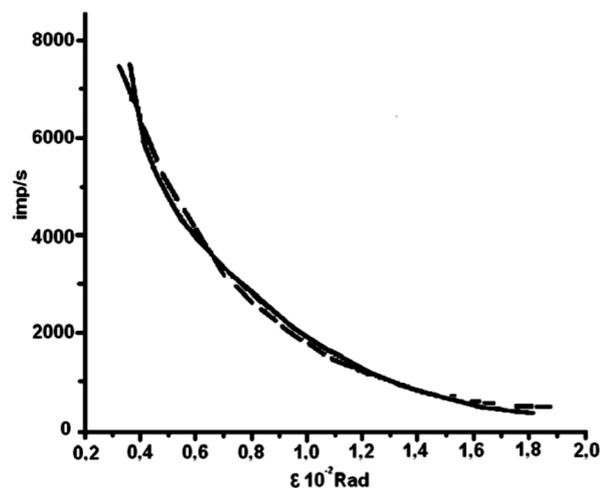


Рис. 5. Исходная дифрактограмма для мембраны МГА-95К – сплошная линия, модельная кривая - пунктир  
Fig. 5. The initial diffraction pattern for membrane MGA-95K – solid line, model curve is the dotted line

на кривых  $\ln I(s)$  можно выделить прямолинейные участки с различными углами наклона. Выделяя данные участки и определив их тангенсы угла наклона, были рассчитаны радиусы инерции по формуле [14]:

$$Rgk = 0,644\sqrt{tg\alpha}, \quad (6)$$

где  $k$  – номер соответствующей компоненты. В свою очередь, отрезок  $\ln I_k(0)$ , отсекаемый прямыми на оси ординат, с учетом фонового рассеяния определяет весовой вклад пор данного сорта в интенсивность рассеяния, что дает, в свою очередь, возможность определения их относительного количества. Для определения количественной величины вклада пор « $k$ » – сорта проводился расчет по формуле:

$$\Delta \ln I_k = \ln I(0) - \ln I_k(0), \quad (7)$$

Последовательное применение данного метода касательных к полученным кривым рас-

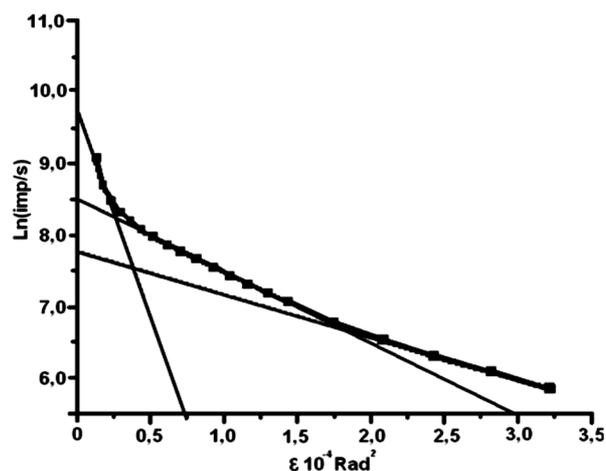


Рис. 6. Полулогарифмическая зависимость интенсивности рассеяния от угла рассеяния для мембраны ESPA  
Fig. 6. Semi-logarithmic dependence of the scattering intensity on the scattering angle for the membrane ESPA

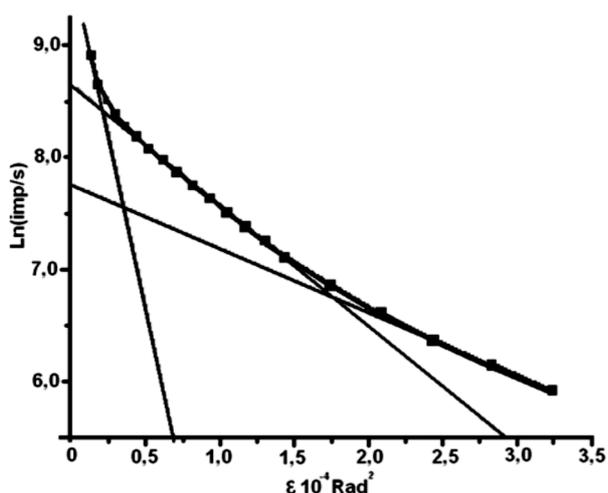


Рис. 7. Полулогарифмическая зависимость интенсивности рассеяния от угла рассеяния для мембраны МГА-95  
 Fig. 7. Semi-logarithmic dependence of the scattering intensity on the scattering angle for the membrane MGA-95

сеяния позволило выделить три области и соответствующие им значения радиусов инерции  $R_{gk}$  пор и их относительных объемов

Радиусы инерции  $R_{gk}$  позволяют рассчитать радиусы пор  $r_k$  по формуле:

$$r_k = \sqrt{5 \cdot (0.644 \cdot \sqrt{tg\alpha})} / 3, \quad (8)$$

Значения радиусов инерции  $R_{gk}$  и радиусов пор  $r_k$  для мембран сведены в табл. 3.

Таблица 3

Величины радиусов инерции  $R_{gk}$  и радиусов пор  $r_k$   
 Table 3. The values of the inertia radii  $R_{gk}$  and pore radii  $r_k$

Мембрана	$R_{g1}$ (нм)	$r_1$ (нм)	$R_{g2}$ (нм)	$r_2$ (нм)	$R_{g3}$ (нм)	$r_3$ (нм)
ЕСРА	4,8	6,2	6,4	8,3	19	25
МГА-95	5	6,4	6,7	8,6	16	20

Относительную долю пор данного размера можно оценить по методу, изложенному в [11, 13], который указывает, что энергия рассеяния при нулевом угле дифракции пропорциональна объемной доле  $m_k$  рассеивающих частиц (пор), где  $m_k = \Delta I_k(0) / R_{gk}^3$ . При обработке экспериментальных данных было определено распределение относительного количества пор  $m_k$  ( $r_k$ ) в мембранах. В результате установлено, что в данных мембранах основную долю объема составляют поры с малыми размерами ( $r_{\min} \sim 6,0-6,5$  нм). Средний эффективный радиус инерции и, соответственно, радиус пор можно найти как [13-14]

$$R_{gcp} = \sum m_k R_{gk} / \sum m_k, \quad (9)$$

Для мембран ЕСРА  $R_{gcp} = 8,9$  нм, МГА-95К  $R_{gcp} = 9,0$  нм. Радиусы пор, в свою очередь, вычисленные из модельных кривых, оказались рав-

ными для ЕСРА –  $R_{gcp} = 5,7$  нм ( $r_{cp} = 7,3$  нм), для МГА-95К –  $R_{gcp} = 5,0$  нм ( $r_{cp} = 6,5$  нм), что значительно превышает 10% по отношению к средним радиусам, определенным методом касательных. Такое различие позволяет предположить, что форма сечения пор по отношению к первичному лучу является эллиптической. На рис. 8 показаны распределения относительного количества пор в мембранах  $m_k(R_{gk})$ , %.

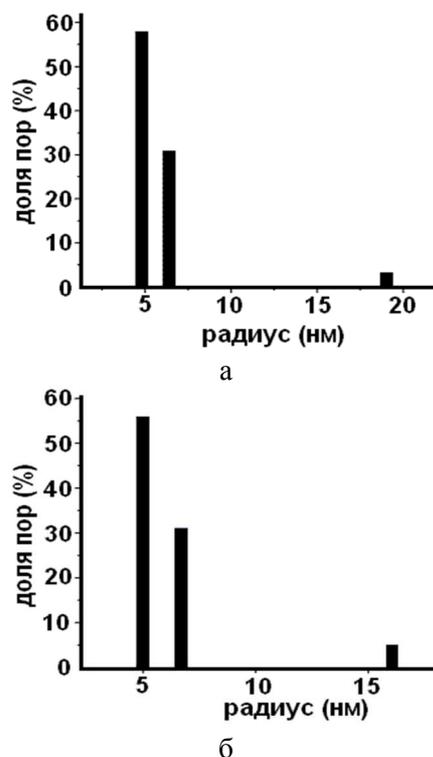


Рис. 8. Распределение относительного количества пор в мембранах: а - ЕСРА, б - МГА-95

Fig. 8. Distribution of the relative number of pores in membranes: а - ЕСРА б - MGA-95

## ВЫВОДЫ

Выполненные экспериментальные исследования кинетических коэффициентов электробаромембранного разделения промывных вод производства 2,2'-дибензтиазолилдисульфида позволяют получить на выходе из аппарата потоки прикатодного пермеата и прианодного ретентата, то есть избавить промышленные производства, использующие мембранные процессы очистки, от необходимости регенерации прианодных мембран, например, таких как содержащие слой осадка альтакса. Так как после электробаромембранного разделения промывные воды содержат каптакс и гидроксид натрия, возможно выделение излишков непрореагировавших веществ.

Проведенные экспериментальные исследования по определению радиуса инерции и радиуса пор мембран методом малоуглового рентге-

новского рассеяния, показали, что в результате электробаромембранного разделения промывных вод производства 2,2'-дибензтиазолилдисульфида структурные характеристики мембран сохраняются. Это позволяет отметить стабильность структурных и проницаемых свойств мембран, которые также можно использовать в расчете и прогнозировании кинетических и проницаемых коэффициентов электробаромембранного процесса очистки промывных вод электрохимических производств аналогичных классов веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кочаров Р.Г., Каграманов Г.Г.** Расчет установок мембранного разделения жидких смесей. М.: РХТУ. 2001. 128 с.;  
**Kocharov R.G., Kagramanov G.G.** Calculation of installations for membrane separation of liquid mixtures. M.: RKhTU. 2001. 128 p. (in Russian).
- Лазарев С.И., Мамонтов В.В., Ковалев С.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 52-54;  
**Lazarev S.I., Mamontov V.V., Kovalev S.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 9. P. 52-54 (in Russian).
- Свитцов А.А.** Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт. 2007. 208 с.;  
**Svitsov A.A.** Introduction to membrane technology. M.: DeLi print. 2007. 208 p. (in Russian).
- Лазарев С.И., Головашин В.Л., Мамонтов В.В.** Патент РФ № 2273512. 10.04.2006 г.;  
**Lazarev S.I., Golovashin V.L., Mamontov V.V.** RF Patent N 2273512. 10.04.2006 (in Russian).
- Лазарев С.И., Горбачев А.С., Абоносимов О.А.** Патент РФ. № 2268085. 20.01.2006 г.;  
**Lazarev S.I., Gorbachev A.S., Abonosimov O.A.** RF Patent N 2268085. 20.01.2006 (in Russian).
- Лазарев С.И., Вязовов С.А., Рябинский М.А.** Патент РФ. № 2324529. 20.05.2008 г.;  
**Lazarev S.I., Vyazavov S.A., Ryabinskiy M.A.** RF Patent N 2324529. 20.05.2008 (in Russian).
- Лазарев С.И., Абоносимов О.А., Рябинский М.А.** Патент РФ. № 2326721. 20.06.2008 г.;  
**Lazarev S.I., Abonosimov O.A., Ryabinskiy M.A.** RF Patent N 2326721. 20.06.2008 (in Russian).
- Ковалев С.В., Лазарев К.С., Ягубов В.С.** Электробаромембранная очистка промышленных растворов от солей органического синтеза. // Тез. докл. 8-ой междунар. науч. конф. Новые научные достижения. София: Изд-во Бял ГРАД-БГ. 2012. С. 46;  
**Kovalev S.V., Lazarev K.S., Yagubov V.S.** Electromembrane purification of industrial solutions from salts of organic synthesis. // Proceedings of 8<sup>th</sup> Intern. Scientific. Conf. New scientific achievements. Sofia: Publishing house Byal GRAD-BG. 2012. P. 46 (in Russian).
- Коварский Н.Я., Колзунова Л.Г., Калугина И.Ю.** Патент РФ № 1560280 бюл. №16 от 1990 г.;  
**Kovarsky N.Ya., Kolzunova L.G., Kalugina I.Yu.** RF Patent N 1560280 bul. N 16. 1990 (in Russian).
- Китайгородский А.И.** Рентгеноструктурный анализ. М.-Л.: ГИТТЛ. 1950. 650 с.;  
**Kitaiygorodskiy A.I.** X-ray analysis. M.-L.: GITTL. 1950. 650 p. (in Russian).
- Порай-Кошиц М.А.** Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2. М.: МГУ. 1960. 532 с.;  
**Poraïy-Koshits M.A.** A Practical course of X-ray analysis. V. 2. M.: MSU. 1960. 532 p. (in Russian).
- Свергун Д.И.** Рентгеновское и нейтронно-малоугловое рассеяние. М.: Наука. 1986. 279 с.;  
**Svergun D.I.** X-ray and neutron low-angle scattering. M.: Nauka. 1986. 279 p. (in Russian).
- Поликарпов В.М.** // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 382-385;  
**Polikarpov V.M.** // Kondensirovannye sredy I mezhfaznye granitsy. 2010. V. 12. N 4. P. 382-385 (in Russian).
- Хорохорина И.В.** // Вестн. ТГУ. 2012. Вып. 4. С. 1260-1262;
- Khorokhorina I.V.** // Vestn. TSU. 2012. N 4. P. 1260-1262.

**Р.М. Гусейнов, Х.М. Махмудов, Р.А. Раджабов, З.Н. Бахмудкадиева, З.А. Зайнутдинова**

Ризван Меджидович Гусейнов (✉), Зумруд Нухкадиевна Бахмудкадиева, Зарипат Арсланалиевна Зайнутдинова  
Кафедра химии, Дагестанский государственный педагогический университет, 367003 Республика Дагестан,  
Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 57, Российская Федерация  
E-mail: rizvanguseynov@mail.ru (✉)

Хейрулла Магомедович Махмудов

Кафедра теоретических основ и технологии начального математического образования,  
Дагестанский государственный педагогический университет, 367003, Республика Дагестан,  
Махачкала ул. М. Ярагского, д. 57, Российская Федерация

Раджаб Абдулганиевич Раджабов

Кафедра информационных технологий, Дагестанский государственный педагогический университет,  
367003, Республика Дагестан, Махачкала ул. М. Ярагского, д. 57, Российская Федерация  
E-mail: radjab67@mail.ru

### **КИНЕТИКА ЗАРЯЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ БЛОКИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОД – ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ В ГАЛЬВАНОДИНАМИЧЕСКОМ И ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ. СЛУЧАЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ ДИФФУЗИИ И АДСОРБЦИИ – ДЕСОРБЦИИ ДВУХ РАЗНЫХ СОРТОВ ЧАСТИЦ**

*Методом операционного импеданса в двух режимах – гальванодинамическом и потенциодинамическом – исследована кинетика процесса заряжения межфазной границы блокированный (инертный) электрод – твердый электролит позиции эквивалентной электрической модели Джекобсена и Веста, справедливой для относительно больших времен заряжения. В процессе замедленной диффузии и адсорбции-десорбции учитывается участие двух разных сортов электрохимически активных частиц.*

**Ключевые слова:** операционный импеданс; твердый электролит; эквивалентная электрическая схема

**R.M. Guseynov, Kh.M. Makhmudov, R.A. Radgabov, Z.N. Bakhmudkadieva, Z.A. Zaiynutdinova**

Rizvan M. Guseynov (✉), Zumrud N. Bakhmudkadieva, Zariyat A. Zaiynutdinova  
Department of Chemistry, Dagestan State Pedagogical University, 367003 Makhachkala, Yaragskogo Str., 57, Russia  
E-mail: rizvanguseynov@mail.ru (✉)

Kheiyrulla M. Makhmudov

Department of theoretical bases and technology of primary mathematical education, Dagestan State Pedagogical University, 367003 Makhachkala, Yaragskogo Str., 57, Russia

Radzhab A. Rabzhabov

Department of information technologies, Dagestan State Pedagogical University, 367003 Makhachkala,  
Yaragskogo Str., 57, Russia  
E-mail: radjab67@mail.ru

### **KINETICS OF CHARGING INTERFACE OF BLOCKED ELECTRODE-SOLID ELECTROLYTE IN GALVANODYNAMIC AND POTENTIODYNAMIC MODES. CASE OF DELAYED DIFFUSION AND ADSORPTION-DESORPTION OF TWO PARTICLE OF DIFFERENT KIND**

*The kinetics of charging the blocked (inert) electrode/ solid electrolyte interface was studied by operational impedance method in the galvanodynamic and potentiodynamic modes. For calculations the equivalent electrical scheme of Jacobsen and West method was used which is suitable in the case of long time of charging. The participation of two different electrochemically active particles in a process of delayed diffusion and adsorption-desorption was taken into account.*

**Key words:** operational impedance, solid electrolyte, equivalent electrical scheme

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование кинетики формирования двойного электрического слоя на межфазной границе блокированный (инертный) электрод – твердый электролит в гальванодинамическом (методе линейной развертки тока) и потенциодинамическом (методе линейной развертки потенциала) режимах было проведено нами ранее [1]. В работе [1] нами был analyzed случай замедленной диффузии и адсорбции – десорбции одного сорта частиц, а именно дефектов жесткой части решетки твердого электролита (например, ионов йода  $\Gamma$  в твердом электролите  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ ).

В действительности же в твердых электролитах, синтезированных на основе йодида серебра  $\text{AgI}$ , ввиду возможного частичного разложения электролита помимо ионов  $\Gamma$  присутствует также молекулярный йод  $\text{I}_2$  [2]. Поэтому в настоящей работе нами анализируется случай замедленной диффузии и адсорбции-десорбции двух разных сортов частиц.

Исследуемая в данной работе межфазная граница блокированный электрод – твердый электролит характеризуется тем, что на ней в результате эффекта поверхностного накопления заряда происходит формирование двойного электрического слоя (ДЭС). А ДЭС, как известно [3], является важнейшим элементом большинства электрохимических приборов на основе твердых электролитов (ТЭЛ), таких как ионисторы, твердотельные электролитические конденсаторы и другие хемотронные устройства.

Многие из перечисленных выше электрохимических устройств функционируют в режимах линейной развертки потенциала или тока, а также в импульсных режимах заряда-разряда. В этом заключается актуальность, а также теоретическая и практическая значимость проводимых нами исследований, в том числе и настоящей работы.

Для теоретических расчетов в настоящей работе применяется эквивалентная электрическая модель, предложенная Джекобсоном и Вестом, справедливая для относительно «больших» времен, изображенная на рис. 1.

Под относительно «большими» или «малыми» временами следует понимать характерные времена, отвечающие рассматриваемой эквивалентной электрической схеме и определяющиеся значениями параметров суммарного сопротивления  $R$  и суммарной емкости  $C$  условной  $RC$  – ячейки,  $t = RC$ . Произведенный нами специальный расчет параметров эквивалентной электрической модели Джекобсона и Веста приводит к величине постоянной ячейки  $RC$ , равной 37 мкс. Следова-

тельно, нижняя граница относительно «больших» времен начинается с 37 мкс. Поскольку частота является обратным аналогом времени, то верхний предел частот переменного тока, при котором эквивалентная электрическая схема рассматриваемой ячейки может функционировать нормально, составляет 28 кГц.

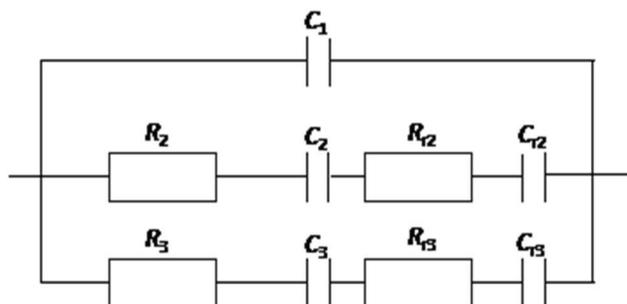


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема ячейки с границей блокированный электрод – твердый электролит в случае больших времен заряжения и замедленной диффузии и адсорбции-десорбции двух сортов частиц (согласно модели Джекобсона и Веста).  $C_1$  – емкость адсорбции-десорбции, обусловленная основными ионами ТЭЛ (ионами серебра в твердом электролите);  $R_2$  и  $C_2$ ,  $R_3$  и  $C_3$  – соответственно сопротивление и емкость адсорбции – десорбции дефектов 1-го и 2-го сортов;  $R_{r2}$  и  $C_{r2}$ ,  $R_{r3}$  и  $C_{r3}$  – сопротивление и емкость, обусловленные геометрией электродов (в случае сферического или цилиндрического типа) для дефектов 1-го и 2-го сортов соответственно

Fig. 1. Equivalent electric scheme of cell with interface of blocked electrode-solid electrolyte in the case of large time of charging and delayed diffusion and adsorption-desorption of two kind particles (according to Jacobsen – West model).  $C_1$  – capacity of adsorption-desorption conditioned with the main ions;  $R_2$  and  $C_2$ ,  $R_3$  and  $C_3$  – resistance and capacity of adsorption-desorption of defects of the first and second kind, respectively;  $R_{r2}$  and  $C_{r2}$ ,  $R_{r3}$  and  $C_{r3}$  – resistance and capacity conditioned with electrodes geometry (in the case of spherical or cylindrical type) for the defects of the first and second kind, respectively

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### 1.1. Гальванодинамический режим

Операционный импеданс ячейки, вычисленный нами в соответствии с эквивалентной электрической схемой, изображенной на рис.1, может быть представлен в виде выражения (1)

$$z(p) = \frac{p^2 k + p n + d}{p(p^2 a + p b + c)}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} a &= C_1(R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(R_3 + R_{r3})C_3C_{r3}; \\ b &= C_1(R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(C_3 + C_3) + C_1(C_{r2} + C_2) \times \\ &\quad \times (R_3 + R_{r3})C_3C_{r3} + C_2C_{r2}(R_3 + R_{r3})C_3C_{r3} \\ &\quad + C_3C_{r3}(R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}; \\ c &= C_1(C_{r2} + C_2)(C_3 + C_3) + C_2C_{r2}(C_3 + C_3) + \\ &\quad + C_3C_{r3}(C_{r2} + C_2); \\ k &= (R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(R_3 + R_{r3})C_3C_{r3}; \\ n &= (R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(C_3 + C_3) + (C_{r2} + C_2)(R_3 + \\ &\quad + R_{r3})C_3C_{r3}; \\ d &= (C_{r2} + C_2)(C_3 + C_3); \end{aligned}$$

Поскольку в гальванодинамическом режиме (в методе линейной развертки тока)  $i(t) = I_0 + \vartheta t$  (где  $I_0$  – начальное значение тока,  $\vartheta$  – скорость линейной развертки тока), то при  $I_0 = \text{Const}$  изображение по Лапласу функции  $i(t)$  равно  $i(p) = \vartheta/p^2$ .

Поскольку  $\varphi(p) = i(p)z(p)$ , то для операционного потенциала получим соотношение

$$\varphi(p) = \frac{\vartheta(p^2k + pn + d)}{p^3(p^2 + pb + c)}. \quad (2)$$

Разделим все члены в выражении (2) на постоянную  $a$ , и тогда оно принимает вид

$$\varphi(p) = \frac{\vartheta(p^2k' + pn' + d')}{p^3(p^2a + pb' + c')}, \quad (2a)$$

где

$$b' = \frac{b}{a}; c' = \frac{c}{a}; k' = \frac{k}{a}; n' = \frac{n}{a}; d' = \frac{d}{a}.$$

Выражение (2a) как дробно-рациональное может быть разложено на сумму простейших дробей

$$\varphi(p) = \frac{\vartheta(p^2k' + pn' + d')}{p^3(p^2a + pb' + c')} = \frac{d_1}{p^3} + \frac{d_2}{p^2} + \frac{d_3}{p} + \frac{d_4}{p - m_1} + \frac{d_5}{p - m_2} \quad (3)$$

Где  $m_1$  и  $m_2$  – корни (нули) характеристического уравнения второй степени  $p^2 + pb' + c' = 0$ ,

равные  $-\frac{b'}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{b'}{2}\right)^2 - c'}$ .

Значения коэффициентов  $d_1, d_2, d_3, d_4$  и  $d_5$ , найденные путем решения системы соответствующих уравнений, равны

$$d_1 = \frac{\vartheta d'}{m_1 m_2} = \frac{\vartheta d'}{c'} \quad (4)$$

$$d_2 = \frac{(\vartheta n' - d_1 b')}{c'} \quad (5)$$

$$d_3 = \frac{(\vartheta k' - d_1 - d_2 b')}{c'} \quad (6)$$

$$d_4 = \frac{d_2 - d_3(b' - 1)}{m_2 - 1} \quad (7)$$

$$d_5 = -d_4 - d_3. \quad (8)$$

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа [5, 6] можно выполнить почленный переход выражения (3) в пространство оригиналов, в результате чего получим для потенциала заряжения исследуемой межфазной границы следующее соотношение

$$\varphi(t) = \frac{d_1 t^2}{2} + d_2 t + d_3 + d_4 \exp(m_1 t) + d_5 \exp(m_2 t) \quad (9)$$

Полученное для потенциала выражение (9) функционально отличается от аналогичного соотношения, выведенного ранее нами для случая замедленной диффузии и адсорбции-десорбции одного сорта частиц [1] наличием дополнительного экспоненциального члена.

Уравнение (9) с учетом всех входящих в него параметров принимает окончательный вид

$$\varphi(t) = \frac{0,4396 \cdot 10^3 t^2}{2} + 0,02520 \cdot t + 0,00317 \cdot 10^{-3} + 0,0031212 \cdot 10^3 \cdot \exp(-2,232 \cdot 10^3 t) - 0,00629 \cdot 10^{-3} \exp(-371,928 \cdot 10^3 t) \quad (10)$$

На рис. 2 представлен график зависимости потенциала заряжения межфазной границы блокированный электрод – твердый электролит от времени, построенный в соответствии с уравнением (10) при следующих значениях удельных параметров эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис. 1:

$$\begin{aligned} S_{эл} &= 1 \text{ см}^2; C_1 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2; \\ C_2 &= 40 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2; R_2 = 8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; \\ R_{r2} &= 2 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; \vartheta = 5 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2 \cdot \text{с}; \\ C_{r2} &= 10 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2; C_{r3} = 15 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2; \\ R_{r3} &= 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; R_3 = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; \\ C_3 &= 20 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2; d_1 = 439,698 \text{ В/с}^2; \\ d_2 &= 0,2520 \text{ В/с}; d_3 = 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ В}; \\ d_4 &= 0,00312 \cdot 10^{-3} \text{ В}; d_5 = 0,00629 \cdot 10^{-3} \text{ В}; \\ m_1 &= -2,232 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}; m_2 = -371,928 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}; \\ b' &= 374,16 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}; \\ c' &= 829,166 \cdot 10^6 \text{ с}^{-2}; n' = 3,708 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Ф}^{-1}; \\ k' &= 2,5 \cdot 10^6 \text{ Ф}^{-1}; d' = 24 \cdot 10^{24} \text{ с}^{-2} \cdot \text{Ф}^{-1}. \end{aligned}$$

$\phi$ , мВ

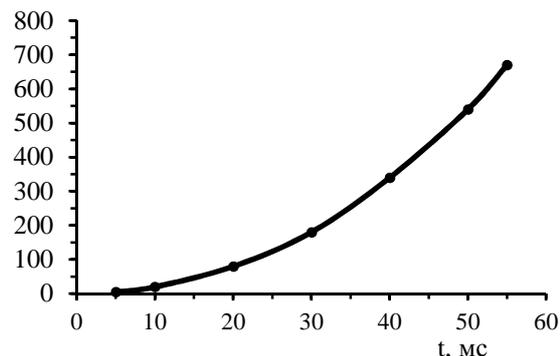


Рис. 2. График зависимости потенциал – время, построенный в соответствии с уравнением (10) в случае замедленной диффузии и адсорбции – десорбции двух разных сортов частиц (пояснения в тексте статьи)

Fig. 2. Curve of potential-time dependence plotted on equation (10) in the case of delayed diffusion and adsorption-desorption of two different kind particles (see explanation in a text)

Два последних члена в соотношении (10) при временах, равных 5 с и выше, существенно меньше остальных, вследствие чего ими можно пренебречь.

Как видно из табл. 1, основной вклад в величину потенциала межфазной границы блокированный электрод – твердый электролит вносит первый член в уравнении (10), вклад же остальных членов при заданных значениях параметров эквивалентной электрической схемы и исследуемых временах заряжения незначителен.

Таблица 1

Значения составляющих уравнения (10) для потенциала межфазной границы инертный электрод – твердый электролит в гальванодинамическом режиме заряжения ячейки

Table 1. The values of terms of the equation (14) for the potential of interface of blocked (inert) electrode – solid electrolyte at galvanodynamic mode of cell charging

t, с	(d <sub>1</sub> t <sup>2</sup> )/2, мВ	d <sub>2</sub> t	d <sub>3</sub>
5	5,49	0,1260	0,00317·10 <sup>-3</sup>
10	21,95	0,2520	0,00317·10 <sup>-3</sup>
20	87,94	0,50407	0,00317·10 <sup>-3</sup>
30	197,86	0,7561	0,00317·10 <sup>-3</sup>
40	351,76	1,0081	0,00317·10 <sup>-3</sup>
50	549,60	1,2602	0,00317·10 <sup>-3</sup>
60	665,04	1,3862	0,00317·10 <sup>-3</sup>

### 1.2. Потенциодинамический режим

Поскольку в потенциодинамическом режиме  $\varphi(t) = \varphi_0 + \vartheta t$  (где  $\varphi_0$  – начальное значение потенциала, а  $\vartheta$  – скорость его линейной развертки), то при  $\varphi_0 = 0$  изображение по Лапласу функции  $\varphi(t)$  равно  $\varphi(p) = \vartheta/p^2$ .

Но поскольку  $i(p) = \varphi(p)/Z(p)$ , то подставляя в последнее соотношение значения  $Z(p)$  и  $\varphi(p)$  получаем для тока заряжения исследуемой границы следующее соотношение

$$i(p) = \frac{\vartheta p(p^2 a + pb + c)}{p^2(p^2 k + pn + d)} = \frac{\vartheta(p^2 a + pb + c)}{p(p^2 k + pn + d)} \quad (11)$$

Все члены как числителя, так и знаменателя в выражении (11) разделим на постоянную  $k$ , и тогда уравнение (15) можно переписать в виде

$$i(p) = \frac{\vartheta(p^2 a' + pb' + c')}{p(p^2 + n'p + d')} \quad (12)$$

где  $a' = a/k$ ;  $b' = b/k$ ;  $c' = c/k$ ;  $n' = n/k$ ;  $d' = d/k$ .

Выражение (12) может быть разложено на сумму простейших дробей

$$i(p) = \frac{d_1}{p} + \frac{d_2}{p - m_1} + \frac{d_3}{p - m_2} \quad (13)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – корни (нули) характеристического уравнения второй степени  $p^2 + n'p + d' = 0$ , равные

$$-\frac{n'}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{n'}{2}\right)^2 - d'}$$

Для определения коэффициентов  $d_1$ ,  $d_2$  и  $d_3$  соотношение (13) приведем к следующему виду

$$i(p) = \frac{\vartheta(p^2 a' + pb' + c')}{p(p^2 + n'p + d')} = \frac{p^2(d_1 + d_2 + d_3) - p(d_1 m_2 + d_1 m_1 + d_2 m_2 + d_3 m_1) + d_1 m_1 m_2}{p(p - m_1)(p - m_2)} \quad (14)$$

Путем приравнивания множителей при одинаковых степенях  $p$  в числителях слева и справа в соотношении (14) получим систему уравнений

$$d_1 + d_2 + d_3 = \vartheta a'; \quad (15a)$$

$$-d_1 m_2 - d_1 m_1 - d_2 m_2 - d_3 m_1 = \vartheta b'; \quad (15b)$$

$$d_1 m_1 m_2 = \vartheta c'. \quad (15в)$$

Путем решения системы уравнений (15a – 15в) и с учетом уравнения Виета находим значения коэффициентов  $d_1, d_2$  и  $d_3$ , которые равны

$$d_1 = \frac{\vartheta c'}{m_1 m_2} = \frac{\vartheta c'}{c'};$$

$$d_2 = \frac{\vartheta b' - d_1 n' + m_1(\vartheta a' + d_1)}{n'};$$

$$d_3 = \vartheta a' - d_1 - d_2.$$

Уравнение (13) при переходе в область оригиналов [5, 6] принимает следующий вид

$$i(t) = d_1 + d_2 \exp(m_1 t) + d_3 \exp(m_2 t) \quad (16)$$

На рис. 3 представлен график зависимости тока заряжения межфазной границы инертный электрод – твердый электролит, построенный в соответствии с уравнением (16) при следующих значениях удельных параметров эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис.1:

$$S_{эл} = 1 \text{ см}^2; \vartheta = 10 \cdot 10^{-3} \text{ В/с};$$

$$C_1 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2; C_2 = 40 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2;$$

$$C_{r2} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2; C_3 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2; C_{r3} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2;$$

$$R_2 = 80 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; R_{r2} = 200 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2;$$

$$R_3 = 200 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; R_{r3} = 300 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2;$$

$$d_1 = 0,42285 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2;$$

$$d_2 = 0,335 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2;$$

$$d_3 = 0,1122 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2;$$

$$m_1 = -14,0265 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}; m_2 = -0,9805 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}.$$

Для определения временного интервала пригодности уравнения (16) необходимо предварительно вычислить постоянную времени функционирования RC-ячейки в связи с изменением параметров эквивалентной электрической схемы (рис. 1). В соответствии с изменившимися параметрами эквивалентной электрической схемы постоянная ячейки может быть определена как  $t = R_{\text{общ}} C_{\text{общ}} = 759 \text{ мкс}$ , где  $R_{\text{общ}} = 179,5 \text{ Ом}$  – суммарное сопротивление ячейки, а  $C_{\text{общ}} = 4,23 \cdot 10^{-6} \text{ Ф}$  – суммарная емкость ячейки.

Уравнение (16) с учетом значений всех входящих в него параметров принимает вид

$$i(t) = 42,285 \cdot 10^{-3} - 33,50 \cdot 10^{-3} \exp(-14,0265 \cdot 10^3 t) + 11,22 \cdot 10^3 \exp(-0,9805 \cdot 10^3 t) \quad (17)$$

Уравнение (17) функционально отличается от аналогичного уравнения, полученного нами в случае замедленной диффузии и адсорбции – десорбции одного сорта частиц [1]. Если в случае замедленной диффузии и адсорбции – десорбции одного сорта частиц ток заряжения межфазной границы инертный электрод – твердый электролит в методе линейной развертки потенциала возрастает, то в случае замедленной диффузии и адсорбции – десорбции двух разных сортов частиц ток заряжения с течением времени медленно уменьшается (рис. 3).

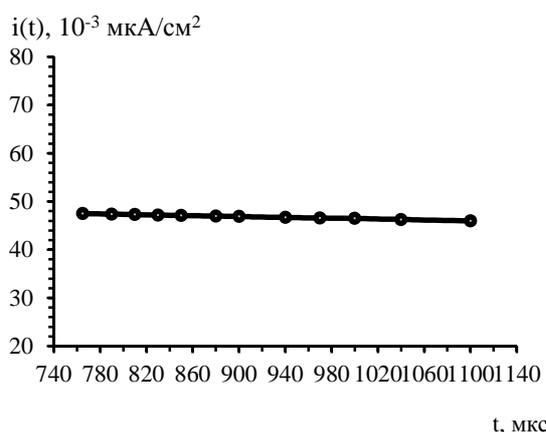


Рис. 3. Зависимость тока заряжения межфазной границы блокированный электрод – твердый электролит для области относительно «больших» времен в соответствии с диффузионной моделью Джекобсона и Веста

Fig. 3. The dependence of charging current of interface of blocked electrode-solid electrolyte for the area of relatively large time according to Jacobsen –West model

Таблица 2

Значения составляющих уравнения (17) для тока заряжения межфазной границы инертный электрод – твердый электролит в режиме линейной развертки потенциала

Table 2. The values of terms of the equation (17) for the charging current of interface of inert electrode – solid electrolyte under potential linear sweep

t, мкс	d <sub>1</sub> , мкА/см <sup>2</sup>	exp(-0.9805 · 10 <sup>3</sup> t) · d <sup>3</sup> , мкА/см <sup>2</sup>	i(t), мкА/см <sup>2</sup>
765	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,30 · 10 <sup>3</sup>	47,585 · 10 <sup>3</sup>
790	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,17 · 10 <sup>3</sup>	47,455 · 10 <sup>3</sup>
810	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,07 · 10 <sup>3</sup>	47,350 · 10 <sup>3</sup>
830	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,97 · 10 <sup>3</sup>	47,255 · 10 <sup>3</sup>
850	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,87 · 10 <sup>3</sup>	47,155 · 10 <sup>3</sup>
880	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,73 · 10 <sup>3</sup>	47,015 · 10 <sup>3</sup>
900	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,64 · 10 <sup>3</sup>	46,925 · 10 <sup>3</sup>
940	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,47 · 10 <sup>3</sup>	46,755 · 10 <sup>3</sup>
970	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,33 · 10 <sup>3</sup>	46,615 · 10 <sup>3</sup>
1000	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,21 · 10 <sup>3</sup>	46,495 · 10 <sup>3</sup>
1040	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,04 · 10 <sup>3</sup>	46,325 · 10 <sup>3</sup>
1100	42,285 · 10 <sup>3</sup>	5,81 · 10 <sup>3</sup>	46,095 · 10 <sup>3</sup>

Значения предпоследнего члена в соотношении (17) при временах, равных 765 мкс и выше, существенно меньше остальных, поэтому ими можно пренебречь.

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе анализ кинетики процесса заряжения межфазной границы блокированный электрод – твердый электролит проведен в режимах линейной развертки тока и потенциала для области относительно «больших» времен, когда справедливо применение диффузионной модели Джекобсона и Веста.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 10. С. 1053-1059; Guseynov R.M., Radzhabov R.A. // Elektrokhimiya. 2013. V. 49. N 10. P. 1053-1059 (in Russian).
2. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука. 1977. 176 с.; Ukshe E.A., Bukun N.G. Solid electrolytes. M.: Nauka. 1977. 176 p. (in Russian).
3. Трейер В.В. Электрохимические приборы. М.: Советское радио. 1978. 88 с.; Treiyer V.V. Electrochemical instruments. M.: Sovetskoe radio, 1978. 88 p. (in Russian).
4. Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике. М.: Наука. 1986. 317 с.; Vygodskiy M.Ya. Handbook on elementary mathematics. M.: Nauka. 1986. 317 p. (in Russian).
5. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. М.: Наука. 1965. 287 с.; Dech G. Guide for practical application of Laplace transformation. M.: Nauka. 1965. 287 p. (in Russian).
6. Справочник по специальным функциям. / Под.ред. Абрамовица М., Стиган И. М.: Наука. 1979. С. 809-810; Handbook on special functions. Ed. M. Abramovits, I. Stigan. M.: Nauka. 1979. P. 809-810 (in Russian).
7. Гусейнов Р.М., Махмудов Х.М., Раджабов Р.А., Бахмудкадиева З.Н., Зайнутдинова З.А. // Изв. ДГПУ. 2015. № 2. С. 19 – 25; Guseynov R.M., Makhmudov Kh.M., Radzhabov R.A., Bakhmudkadiyeva Z.N., Zaiynutdinova Z.A. // Izv. DGPU. 2015. N 2. P. 19 – 25 (in Russian).

**А.Е. Голубев\*, А.Н. Нешитова\*\*, С.А. Кувшинова\*\*, В.А. Бурмистров\*\***

Андрей Евгеньевич Голубев

Научно-исследовательский институт полимерных материалов, 614113, Пермь, ул. Чистопольская, 16,  
Российская Федерация  
E-mail: niipm@perm.ru

Александра Николаевна Нешитова, Софья Александровна Кувшинова (✉),  
Владимир Александрович Бурмистров

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный  
химико-технологический университет, 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7, Российская Федерация  
E-mail: sofya.kuv@yandex.ru (✉), burmistrov@isuct.ru

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Методом ротационной вискозиметрии исследованы реологические свойства растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне в присутствии пластификаторов – диэфиров фталевой и 4-нитрофталевой кислот. Показана близость данных систем ньютоновским жидкостям, рассчитаны термодинамические параметры вязкого течения. Проанализировано влияние природы и содержания пластификаторов на реологию растворов диацетата целлюлозы.*

**Ключевые слова:** диацетат целлюлозы, нитрозамещенный пластификатор, дибutilфталат, реология, динамическая вязкость, энтропия активации вязкого течения

**A.E. Golubev, A.N. Neshitova, S.A. Kuvshinova, V.A. Burmistrov**

Andrei E. Golubev

Scientific and Research Institute of Polymeric Materials, 614113, Perm, Chistopolskaya str., 16, Russia  
E-mail: niipm@perm.ru

Aleksandra N. Neshitova, Sofya A. Kuvshinova (✉), Vladimir A. Burmistrov

Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compound,  
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Sheremetievskiy ave., 7, Russia  
E-mail: sofya.kuv@yandex.ru (✉), burmistrov@isuct.ru

## RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PLASTICIZED DIACETYL CELLULOSE SOLUTIONS

*The method of rotational viscosimetry was used to study the rheological properties of diacetyl cellulose solutions in cyclohexanone in the presence of plasticizers – diesters of phthalic and 4-nitroptalic acids. Given systems were shown to close to Newtonian fluids. Activation parameters of the viscous flow regime were calculated. The influence of nature and plasticizers content on the rheology of diacetyl cellulose solutions was analyzed.*

**Key words:** diacetyl cellulose, nitrosubstituted plasticizers, dibutylphthalate, rheology, dynamic viscosity, viscous flow activation entropy

### ВВЕДЕНИЕ

Ацетаты целлюлозы находят в настоящее время достаточно широкое промышленное применение. Эти полимеры занимают лидирующее положение для производства различных типов

полупроницаемых мембран [1-3]. Также они применяются для получения волокна, пленок для электроизоляции, кино- и фотопромышленности [4]. Пленки и потребительская тара на основе диацетата целлюлозы являются перспективными,

экологически безопасными материалами, предназначенными для контакта с высокожирными пастообразными пищевыми продуктами, кондитерскими изделиями, детским питанием [5].

Преимуществом ацетатов целлюлозы является наличие практически неисчерпаемой сырьевой базы. Целлюлоза – полимер природного происхождения – вырабатывается растениями в результате биохимического синтеза, вследствие чего ее запасы ежегодно возобновляются [4]. Кроме этого, для сложных эфиров целлюлозы характерны высокая пленкообразующая способность и растворимость во многих распространенных растворителях.

В технологии получения эфироцеллюлозных пленок, волокон, мембран и других материалов существенную роль играет правильный выбор пластификатора. Пластификаторы вводят преимущественно для повышения пластических свойств материала при переработке, понижения модуля упругости, уменьшения хрупкости. Традиционными молекулярными пластификаторами эфиров целлюлозы являются сложные эфиры карбоновых и фосфорных кислот, структурными пластификаторами – касторовое масло, хлорпарафин, кастероль и др. В литературе предлагается большое количество различных пластифицирующих добавок для ацетатов целлюлозы, которые имеют свои преимущества и недостатки [6].

Основной группой пластификаторов жесткоцепных полимеров признаются эфиры фталевой кислоты и алифатических спиртов. Фталаты при их сравнительно невысокой стоимости обладают высокой тепло- и светостойкостью, хорошей совместимостью и эффективностью пластифицирующего действия. Введение в структуру фталатов полярных сегментов, например нитрогрупп, способствует усилению их термодинамического сродства с нитроцеллюлозой [7].

Одним из наиболее информативных методов анализа фазового состояния и совместимости полимеров с низкомолекулярными жидкостями является реология их растворов [8]. Изучение реологических свойств растворов полимерных материалов вызывает устойчивый интерес исследователей, убедительным подтверждением чему являются многочисленные новейшие публикации [9-13]. Принимая во внимание, что пленки на основе ацетатов целлюлозы формируют, как правило, из растворов, реологические параметры формовочных растворов можно рассматривать как необходимую и важную технологическую информацию.

Целью настоящей работы явилось исследование реологии растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне в присутствии пластификаторов – диэфиров фталевой и 4-нитрофталевой кислот.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного полимера использовали диацетат целлюлозы (ДАЦ) («Rhône-poulenc»). Содержание низкомолекулярной фракции составляет 1,22%, ацетильное число – 54,08%, свободная кислотность – 0,006%, молекулярная масса – 25,5 тыс., цветность – 0,66, плотность – 1,3 г/см<sup>3</sup>, удельная теплоемкость – 1500-1800 Дж/(кг·К), коэффициент теплопроводности – 0,013-0,026 Вт/(м·К), верхний предел рабочих температур – 60-80 °С.

В качестве растворителя ДАЦ был выбран циклогексанон (ЦГ, «Aldrich», использовали без дополнительной очистки).

В качестве пластификаторов синтезированы алифатические диэфиры 4-нитрофталевой кислоты – 4-нитродидецилфталат (**4-NO<sub>2</sub>-ДЭФ**), 4-нитродипропилфталат (**4-NO<sub>2</sub>-ДПФ**), 4-нитродибутилфталат (**4-NO<sub>2</sub>-ДБФ**) [13].

Для сравнения использовали один из наиболее широко применяемых промышленных пластификаторов – дибутилфталат (**ДБФ**, ГОСТ 8728-88), общая формула  $O-C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ , прозрачная маслянистая жидкость без механических примесей со слабым специфическим запахом, плотность при 20 °С 1,080 г/см<sup>3</sup>, температура кипения 300 °С.

Исследование реологических параметров растворов ДАЦ (7,43 г в 100 мл ЦГ) проводили с помощью ротационного вискозиметра RVDV-П<sup>+</sup> (Brookfield) в ряду возможных значений скоростей вращения при температурах 25, 30, 35, 40, 45 °С. Воспроизводимость измерения вязкости составляла ±0,2%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимым условием формирования максимально гомогенных полимерных пленок из раствора является использование термодинамически хорошего растворителя, приводящего к распаду надмолекулярных структур, в том числе кристаллических, в растворе данного полимера, который является основой будущей полимерной матрицы. Кроме этого растворитель должен хорошо растворять иные компоненты – пластификаторы, модификаторы и др. Исходя из этого, в качестве термодинамически хорошего растворителя ДАЦ был выбран циклогексанон.

Высокая полярность частично замещенного диацетата целлюлозы связана с наличием в его молекулах сильно полярных гидроксильных и

эфирных групп. Эти группы ответственны за образование водородных и диполь-дипольных связей, которые, в свою очередь, обеспечивают высокую температуру стеклования полимера и отсутствие температурной области пластической деформации. Задача пластификатора в этом случае состоит в сольватации полярных групп полимера, за счет чего снижается межмолекулярное взаимодействие и повышается подвижность сегментов макромолекул. Чем выше дипольный момент молекул пластификатора, тем сильнее его взаимодействие и совместимость с полимером и тем выше должно быть пластифицирующее действие. Исходя из этого, выбор в качестве исследуемых пластификаторов алифатических диэфиров 4-нитрофталевой кислоты с учетом более высоких значений их дипольных моментов по сравнению с промышленным пластификатором дибутилфталатом (ДБФ) весьма логичен. Несомненным преимуществом 4-нитрофталаатов перед ДБФ является их значительно меньшая летучесть [13]. Структурные формулы и некоторые характеристики исследуемых пластификаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики пластификаторов  
Table 1. Characteristics of plasticizers

Структурная формула	Молекулярная масса, г/моль	Летучесть, мг/(см <sup>2</sup> ·ч)	Дипольный момент, Д, Дб (АМ1)
дибутилфталат (ДБФ)	278,4	3,98	2,7
диэтил-4-нитрофталаат (4-NO <sub>2</sub> -ДЭФ)	267,24	2,00	5,2
дипропил-4-нитрофталаат (4-NO <sub>2</sub> -ДПФ)	295,29	3,24	5,7
дибутил-4-нитрофталаат (4-NO <sub>2</sub> -ДБФ)	323,34	3,63	5,5

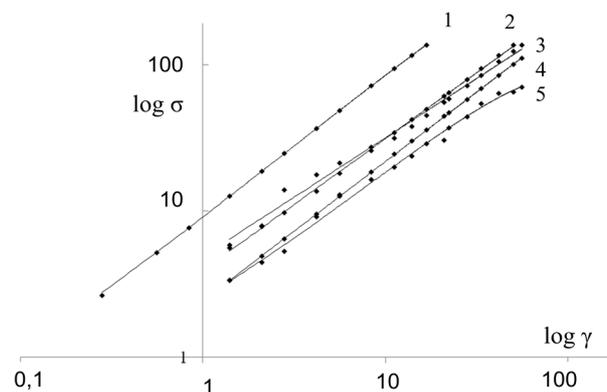


Рис. 1. Логарифмические зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне при 25 °С и содержании пластификаторов 23 % масс.: 1 – без пластификатора, 2 – ДБФ, 3 – 4-NO<sub>2</sub>-ДЭФ, 4 – 4-NO<sub>2</sub>-ДПФ, 5 – 4-NO<sub>2</sub>-ДБФ

Fig. 1. Logarithmic dependencies of viscosity vs. shear rate for diacetyl cellulose solutions in cyclohexanone at 25 °C and content of plasticizers of 23 % wt: 1 – no plasticizer, 2 – DBF, 3 – 4-NO<sub>2</sub>-DEF, 4 – 4-NO<sub>2</sub>-DPF, 5 – 4-NO<sub>2</sub>-DBF

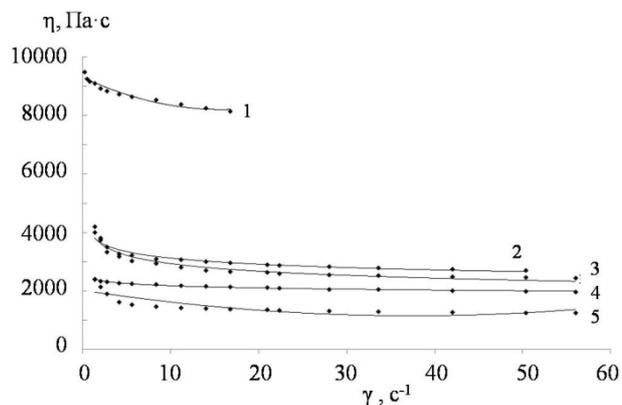


Рис. 2. Зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне при 25 °С и содержании пластификаторов 23 % масс.: 1 – без пластификатора, 2 – ДБФ, 3 – 4-NO<sub>2</sub>-ДЭФ, 4 – 4-NO<sub>2</sub>-ДПФ, 5 – 4-NO<sub>2</sub>-ДБФ

Fig. 2. Dependencies of the viscosity vs. shear rate for diacetyl cellulose solutions in cyclohexanone at 25°C and content of plasticizers of 23 % wt: 1 – no plasticizer, 2 – DBF, 3 – 4-NO<sub>2</sub>-DEF, 4 – 4-NO<sub>2</sub>-DPF, 5 – 4-NO<sub>2</sub>-DBF

На рис. 1 представлены логарифмические зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига двухкомпонентной системы ДАЦ-ЦГ и тройных систем ДАЦ-ЦГ-ДБФ, ДАЦ-ЦГ-4-NO<sub>2</sub>-ДЭФ, ДАЦ-ЦГ-4-NO<sub>2</sub>-ДПФ и ДАЦ-ЦГ-4-NO<sub>2</sub>-ДБФ при 25 °С и содержании пластификатора 23 % масс., представляющие собой прямые с наклонами к шкале абсцисс. При других температурах эксперимента эти зависимости имеют аналогичный вид. Эти данные, а также зависимости динамической вязкости от скорости сдвига (рис. 2) свидетельствуют об отсутствии заметного влияния режимов течения на величину вязкости. При этом наибольшие отклонения от ньютоновского течения

наблюдаются в случае бинарного раствора ДАЦ-ЦГ при низких температурах, т.е. для растворов с наибольшей вязкостью и наиболее прочной молекулярной сеткой зацеплений, поскольку изменение ее структуры при деформировании и является причиной появления структурной ветви на реограммах.

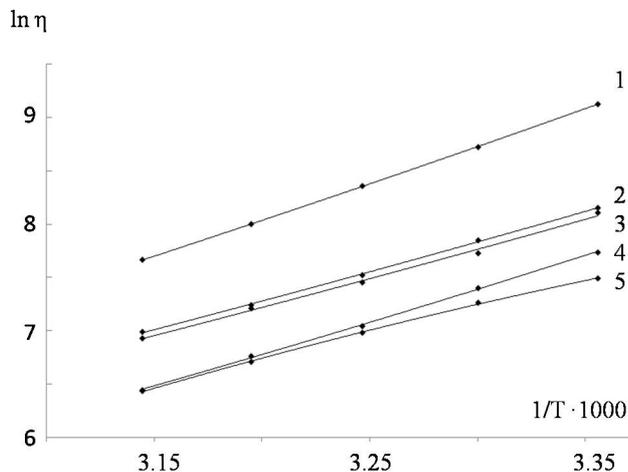


Рис. 3. Логарифмические зависимости вязкости от обратной температуры для растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне при 25 °С и содержании пластификаторов 23 % масс.: 1 – без пластификатора, 2 – ДБФ, 3 – 4-NO<sub>2</sub>-ДЭФ, 4 – 4-NO<sub>2</sub>-ДПФ, 5 – 4-NO<sub>2</sub>-ДБФ

Fig. 3. Logarithmic dependences of viscosity vs. reverse temperature for diacetyl cellulose solutions in cyclohexanone at 25 °C and content of plasticizers of 23 % wt: 1 – no plasticizer, 2 – DBF, 3 – 4-NO<sub>2</sub>-DEF, 4 – 4-NO<sub>2</sub>-DPF, 5 – 4-NO<sub>2</sub>-DBF

Следующим этапом явилось изучение влияния температуры на вязкость раствора. Для этого была проведена экстраполяция зависимостей  $\eta=f(\gamma)$  на нулевую скорость сдвига и построены графики в координатах  $\ln\eta=f(T^{-1})$ . Результаты обработки этих данных методом наименьших квадратов свидетельствуют о прямолинейности зависимостей, приведенных на рис. 3, и возможности их обработки по уравнению Френкеля-Эйринга:

$$\eta = A e^{\Delta G_{BT}^{\ddagger}/RT} \quad (1)$$

где  $\Delta G_{BT}^{\ddagger}$  – свободная энергия активации процесса вязкого течения.

Если исходить из концепции, что предэкспоненциальный множитель А должен быть для всех веществ одинаковым ( $A=10^{-4}$  Па·с) и не должен зависеть от природы вещества, тогда уравнение (1) принимает вид:

$$\Delta G_{BT}^{\ddagger} = 2,303RT \cdot \lg \frac{\eta}{10^{-4}} \quad (2)$$

$$\ln \eta = \ln 10^{-4} - \frac{\Delta S_{BT}^{\ddagger}}{R} + \frac{\Delta H_{BT}^{\ddagger}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

Согласно температурной зависимости Френкеля – Эйринга, записанной в логарифмической форме, тангенс угла наклона прямой использовали

для определения значения теплоты активации вязкого течения ( $\Delta H_{BT}^{\ddagger}$ ), а значение свободного члена уравнения, соответственно, для определения значения энтропии активации вязкого течения ( $\Delta S_{BT}^{\ddagger}$ ). По рассчитанным значениям энтропии и теплоты активации вязкого течения определили свободную энергию активации процесса вязкого течения ( $\Delta G_{BT}^{\ddagger}$ ) по закону Гиббса – Гельмгольца при соответствующих исследуемых температурах:

$$\Delta G_{BT}^{\ddagger} = \Delta H_{BT}^{\ddagger} - T\Delta S_{BT}^{\ddagger} \quad (4)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вязкость и активационные параметры течения пластифицированных растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне

Table 2. Viscosity and flow activation parameters of plasticized solutions of diacetyl cellulose in cyclohexanone

Состав раствора	T, °C	η, Па·с	$\Delta H_{BT}^{\ddagger}$ , кДж/моль	$\Delta S_{BT}^{\ddagger}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{BT}^{\ddagger}$ , кДж/моль
ДАЦ	25	9187,7	57,49	40,57	45,41
	30	6141,3			45,20
	35	4277,8			45,00
	40	2975,3			44,79
	45	2130,9			44,59
ДАЦ+ДБФ (23 % масс.)	25	2294,1	50,82	29,64	41,98
	30	1639,1			41,83
	35	1150			41,68
	40	866,8			41,54
	45	629,3			41,39
ДАЦ+4-NO <sub>2</sub> -ДЭФ (23 % масс.)	25	3461,7	46,10	10,41	43,00
	30	2559,5			42,95
	35	1852,4			42,90
	40	1400,8			42,85
	45	1084,4			42,79
ДАЦ+4-NO <sub>2</sub> -ДПФ (23 % масс.)	25	3326,4	45,41	8,70	42,82
	30	2279,1			42,78
	35	1722,8			42,73
	40	1350,7			42,69
	45	1024,4			42,65
ДАЦ+4-NO <sub>2</sub> -ДБФ (23 % масс.)	25	1788,9	42,82	6,69	40,82
	30	1428,3			40,79
	35	1075			40,75
	40	823,3			40,72
	45	621,9			40,69
ДАЦ+4-NO <sub>2</sub> -ДБФ (17 % масс.)	25	2932,3	43,07	1,21	42,71
	30	2375,3			42,71
	35	1802,2			42,70
	40	1378,9			42,69
	45	978,85			42,69
ДАЦ+4-NO <sub>2</sub> -ДБФ (9 % масс.)	25	4253,4	47,90	14,98	43,44
	30	2925,3			43,36
	35	2133,4			43,29
	40	1597,2			43,21
	45	1261,8			43,14

Результаты, представленные выше, позволяют сделать выводы о влиянии пластификаторов на реологические характеристики и состояние макромолекул ДАЦ в растворах. Данные, представленные на рис. 1-3, свидетельствуют о неизменности вида реограмм при введении пластификаторов в растворы ДАЦ в ЦГ. Особенности течения тройных систем следуют, в общем, тем же закономерностям, что и бинарные растворы. При этом введение пластификаторов понижает вязкость растворов и обеспечивает их течение, приближающееся к ньютоновскому, т.к. влияние режимов деформирования на вязкость ослабевает, что может быть связано с ослаблением узлов сетки зацеплений в растворе. На это указывает и общее снижение вязкости при введении пластификаторов (рис. 2), причем все исследуемые нитрофтальматы понижают вязкость растворов в большей степени по сравнению с ДБФ. Известно, что понижение вязкости растворов таких жесткоцепных полимеров, как ДАЦ, наблюдается при улучшении термодинамического сродства растворителя в связи с эффективной сольватацией полярных групп полимера молекулами пластификатора. Более сильный сольватирующий эффект нитрофтальматов не вызывает удивления по причине их большей полярности по сравнению с ДБФ (табл. 1). Наибольшей пластифицирующей способностью по отношению к ДАЦ характеризуется **4-NO<sub>2</sub>-ДБФ**.

Сделанные выше заключения подтверждаются при анализе активационных параметров течения (табл. 2). Так, энергия Гиббса активации вязкого течения закономерно снижается с уменьшением вязкости раствора при введении пластификаторов. Наиболее информативным активационным параметром является энтальпия активации вязкого течения  $\Delta H_{VT}^\ddagger$ . Известно, что  $\Delta H_{VT}^\ddagger$  для растворов полимеров не зависит от их молекулярной массы, т.к. в элементарном акте переноса участвует лишь часть макромолекулы – термодинамический сегмент. Таким образом, уменьшение энтальпии активации вязкого течения в ряду ДАЦ-ЦГ > ДАЦ-ЦГ-ДБФ > ДАЦ-ЦГ-**4-NO<sub>2</sub>-ДЭФ** > ДАЦ-ЦГ-**4-NO<sub>2</sub>-ДПФ** > ДАЦ-ЦГ-**4-NO<sub>2</sub>-ДБФ** свидетельствует об уменьшении эффективной длины термодинамического сегмента ДАЦ в этом ряду вследствие увеличения гибкости макромолекул из-за снижения интенсивности взаимодействий между макромолекулами в растворе. Таким образом, усиление сольватации полярных групп ДАЦ при введении нитропластификаторов находит свое подтверждение и при анализе активационных параметров вязкого течения.

С учетом того, что в ряду исследуемых алкоксинитрофтальматов наивысшей пластифициру-

ющей эффективностью обладает **4-NO<sub>2</sub>-ДБФ**, представляло интерес проанализировать влияние на реологические характеристики растворов ДАЦ в ЦГ концентрации этого пластификатора. Зависимости вязкости растворов от скорости сдвига при содержании **4-NO<sub>2</sub>-ДБФ** 9, 17 и 23 % масс. (рис. 4) свидетельствуют о том, что наибольшее снижение вязкости происходит при введении в раствор нитропластификатора в количестве 23 % масс. Соответственно в ряду ДАЦ-ЦГ > ДАЦ-ЦГ-**4-NO<sub>2</sub>-ДБФ** (9 % масс.) > ДАЦ-ЦГ-**4-NO<sub>2</sub>-ДБФ** (17 % масс.) > ДАЦ-ЦГ-**4-NO<sub>2</sub>-ДБФ** (23 % масс.) снижается и энтальпия активации вязкого течения (табл. 2).

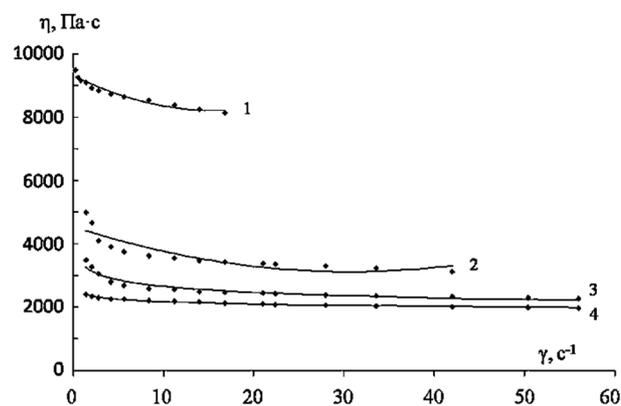


Рис. 4. Зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне при 25 °C и различном содержании **4-NO<sub>2</sub>-ДБФ**: 1 – без пластификатора, 2 – 9 % масс., 3 – 17 % масс., 4 – 23 % масс.

Fig. 4. Dependencies of the viscosity vs. shear rate for diacetyl cellulose solutions in cyclohexanone at 25°C and different content of **4-NO<sub>2</sub>-ДБФ**: 1 – no plasticizer, 2 – 9 % wt, 3 – 17 % wt, 4 – 23 % wt

## ВЫВОДЫ

Методом ротационной вискозиметрии изучены реологические параметры формовочных растворов ДАЦ в ЦГ. Установлено, что введение пластификаторов (ДБФ и диэфиры 4-нитрофталевой кислоты) уменьшает вязкость растворов, снижает энтальпию активации вязкого течения и отклонение от ньютоновского характера течения вследствие увеличения эффективной гибкости макромолекул. Причиной этого эффекта является сольватация полярных групп полимера молекулами пластификатора, причем введение нитрогруппы в ДБФ усиливает эффект.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Shao P., Huang R.Y.M. // Membr. Sci. 2007. N 2. P. 162-179.

2. **Deratani A., Li Ch.-L., Wang Da-M., Lai J.-Y.** // Ann. chim. Sci. mater. 2007. N 2. P. 107-118.
3. **Snyder M.A., Tsapatsis M.** // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. N 40. P. 7560-7573.
4. **Nakai Y., Yoshikawa M.** // Polymer J. 2015. V. 47. N 4. P. 334-339.
5. **Tanaka M., Hayashi T., Morita S.** // Polymer J. 2013. V. 45. N 7. P. 701-710.
6. **Morikawa A., Kakuta H.** // Polymer J. 2013. V. 45. N 8. P. 790-796.
7. **Тагер А.А.** Физикохимия полимеров. М.: Химия. 1978. 544 с.;  
**Tager A.A.** Physical chemistry of polymers. М.: Khimiya. 1978. 544 p. (in Russian).
8. **Macosko C.W.** Rheology: Principles, Measurements and Applications. VCH. NY. 1994. 487 p.
9. **Ono Y., Ida D.** // Polymer J. 2015. V. 47. N 7. P. 487-492.
10. **Iwamoto S., Lee S.-H., Endo T.** // Polymer J. 2014. V. 46. N 1. P. 73-76.
11. **Maji S., Urakawa O., Inoue T.** // Polymer J. 2014. V. 46. N 5. P. 272-276.
12. **Maji S., Urakawa O., Inoue T.** // Polymer J. 2014. V. 46. N 9. P. 584-591.
13. **Голубев А.Е., Новиков И.В., Кувшинова С.А., Бурми-  
стров В.А., Коифман О.И.** // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим.  
об-ва им. Д.И. Менделеева). 2015. Т. LIX. № 4. С. 58-65.  
**Golubev A.E., Novikov I.V., Kuvshinova S.A.,  
Burmistrov V.A., Koifman O.I.** // Ros. Khim. Zhurn. 2015.  
V. LIX. N 4. P. 58-65 (in Russian).

**А.А. Овцын, А.И. Артюхов, С.А. Смирнов**

Александр Андреевич Овцын (✉), Алексей Иванович Артюхов, Сергей Александрович Смирнов  
Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный  
химико-технологический университет, 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7  
E-mail: moose2004@inbox.ru (✉), kaifat115@ya.ru, sas@isuct.ru

## **КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАВЛЕНИЯ ПОЛИКАРБОНАТА В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА И ВОЗДУХА**

*Исследована кинетика травления литого поликарбоната в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в потоке кислорода и воздуха в диапазоне токов 20-110 мА и давлений 50-300 Па при разных степенях загрузки реактора полимером. Определены скорости убыли массы, энергии активации процесса травления, а также поверхностные энергии. Определен состав поверхностных функциональных групп методом МНПВО, а также морфология поверхности методом АСМ.*

**Ключевые слова:** плазма воздуха, плазма кислорода, плазмохимическое травление, поликарбонат

**A.A. Ovtsyn, A.I. Artyukhov, S.A. Smirnov**

Aleksandr A. Ovtsyn (✉), Aleksey I. Artyukhov, Sergei A. Smirnov  
Department of Electronic Devices and Materials, Ivanovo State University of Chemistry  
and Technology, 153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia  
E-mail: moose2004@inbox.ru (✉), kaifat115@ya.ru, sas@isuct.ru

## **KINETIC REGULARITIES OF POLYCARBONATE ETCHING IN OXYGEN AND AIR PLASMA**

*Kinetics of etching of cast polycarbonate in the positive column of a DC glow discharge in a flow of oxygen and air were studied at the current range of 20-110 mA and pressure range of 50-300 Pa at different degrees of reactor loading with polymer. The mass loss rates, activation energies of etching process and surface energies were determined. The composition of surface functional groups was obtained by FTIR ATR method and surface morphology was characterized by AFM.*

**Key words:** air plasma, oxygen plasma, plasma chemical etching, polycarbonate, modification

### **ВВЕДЕНИЕ**

Низкотемпературная плазма пониженного давления широко используется в различных приложениях, связанных с модификацией поверхности полимерных материалов. При плазмохимическом травлении полимерных материалов (тканей и пленок) наблюдается эффект загрузки – уменьшение удельной скорости травления материала с увеличением его количества. Площадь обрабатываемого полимера определяет количество газообразных продуктов деструкции в объеме разряда [1], что в свою очередь оказывает влияние на параметры разряда, и, как следствие, скорости образования и гибели активных частиц в плазме и

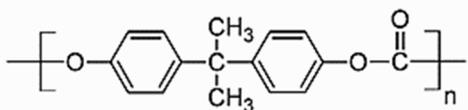
непосредственно влияет на кинетику целевого процесса модификации полимера [2].

Целью данной работы было исследование кинетических закономерностей травления образцов поликарбоната (ПК) в плазме кислорода и воздуха при различной площади обрабатываемого полимера.

### **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Образцы поликарбоната марки Lexane LS2 толщиной 2 мм размещали по образующей на термостатируемой стенке цилиндрического стеклянного реактора диаметром 3 см в зоне положительного столба. Площадь образцов поликарбоната в реакторе изменялась в пределах от 21,4 до 81,3 см<sup>2</sup>. Доля поверхности реактора, занятой по-

лимером достигала 26,5% от общей площади реактора в зоне горения разряда ( $S=320,2 \text{ см}^2$ ). Элементарное звено поликарбоната марки Lexane:



Соотношение атомных концентраций [C]:[O]:[H] для поликарбоната Lexane составило 1:0,18:1,87. Состав газообразных продуктов травления, скорость их образования и расходования реагентов анализировались на масс-спектрометре ИПДО-2А. Методика измерений описана в [3]. Убыль массы образцов определяли периодическим взвешиванием на аналитических весах марки WA-34. Точность взвешивания составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  г. Топография поверхности ПК исследовалась методом атомно-силовой микроскопии, использовался электронный микроскоп типа "Solver 47 Pro". Размер микрофотографий подбирали эмпирически таким образом, чтобы были видны изменения рельефа. Химический состав поверхностного слоя исследовали методом Фурье-ИК-спектроскопии МНПВО. Использовали спектрометр фирмы "Nicolet" типа "Avatar-360" (США). Элементом МНПВО служил кристалл селенида цинка с 12-кратным отражением, применяли режим накопления сигнала по результатам 128 сканирований, разрешение составляло  $2 \text{ см}^{-1}$ . Диапазон изменения тока разряда: 20-110 мА, давления плазмообразующего газа: 50-300 Па. Линейная скорость потока газа изменялась от 10 до 70 см/с.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основными продуктами плазмохимического травления поликарбоната плазмой кислорода и воздуха являются молекулы  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  со скоростями выделения, достигающими соответственно  $7 \cdot 10^{15}$ ;  $6,3 \cdot 10^{15}$ ;  $2 \cdot 10^{16}$  и  $3,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  [4].

Эксперименты показали, что стационарная скорость убыли массы пленок карбоната и выделение продуктов плазмохимического травления в газовую фазу устанавливается в течение 5 мин с начала обработки и остается неизменной до тех пор, пока не удалено, по крайней мере, 50% массы полимера. Затем процесс травления замедляется. Все дальнейшие данные приведены для стационарного участка травления. Скорость убыли массы растет пропорционально току разряда от  $1,13 \cdot 10^{-7}$  до  $2,65 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$  в плазме кислорода и от  $6,03 \cdot 10^{-8}$  до  $2,35 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$  в плазме воздуха (при постоянном давлении 100 Па). Такую зависимость можно объяснить тем, что скорость образования активных частиц, принимающих участие в травлении, прямо пропорциональна току разряда. При

увеличении давления от 50 до 300 Па скорость убыли массы возрастает в пять раз (при постоянном токе разряда 50 мА). Скорость убыли массы поликарбоната также зависит от линейной скорости потока газа и увеличивается от  $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$  до  $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$  в плазме кислорода при увеличении линейной скорости потока газа от 10 до 70 см/с при токе разряда 50 мА и давлении 100 Па. На рис. 1 приведены скорости убыли массы ПК, обработанного в разряде воздуха и кислорода, в зависимости от степени загрузки реактора. Увеличение загрузки реактора поликарбонатом приводит к увеличению его скорости травления. Скорости травления зависели от места расположения образца в реакторе. Образец, располагавшийся выше по направлению потока газа в реакторе, травился быстрее на 10-15%, чем образец, находящийся ниже по потоку газа. По температурной зависимости скорости убыли массы определена эффективная энергия активации процесса плазмохимического травления ПК: для плазмы воздуха  $15 \pm 2$  кДж/моль, для плазмы кислорода –  $27 \pm 2$  кДж/моль (рис. 2). Для сравнения, энергия активации процесса плазмохимического травления пленки полиэтилентерефталата в плазме кислорода ( $p = 50 \text{ Па}$ ,  $i = 80 \text{ мА}$ ,  $T < 375 \text{ К}$ ) равна  $18 \pm 3$  кДж/моль [8].

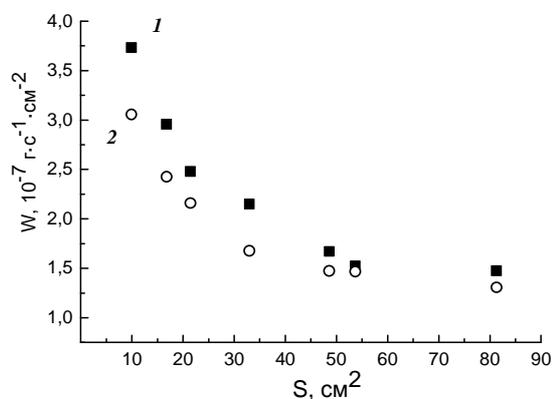


Рис. 1. Зависимость скорости травления поликарбоната в плазме кислорода (1) и воздуха (2) от степени загрузки реактора. Ток разряда 50 мА. Давление 100 Па. Линейная скорость потока газа 30 см/с

Fig. 1. The dependence of etching rate of polycarbonate in oxygen (1) and air (2) plasmas on the degree of reactor loading. The discharge current is 50 mA. The pressure is 100 Pa. Linear gas flow rate is 30 cm/s

Активными частицами плазмы кислорода и воздуха, участвующими в процессе плазмохимической деструкции поверхности полимеров, являются: для плазмы кислорода атомарный кислород  $\text{O}(^3\text{P})$ , метастабильные молекулы  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ ,  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ , а для плазмы воздуха: колебательно возбужденные молекулы (КВМ) и кванты УФ-излу-

чения [5-7]. Именно из-за наличия в плазме воздуха таких активных частиц характер зависимости скорости травления от потока частиц имеет такой вид.

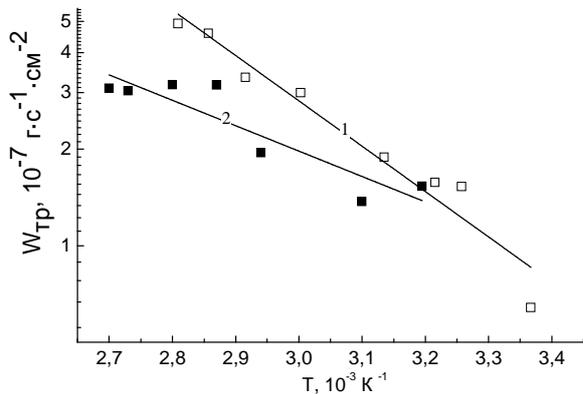


Рис. 2. Температурная зависимость скорости убыли массы поликарбоната в плазме кислорода (1) и воздуха (2). Давление 100 Па. Ток разряда 50 мА. Площадь образца 21,4 см<sup>2</sup>  
Fig. 2. The temperature dependence of mass loss rate of polycarbonate in oxygen (1) and air (2) plasmas. The discharge current is 50 mA. The pressure is 100 Pa. The sample area is 21.4 cm<sup>2</sup>

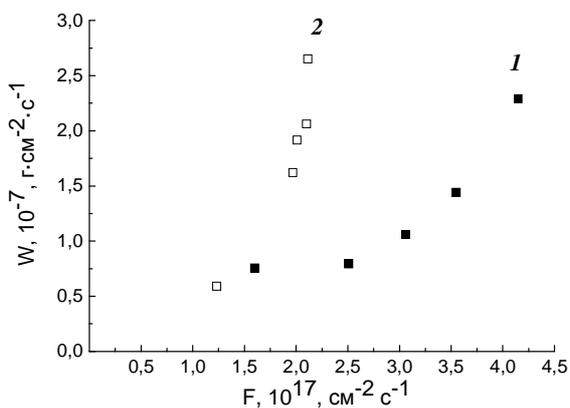


Рис. 3. Зависимость скорости травления поликарбоната от потока частиц O(<sup>3</sup>P) в плазме кислорода (1) и воздуха (2). Ток разряда 50 мА, давление 100 Па. Площадь образца 21,46 см<sup>2</sup>  
Fig. 3. The dependence of etching rate of polycarbonate on the O(<sup>3</sup>P) flux density. in oxygen (1) and air (2) plasmas. The discharge current is 50 mA. The pressure is 100 Pa. The sample area is 21.4 cm<sup>2</sup>

Основными активными компонентами плазмы пониженного давления в кислороде (в порядке убывания концентраций) являются атомы O(<sup>3</sup>P), метастабильные молекулы O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) и O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) [8]. Концентрации других компонентов, по крайней мере, на два порядка ниже. Атомы кислорода образуются при диссоциации молекул O<sub>2</sub> электронным ударом, основной канал гибели атомов – рекомбинация на стенках реактора. Образование метастабильных молекул O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) обусловлено возбуждением под действием электронного удара и тушением состояния O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) атомарным кислородом, а их гибель происходит в объемном

процессе O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) + O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, v = 5, 6) → 2O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, v = 5, 6). Метастабильные молекулы O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) также образуются электронным ударом из основного состояния молекулы O<sub>2</sub> и в результате тушения атомов O(<sup>1</sup>D) молекулами O<sub>2</sub>. Основные каналы гибели O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) – дезактивация при столкновениях с атомами O(<sup>3</sup>P) и гетерогенная дезактивация на стенке. Вакуумное УФ-излучение в плазме O<sub>2</sub> обусловлено переходом 3s<sup>3</sup>S в основное состояние атома кислорода. Интенсивность излучения уменьшается с ростом давления в интервале 50-300 Па.

В плазме воздуха образование атомов O(<sup>3</sup>P) происходит не только в результате диссоциации молекул O<sub>2</sub> электронным ударом, но и в реакциях с участием возбужденных состояний N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) и N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>). При давлении 50-300 Па гетерогенная рекомбинация атомов O(<sup>3</sup>P) является основным каналом их гибели. Механизмы образования и гибели состояния O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) те же, что и в плазме кислорода, гетерогенная составляющая в его дезактивации является существенной. Метастабильное состояние O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) практически полностью дезактивируется в объеме плазмы при столкновениях с молекулами NO. В отличие от кислородной плазмы в плазме воздуха резко уменьшается поток УФ-излучения, связанного с возбужденными состояниями атомарного кислорода. Причина этого – уменьшение доли быстрых электронов в функции распределения электронов по энергиям, и, как следствие, скоростей возбуждения излучающих состояний. Однако в плазме воздуха появляется длинноволновое УФ-излучение (λ = 215-350 нм), обусловленное преимущественно излучательной дезактивацией электронно-колебательных уровней молекулы NO(A<sup>2</sup>Σ) [8].

Поверхностные свойства и топология поверхности образцов поликарбоната, обработанных в плазме воздуха и кислорода, исследовались при помощи трех различных методов.

На основании измеренных краевых углов, смачивая водой и глицерином, проводили расчеты полной поверхностной энергии (σ), ее полярного (σ<sup>p</sup>) и дисперсионного (σ<sup>d</sup>) компонентов [9].

На рис. 4 показаны диаграммы изменения полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии образцов, обработанных в плазме кислорода и воздуха и, для сравнения, обработанных в плазме аргона. По сравнению с необработанным образцом, дисперсионная составляющая снижается для всех плазмообразующих газов, кроме аргона. Полярная составляющая значительно увеличивается при использовании в качестве плазмообразующего газа, как кислорода, так и воздуха. Можно предполагать, что это свя-

зано с увеличением концентрации кислородсодержащих групп на поверхности полимера.

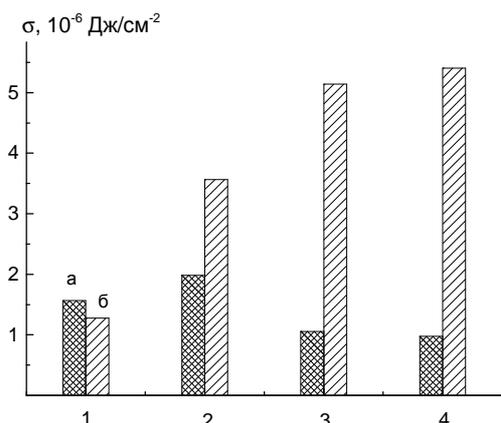


Рис. 4. Диаграмма изменения дисперсионной (а) и полярной (б) составляющей поверхностной энергии образца ПК в зависимости от плазмообразующего газа: 1 – необработанный в плазме ПК, 2 – аргон (технический), 3 – кислород, 4 – воздух. Ток разряда 80 мА. Давление 100 Па. Время обработки 3 мин  
Fig. 4. Diagram of change in dispersive (a) and polar (б) component of surface energy of polycarbonate sample for different plasma forming gases: 1-untreated sample, 2-argon (technical grade), 3 – oxygen, 4-air. The discharge current is 80 mA. The pressure is 100 Pa. The treatment time is 3 min

Действительно, спектроскопия ИК МНПВО позволяет контролировать состав поверхностного слоя образцов поликарбоната (опорной полосой была полоса колебаний связи С-С с максимумом волнового числа 1500 см<sup>-1</sup>). Основными полосами, обнаруженными в ИК спектре поликарбоната были: 1772 (С=О), 1500(С-С) бензольное кольцо, 1150 (С-О-С), 1080 (О-С-О), 1015 (О-С-О) и 821 (С-Н) см<sup>-1</sup>. Как видно из рис. 5, обработка поликарбоната в плазме воздуха и кислорода ведет к существенному изменению интенсивности поглощения всех выбранных линий и полос. По сравнению с необработанным образцом, при обработке в плазме кислорода существенно увеличивается количество таких связей на поверхности поликарбоната, как: С-О-С, С-Н, О-С-О. При этом связи с волновыми числами 1500 см<sup>-1</sup> (связь С-С в бензольном кольце) и 1772 см<sup>-1</sup> (связь С=О) имеют несколько меньшую интенсивность, чем в необработанном образце. Образование двойных связей в плазме происходит в основном за счет физических факторов плазмы (УФ-излучение и ионная бомбардировка), а их разрушение возможно за счет воздействия молекул О<sub>2</sub>(а<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) и атомов О(<sup>3</sup>Р). Уменьшение интенсивности упомянутых выше полос связано со смещением этого баланса в сторону разрушения двойных связей. С другой стороны, воздействие плазмы воздуха, включающее в себя УФ-кванты и колебательно возбужденные молекулы, приводит к значительному уменьше-

нию интенсивности поглощения всех перечисленных выше полос. Воздействие плазмы на поверхность ПК приводит к образованию концевых двойных связей винильного (В) и винилиденового (ВД). Об этом свидетельствует появление полос деформационных колебаний групп С-Н (821 см<sup>-1</sup>) соответственно. Двойные связи образуются под действием физических факторов плазмы (квантов УФ-излучения, ионной бомбардировки), основной вклад в процессы их разрушения вносят молекулы О<sub>2</sub>(а<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) и отчасти атомы О(<sup>3</sup>Р).

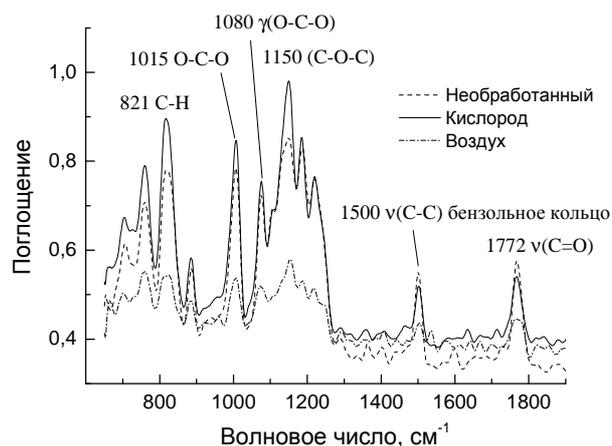


Рис. 5. Участок спектра ИК МНПВО для трех образцов: необработанного и обработанных в воздухе и кислороде  
Fig. 5. The part of FTIR ATR spectrum for three samples: untreated, and treated in air and oxygen

Атомно-силовая микроскопия образцов, обработанных в плазме воздуха и кислороде, показала, что средняя шероховатость поверхности полимера изменяется. Для кислорода средняя шероховатость составила R = 19,85 нм, для воздуха R = 6,06 нм, для необработанного образца R = 3,36 нм.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, была экспериментально исследована кинетика травления поликарбоната в положительном столбе разряда в кислороде и воздухе.

Проведено исследование поверхности образцов поликарбоната при помощи атомно-силовой микроскопии, а состава поверхностного слоя методом Фурье-ИК-спектроскопии. Исследования АСМ показали, что средняя шероховатость образцов увеличивается при обработке в плазме кислорода по сравнению с необработанным образцом и уменьшается при обработке в плазме воздуха. Фурье-ИК-спектроскопия показала, что состав поверхности ПК существенно изменяется при обработке в плазме. Интенсивность поглощения связей С-С и С=О возрастает при обработке в воздухе и уменьшается при обработке в плазме кислорода.

Газообразные продукты травления полимера оказывают влияние на кинетику плазмохимического травления, а также на величину поверхностной энергии образцов, и это необходимо учитывать при дальнейших исследованиях и разработке новых технологических процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-00404).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В.** // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 12-20; **Smirnov S.A., Titov V.A., Rybkin V.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2012. V. 55. N 4. P. 12-20 (in Russian).
2. **Кадников Д.В., Смирнов С.А., Рыбкин В.В.** // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53. № 4. Р. 483-486; **Kadnikov D.V., Smirnov S.A., Rybkin V.V.** // High Temperature. 2015. V. 53. N 4. P. 459-462.
3. **Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Иванов А.Н.** // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 6. С. 463 – 466; **Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Ivanov A.N.** // High Energy Chemistry. 1999. V. 33. P. 409-412.
4. **Сурнин А.А., Смирнов С.А., Иванов А.Н.** Масс-спектральные исследования модификации поликарбоната в плазме кислорода // Сб. трудов VII Международ. симпоз. по теорет. и прикладн. плазмохимии (3-7 сентября 2014 г. Плес. Россия). Иваново: ИГХТУ. 2014. С. 220; **Surnin A.A., Smirnov S.A., Ivanov A.N.** Mass spectral studies of the modification of polycarbonate in oxygen plasma // Proceedings of VII International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry (3-7 of September, 2014. Plyos. Russia). Ivanovo: ISUCT. 2014. P. 220 (in Russian).
5. **Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В.** // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 2. С. 189 – 193; **Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V.** // High Temperature. 2002. V. 40. N 2. P. 161-165.
6. **Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А.** // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 149-152; **Rybkin V.V., Titov V.A., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A.** // High Energy Chemistry. 1997. V. 31. N 2. P. 128-131.
7. **Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А.** // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 3. С. 357-364; **Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A.** // High Temperature. 2002. V. 40. N 3. P. 323-330.
8. **Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В.** // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 1. С. 60-62; **Maksimov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V.** // Khimiya Vysokikh Energiy. 1995. V. 29. N 1. 3. P. 60-62 (in Russian).
9. **Магунов А.Н., Мудров Е.В.** // Препринт Института микроэлектроники АН СССР. Ярославль. 1989. 30 с.; **Magunov A.N., Mudrov E.V.** // Preprint of Institute of Microelectronics of Academy of Sciences USSR. Yaroslavl. 1989. P. 30 (in Russian).
10. **Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В.** // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 1. С. 60-62; **Maksimov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V.** // High Energy Chemistry. 1995. V. 29. N 1. P. 56.
11. **Petrov A., Ermakov A., Nikitin D., Shikova T., Titov V.** Characteristics of atmospheric pressure DC discharge in air flow and its application for surface modification of polymer films // VII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology: contributed papers. 2012. V. 1. P. 352-355.
12. **Yaghoubi H., Taghavinia N.** // Applied Surface Science. 2011. 257. P. 9836-9839.

Г.Г. Горболетова, С.А. Бычкова, А.А. Метлин

Галина Геннадьевна Горболетова, Светлана Александровна Бычкова (✉), Андрей Александрович Метлин  
 Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,  
 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7  
 E-mail: gorboletova@mail.ru, bychkova\_sv@mail.ru (✉), metlin.andrey@yandex.ru

### ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ $Ni^{2+}$ С ТРИГЛИЦИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

*Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами были определены состав и устойчивость комплексов триглицина с ионами  $Ni(II)$  в широком интервале концентрационных соотношений при  $T = 298,15$  К и  $I = 0,2$  ( $KNO_3$ ). Установлено существование частиц  $NiL^+$ ,  $NiH_1L$ ,  $NiL_2$ ,  $NiH_2L_2^{2-}$ ,  $NiL_3^-$ ,  $NiH_3L_3^{4-}$ .*

**Ключевые слова:** триглицин, комплексообразование, константа устойчивости

G.G. Gorboletova, S.A. Bychkova, A.A. Metlin

Galina G. Gorboletova, Svetlana A. Bychkova (✉), Andreiy A. Metlin  
 Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
 153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia  
 E-mail: gorboletova@mail.ru, bychkova\_sv@mail.ru (✉), metlin.andrey@yandex.ru

### THERMODYNAMICS OF COMPLEXATION OF $Ni^{2+}$ IONS WITH TRIGLYCINE IN AQUEOUS SOLUTION

*The composition and stability of complexes of triglycine with ions  $Ni(II)$  was determined in a wide range of concentration ratios at  $T = 298.15$  K and  $I = 0.2$  ( $KNO_3$ ) by potentiometric and spectrophotometric methods. The existence of particles  $NiL^+$ ,  $NiH_1L$ ,  $NiL_2$ ,  $NiH_2L_2^{2-}$ ,  $NiL_3^-$ ,  $NiH_3L_3^{4-}$  was established.*

**Key words:** triglycine, complexation, stability constant

Процессы комплексообразования ионов  $Ni^{2+}$  с триглицином (**L**) исследовались неоднократно. В литературе имеется ~10 работ по определению констант устойчивости комплексов  $Ni(II)$  с триглицином, где в качестве фоновых электролитов использовались  $KCl$  и  $KNO_3$ . Однако состав и значения  $\lg\beta$  комплексных частиц, приводимых в разных работах, существенно различаются.

Целью настоящей работы было определение состава и констант устойчивости комплексов, образующихся в системе  $Ni^{2+}$  – триглицин на «фоне» нитрата калия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали методы потенциометрического титрования и спектрофотометрический. Препарат глицил-глицил-глицина фирмы «Sigma» чистотой 99,9 % дополнительной очистке

не подвергали. Растворы пептида готовили по точной навеске. Для приготовления растворов  $Ni(NO_3)_2$  использовали препарат марки «х.ч.», концентрацию устанавливали комплексонометрически. Заданное значение ионной силы ( $I = 0,2$ ) поддерживали с помощью нитрата калия марки «х.ч.». Титрантом служил 0,1М бескарбонатный раствор  $KOH$  [1]. Концентрация лиганда изменялась от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Исследования проводили при соотношениях  $Ni:L = 1:1; 1:2; 1:2,5; 1:3,5; 1:5$ .

Потенциометрическое титрование проходило по стандартной методике. Измерения ЭДС цепи  $Ag, AgCl, KCl_{\text{нас}} | H_2L, KNO_3, Ni(NO_3)_2 | \text{стеклян.эл-д}$  проводили с помощью прибора «Мультитест» ИПЛ-311. Абсолютная погрешность измерения потенциала составляла не более 0,5 мВ. Равновесие считалось установившимся, если измеряемое

значение ЭДС не изменялось в пределах 0,1 мВ в течение 5 мин. Температуру 298,15 К потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью  $\pm 0,10$  К с помощью воздушного и водяного термостатов.

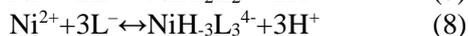
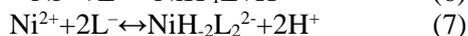
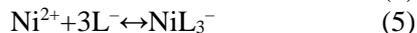
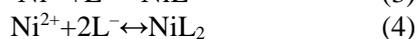
Градуировку стеклянного электрода проводили по стандартным растворам соляной кислоты при  $I = 0,2$  ( $\text{KNO}_3$ ). Полученная при обработке этих данных по методу наименьших квадратов величина  $\text{tg}\alpha$  составляла 0,05833 В/ед рН. Для каждого соотношения металл : лиганд проводили по три-четыре параллельных опыта.

Спектры поглощения растворов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии глицил-глицил-глицина получали на спектрофотометре СФ-56.

Экспериментальные данные обрабатывали по универсальной программе «РНМЕТР», предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [2].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет констант устойчивости триглицилатов никеля(II) проводили с учетом протекания следующих процессов:



В расчетах использовали константы диссоциации триглицина, полученные в настоящей работе:  $\text{pK}_1 = 3,25 \pm 0,01$ ,  $\text{pK}_2 = 7,90 \pm 0,02$  при  $I = 0,2$  ( $\text{KNO}_3$ ).

Учитывали также возможность гидролиза ионов  $\text{Ni}(\text{II})$  [3]. Константа ионизации воды на “фоне”  $\text{KNO}_3$  была взята из [4].

Критерием адекватности выбранной модели служили различия между рассчитанными и экспериментальными величинами рН. Они были знакопеременными и не превышали погрешности эксперимента.

Расчеты показали, что при соотношении  $\text{Ni}:\text{L} = 1:1$  в растворе присутствуют только частицы  $\text{NiL}^+$  и  $\text{NiH}_1\text{L}$ . При соотношении  $\text{Ni}:\text{L} = 1:2$  в растворе наряду с  $\text{NiL}^+$  и  $\text{NiH}_1\text{L}$  присутствуют частицы  $\text{NiL}_2$ ,  $\text{NiH}_2\text{L}_2^{2-}$ , при соотношениях  $\text{Ni}:\text{L} = 1:2,5$ ;  $1:3,5$ ;  $1:5$  дополнительно образуются  $\text{NiL}_3^-$  и  $\text{NiH}_3\text{L}_3^{4-}$ . Вследствие высоких коэффициентов корреляции между отдельными искомыми параметрами значения  $\text{lg}\beta(\text{NiH}_1\text{L})$  при некоторых соотношениях  $\text{Ni}:\text{L}$  вводили в расчет как независимо полученные величины, значение  $\text{lg}\beta(\text{NiH}_3\text{L}_3^{4-})$  определяли только при соотношении  $\text{Ni}:\text{L} = 1:5$ . Найденные значения логарифмов констант устойчивости комплексов триглицина с  $\text{Ni}^{2+}$  приведены в таблице. Как видно, для различных соотношений металл : лиганд получены удовлетворительно совпадающие значения  $\text{lg}\beta$  для частиц одного состава. В таблице приведены литературные данные [5-7] по константам устойчивости триглицинатных комплексов  $\text{Ni}(\text{II})$ . Как можно видеть, величины  $\text{lg}\beta$  для  $\text{NiL}^+$  и  $\text{NiL}_2$ , полученные в настоящей работе, удовлетворительно согласуются с найденными в литературе.

Состав комплексов никеля (II) с триглицином подтверждается спектрофотометрическим методом. На рис. 1 приведены спектры поглощения в системе  $\text{Ni}^{2+}$  – триглицин в зависимости от рН раствора. В спектре поглощения наблюдается полоса небольшой интенсивности с максимумом при 400 нм (рис. 1, кр. 1). Увеличение рН раствора

Таблица

Константы устойчивости ( $\text{lg}\beta$ ) комплексов  $\text{Ni}^{2+}$  с триглицином при 298,15 К,  $I = 0,2$  ( $\text{KNO}_3$ ) в водном растворе  
Table. Stability constants ( $\text{lg}\beta$ ) of complexes of  $\text{Ni}^{2+}$  with triglycine at 298.15 K,  $I = 0.2$  ( $\text{KNO}_3$ ) in water solution

Соотношение	$\text{NiL}^+$	$\text{NiH}_1\text{L}$	$\text{NiL}_2$	$\text{NiL}_3^-$	$\text{NiH}_2\text{L}_2^{2-}$	$\text{NiH}_3\text{L}_3^{4-}$
1 : 1	3,80 $\pm$ 0,02	-3,76 $\pm$ 0,03	-	-	-	-
1 : 2	3,57 $\pm$ 0,02	-3,50 $\pm$ 0,02	6,53 $\pm$ 0,08	-	-8,88 $\pm$ 0,06	-
1 : 2,5	3,60 $\pm$ 0,01	-3,79 $\pm$ 0,08	6,24 $\pm$ 0,07	9,34 $\pm$ 0,09	-9,50 $\pm$ 0,20	-
1 : 3,5	3,63 $\pm$ 0,01	-	6,37 $\pm$ 0,02	9,16 $\pm$ 0,02	-9,53 $\pm$ 0,25	-
1 : 5	3,60 $\pm$ 0,01	-	6,35 $\pm$ 0,05	9,36 $\pm$ 0,04	-9,27 $\pm$ 0,21	-15,52 $\pm$ 0,20
[5] $I=0,2$ (KCl)	3,75	-5,45	6,77	-	-	-
[6] $I=0,1$ ( $\text{KNO}_3$ )	3,80	-4,75	6,88	-	-	-
[7] $I=0,1$ ( $\text{KNO}_3$ )	3,72	-	6,51	-	-	-

приводит к росту оптической плотности раствора и смещению максимума в коротковолновую часть спектра (рис. 1, кр. 1-4), что очевидно связано с процессами ступенчатого комплексообразования в исследуемой системе. Так, согласно диаграмме распределения (рис. 2), в интервале pH 5-8 в растворе присутствуют главным образом частицы  $NiL^+$ ,  $NiL_2$  и  $NiL_3^-$ . Дальнейшее увеличение pH приводит к значительному росту оптической плотности и смещению полосы поглощения в длинноволновую часть спектра (рис.1, кр. 6-9), раствор приобретает ярко желтую окраску. При  $pH > 8$  происходит увеличение выхода депротонированных комплексов и  $NiH_1L$ ,  $NiH_2L_2^{2-}$ ,  $NiH_3L_3^{4-}$  (рис. 2) с максимумом в спектре поглощения при 429 нм. При дальнейшем увеличении pH положение полос поглощения не меняется.

На основании предложенного математического описания нами разработана имитационная модель, позволяющая одновременно изучать кинетику протекающих реакций в системе при получении пенокарбидов кремния. Эта модель реализована в среде Matlab средствами Simulink и представлена на рис. 1.

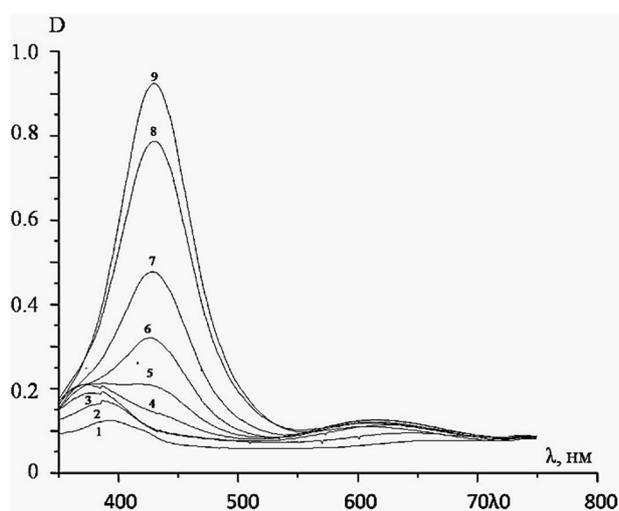


Рис. 1. Спектры поглощения иона  $Ni^{2+}$  в присутствии  $3,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л триглицина при различных значениях pH: 1 – 4,67; 2 – 5,89; 3 – 7,00; 4 – 7,90; 5 – 8,19; 6 – 8,42; 7 – 8,60; 8 – 8,86; 9 – 8,98

Fig. 1. Absorption spectra of  $Ni^{2+}$  ions in the presence of  $3,5 \cdot 10^{-2}$  mol/l of triglycine at different pH values: 1 – 4.67; 2 – 5.89; 3 – 7.00; 4 – 7.90; 5 – 8.19; 6 – 8.42; 7 – 8.60; 8 – 8.86; 9 – 8.98

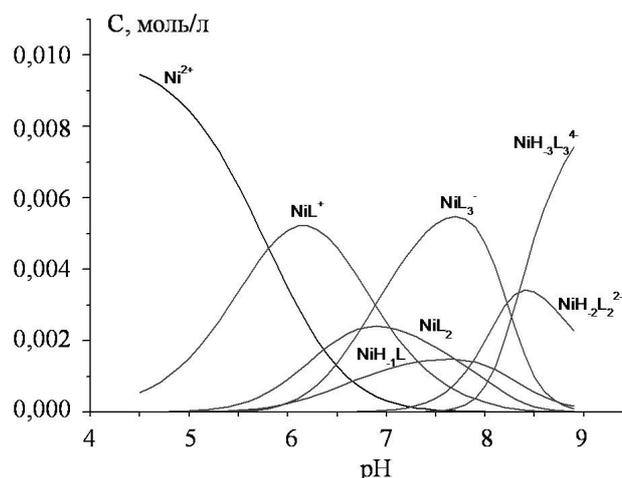


Рис. 2. Диаграмма распределения частиц в системе Ni(II) – триглицин ( $C^{\circ}(Ni(II))=0,01$  моль/л;  $C^{\circ}(L)=0,035$  моль/л)  
Fig. 2. The diagram of distribution of particles in the system Ni(II) – triglycine. ( $C^{\circ}(Ni(II))=0.01$  mol/l;  $C^{\circ}(L)=0.035$  mmol/l)

Работа выполнена в рамках НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Карякин Ю.В.** Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 217 с.;  
**Karyakin Yu.V.** Pure chemicals substances. M.: Khimiya. 1974. 217 p. (in Russian).
2. **Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.** // Ж. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10-16;  
**Borodin V.A., Vasil'ev V.P., Kozlovskiy E.V.** // Zhurn. Neorg. Khim. 1986. V. 31. N 1. P. 10-16 (in Russian).
3. **Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.** Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. 120 с.;  
**Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M.** Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. M.: Atomizdat. 1979. 120 p. (in Russian).
4. **Васильев В.П., Лобанов Г.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. Вып. 6. С. 740-743;  
**Vasil'ev V.P., Lobanov G.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1969. V. 12. N 6. P. 740-743 (in Russian).
5. **Agoston C., Miskolczy Z., Nagy Z., Sovago I.** // Polyhedron. 2003. V. 22. P. 2607-2615.
6. **Brookes G., Pettit L.** // J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1975. P. 2106-2110.
7. **Kaneda A., Martell A.** // J. Coord. Chem. 1975. V. 4. P. 137-151.

УДК 544.654.076.324.2:546.21

**Д.А. Филимонов, Т.Ф. Юдина, И.В. Братков, Т.В. Ершова**

Дмитрий Александрович Филимонов (✉)

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7, Российская Федерация  
E-mail: daf81@mail.ru (✉)

Татьяна Федоровна Юдина, Илья Викторович Братков, Татьяна Вениаминовна Ершова

Кафедра технологии электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7  
E-mail: yudina@isuct.ru

**МЕТОД ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ**

*Представлены данные по электрохимическим и электрокаталитическим свойствам природного (ПГ), окисленного (ОГ), терморасширенного (ТРГ) графитов и оксида графита (ГО). Проведена оценка электрокаталитической активности графитов в реакции восстановления дикислорода в щелочном растворе, определено эффективное число электронов для данного процесса.*

**Ключевые слова:** циклическая вольтамперометрия, природный графит, оксид графита, терморасширенный графит, окисленный графит, щелочная среда

**D.A. Filimonov, T.F. Yudina, I.V. Bratkov, T.V. Ershova**

Dmitriy A. Filimonov (✉)

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia  
E-mail: daf81@mail.ru (✉)

Tatyana F. Yudina, Ilya V. Bratkov, Tatyana V. Ershova

Department of Electrochemical production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia  
E-mail: yudina@isuct.ru

**METHOD OF CYCLIC VOLTAMMETRY FOR ELECTROCHEMICAL STUDIES OF GRAPHITE MATERIALS IN ALKALINE MEDIUM**

*The data on the electrochemical and electro catalytic properties of natural (NG), oxidized (OG), thermo expanded (TWG) graphite and graphite oxide (GO) are presented. The evaluation of the electrocatalytic activity of graphites for the reduction of dioxygen in an alkaline solution was carried out. The effective number of electrons for the given process was determined.*

**Key words:** cyclic voltammetry, natural graphite, graphite oxide, thermally expanded graphite, oxidised graphite, alkaline environment

Ни один элемент Периодической системы Д.И. Менделеева не обладает тем разнообразием свойств, иногда прямо противоположных, которое присуще углероду. Столь уникальные свойства – причина того, что и чистый углерод, и содержащие его материалы служат объектами фундаментальных исследований и применяются в бесчисленных технических процессах. Еще несколько десятилетий назад были известны три основных аллотропных формы углерода: алмаз, графит и карбин. Однако в последнее время были открыты новые модификации углерода, обладающие уникальными свойствами – фуллерены и углеродные нанотрубки, графен.

Одним из перспективных направлений использования новых углеродных материалов является их применение в химических источниках тока (ХИТ). Увеличение срока службы и эксплуатационных характеристик ХИТ идет в основном за счет применения в них катализаторов. Наиболее активными и стабильными являются катализаторы на основе благородных металлов. Высокая стоимость и дефицитность этих материалов приводит к снижению их количества при максимальной эффективности использования или поиску альтернативной замены. Это обеспечивается применением катализаторов на основе различных углеродных носителей [1-2]. Одной из функций носителя является создание высокоразвитой поверхности с большим числом активных центров. Носитель должен быть относительно дешев, обладать электропроводностью и достаточной химической и электрохимической стабильностью. Перечисленным выше требованиям удовлетворяют такие углеродные материалы, как окисленный графит (ОГ) – продукт гидролиза интеркалированных соединений внедрения графита и терморасширенный графит (ТРГ) – углеродные пеноструктуры [3]. Графит и соединения внедрения (интеркалаты), полученные на основе других углеродных матриц, нашли множество применений [1-3] в качестве электродного материала для литий-ионных перезаряжаемых батарей, синтетических проводников, катализаторов нефтехимических процессов, смазок, мембран, основы огнезащитных покрытий, сырья для производства фольги ТРГ (гибкого графита) и уплотнений из него и т.д.

В работе приведены результаты исследования электрохимических свойств природного, окисленного и терморасширенного графитов, а также оксида графита, полученные с использованием метода циклической вольтамперометрии в щелочном растворе. Образцы углеродных матери-

алов (ОГ, ТРГ и ГО) получены на кафедре Технологии электрохимических производств ФГБОУ ВО «ИГХТУ» по методикам, подробно описанным в [3-6]. Оксид графита (ГО) – продукт переменного состава, образующийся при переокислении графита. Оксид графита, исследованный в работе, получен при окислении природного графита по известной методике и состоит из гидрофильных слоев оксида графена (межплоскостные расстояния от 0,6 до 1,2 нм) и интеркалированных молекул воды [4-5].

Окисленный графит получали химическим окислением порошка природного графита (ПГ) производства КНР [5].

Для терморасширения порошка окисленного графита в работе использовали метод термической обработки при статических условиях (муфель). Навеску окисленного графита засыпали в тигель, предварительно нагретый до 850 °С и выдерживали в муфельной печи в течение 60 с.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические исследования выполнены на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВО «ИГХТУ» аналогично [7-8].

Циклические I-E кривые измеряли в 0.1 М водном растворе едкого кали квалификации «х.ч.» на установке, представленной на рис. 1.

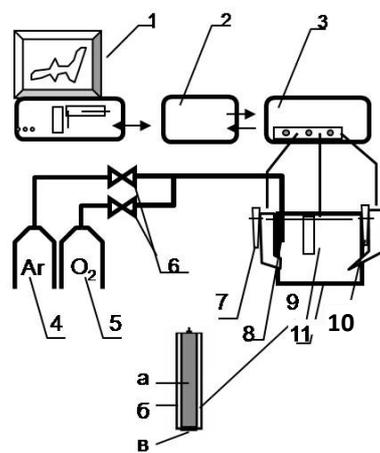


Рис. 1. Схема потенциодинамической установки: 1 – Персональный компьютер, 2 – Интерфейсный блок, 3 – Потенциостат ПИ-50-1, 4 – Баллон с инертным газом (Ar), 5 – Баллон с кислородом, 6 – Вентиль тонкой регулировки, 7 – Поляризуемый электрод, 8 – Капилляр для ввода газа, 9 – Рабочий электрод: а – углеродный стержень, б – изолирующий слой (фторопласт), в – активная масса, 10 – электрод сравнения (х/с)  
Fig. 1. The scheme of potentiodynamic set-up: 1 – PC, 2 – interface unit, 3 – potentiostat PI 50-1, 4 – balloon with inert gas (Ar), 5 – balloon with oxygen, 6 – fine adjustment valve, 7 – polarizing electrode, 8 – capillary for gas inlet, 9 – working electrode: a – carbon-graphite rod, б – insulating layer (PTFE), в – active mass, 10 – reference electrode

Режимы поляризации рабочего электрода устанавливали с использованием потенциостата ПИ-50-1 (3) и персонального компьютера с интерфейсным блоком (1, 2). Регистрацию I-E кривых производили на персональном компьютере с предварительной обработкой сигнала на интерфейсном устройстве (2).

Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве поляризующего электрода использовали платиновый электрод (7), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (10), в тексте и на рисунке потенциалы приведены относительно данного электрода. Рабочий электрод (9) состоял из углеграфитового стержня (б), боковая и верхняя часть которого изолирована фторопластом (а). На торцевую часть электрода наносили тонкий слой активной массы (в) – углеродный носитель и фторопласт (марки ФП-4Д). Содержание углеродного носителя в активной массе составляло 75 мг (73 мас. %) [8]. Относительная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышала 3%. Фиксация потенциалов максимумов для наблюдаемых процессов осуществлялась с точностью  $\pm 0,005$  В.

Образцы для исследования готовили путем механического смешения компонентов на ультразвуковой мешалке. После завершения эксперимента слой активной массы легко удалялся, и операция нанесения нового слоя могла повторяться многократно.

Кислород или аргон подавался в электролит из баллонов (4 и 5) через редуктор с вентилем тонкой регулировки (6) и стеклянный капилляр (8).

Циклические I,E кривые были измерены в интервале +0,5 – -1,5 В последовательно в атмосфере аргона (99,99%) и кислорода при скорости изменения потенциала (V) от 5 до 100 мВ/с.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены I,E-кривые, полученные в атмосфере аргона и диклорода (предельное насыщение) для электродов с ОГ.

Характерной особенностью зависимостей тока от потенциала при введении кислорода в электролит является значительное увеличение тока в области потенциалов -0,2 – -0,6 В на катодной части кривой. Это обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода.

Вид кривой 2 (рис. 2), свидетельствует, что процесс электровосстановления диклорода протекает по последовательному механизму через образование пероксида водорода (на катодном ходе наблюдаются 2 волны – образование пероксида водорода и его дальнейшее электровосста-

новление (области потенциалов от -0,3 до -0,6 и от -0,7 до -0,9 В)).

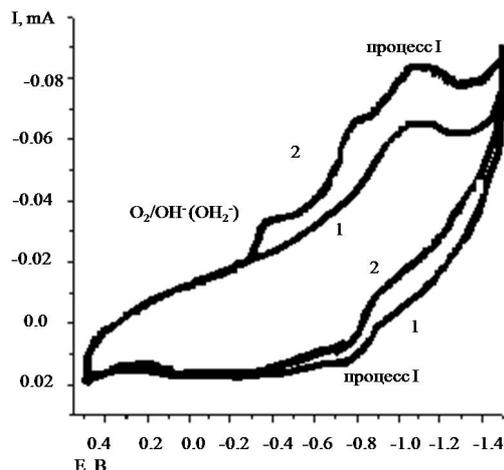


Рис. 2. I,E-кривые для электродов с ОГ в активной массе: 1- в атмосфере аргона (25 циклов сканирования, V=20мВ/с), 2- диклорода (предельное насыщение, 25 циклов сканирования, V=20мВ/с)

Fig.2. I, E-curves for electrodes with the oxidized graphite in active mass. 1- in argon (25 scans, V=20mV/s), 2 - dioxygen (saturation limit, 25 scans, V=20mV/s)

Катодный и анодный максимумы в области потенциалов -0,6 – -1,5 В для электродов с ОГ связаны с электровосстановлением (электроокислением) кислородсодержащих поверхностных групп (процесс I, рис. 2, таблица). Это обусловлено тем, что получение окисленного графита (ОГ) предусматривает обработку природного графита в смеси концентрированной серной кислоты и дополнительных окислителей. В ходе процесса на местах сорбции окислителя может происходить переокисление графитовой матрицы, что приводит к разрушению гексагональной структуры графенового слоя и образованию радикалов углерода. При последующем гидролизе заряженные атомы углерода взаимодействуют с водой с образованием кислородсодержащих поверхностных групп (карбокисльных, карбонильных, гидроксильных, эфирных и др.). Эти группы играют важную роль в электрохимической активности ОГ.

#### Таблица

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для электрода с различными углеродными материалами  
Table. Electrochemical parameters of redox reactions for electrode with different carbon materials

Вещество	n	$E_{1/2}^{O_2}$ , В	$j_p$ , mA/cm <sup>2</sup>
ПГ	2,0	-0,335	0,063
ГО	2,0	-0,318	0,109
ТРГ	3,0	-0,307	0,219
ОГ	3,0	-0,297	0,313
УТЭ [7-9, 13]	2,0	-0,320	0,067

При наличии ковалентных связей типа С–О будет происходить смещение электронной плотности от углеродного атома к кислороду, благодаря чему атом углерода заряжается положительно. Такие атомы углерода могут являться активными центрами электровосстановления молекулярного кислорода, способствуя протеканию реакции перехода кислорода в перекисную форму или восстановлению его до СО и СО<sub>2</sub> [6].

Для других исследуемых материалов ход вольтамперных кривых аналогичен, отличие заключается лишь в интенсивности максимумов пиков (рис. 3).

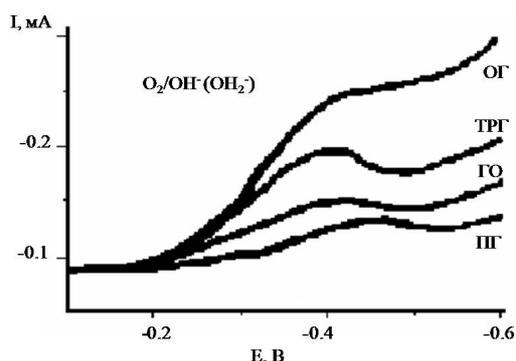


Рис. 3. Катодная часть I, E-кривых для электродов с различными УМ в активной массе.  $V=20\text{ мВ/с}$ . Предельное насыщение дикислородом (25 циклов)

Fig.3. Cathode part of I, E-curves for the electrodes with different UM in the active mass.  $V = 20\text{ mV} / \text{s}$ . The maximal saturation with dioxygen (25 cycles)

Расчет эффективного числа электронов ( $n$ ) для процесса электровосстановления дикислорода (таблица), выполнен с использованием уравнения Рэндлса – Шевчика [9-10]:

$$I_p = 272n^{3/2}SC_A D_A^{1/2}V^{1/2},$$

где  $I_p$  – максимальный ток (ток пика), (А);  $S$  – поверхность электрода, ( $\text{см}^2$ );  $C_A$  – концентрация вещества А, (моль/л);  $D_A$  – коэффициент диффузии, ( $\text{см}^2/\text{с}$ );  $V$  – скорость сканирования, (В/с).

При расчете были взяты следующие величины [7-8]:  $S = 0,64 \text{ см}^2$ ;  $C(\text{O}_2) = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ;  $D(\text{O}_2) = 2,601 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Анализ полученных данных (рис. 2 и 3, таблица) свидетельствует о том, что процесс электровосстановления молекулярного кислорода протекает параллельно по 2-х и 4-х-электронному механизму для ОГ и ТРГ и по 2-х электронному для ГО и ПГ.

Оценка электрокаталитического действия УМ проведена с использованием значений потенциалов полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода ( $E_{1/2}^{\text{O}_2}$ ) (рис. 3), которая может быть использована наравне с плотностью тока максимума –  $j_p$  [11].

Представленные данные (рис. 3, таблица)

показывают, что наиболее эффективное использование в составе модельного гидрофобизированного электрода (максимальные значения величины потенциала полуволны процесса электровосстановления дикислорода и плотности тока максимума) было достигнуто для окисленного графита (ОГ).

Таким образом, проведено исследование электрохимических свойств различных графитов в щелочной среде. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования данных УМ наравне с ранее изученными углеродными носителями – углеродом техническим элементным (УТЭ) (ПМ-50 ГОСТ 7885-86 и ТУ-14-7-24-80) [7, 11].

Работа выполнена в рамках НИИ термодинамики и кинетики ИГХТУ

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дядин Ю.А. // Сорос. образоват. журн. 2000. Т. 6. № 10. С. 43-49;
2. Dyadin Yu.A. // Soros Obraz. Zhurn. 2000. V. 6. N 10. P. 43-49.
3. Попова О.В., Попова С.С., Ольшанская Л.Н. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 5. С. 751–756;
4. Popova O.V., Popova S.S., Ol'shanskaya L.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2008. V. 81. N 5. P. 751-756 (in Russian).
5. Юдина Т.Ф., Скурихин А.А., Ершова Т.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып.7. С. 81-83;
6. Yudina T.F., Skurikhin A.A., Ershova T.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 81-83.
7. Kovtyukhova N.I., Ollivier P.J., Martinet B.R. // Al. Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 771.
8. Jeong H.-K., Lee Y.P., Lahaye R.J. W.E., Parketal M.-H. // J. Am.Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 1362.
9. Бейлина Н.Ю., Братков И.В., Ершова Т.В., Маянов Е.П., Смирнов Н.Н., Юдина Т.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 11-13;
10. Beilylina N.Yu., Bratkov I.V., Ershova T.V., Mayanov E.P., Smirnov N.N., Yudina T.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 5. P. 11-13 (in Russian).
11. Филимонов Д.А., Самолетов О.В., Базанов М.И., Семейкин А.С., Петров А.В. // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9. № 2. С. 91-94;
12. Filimonov D.A., Samoletov O.V., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Petrov A.V. // Elektrokhim. energetika. 2009. V. 9. N 2. P. 91-94 (in Russian).
13. Филимонов Д.А., Базанов М.И., Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Щенников Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 10-13;
14. Filimonov D.A., Bazanov M.I., Yudina T.F., Ershova T.V., Shchennikov D.V. //Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 4. P. 10-13 (in Russian).
15. Майрановский В.Г. Электрохимия порфиринов // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука. 1987. С. 127-181;
16. Maiyranovskiy V.G. Electrochemistry of porphyrins // Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Applications / Ed. N.S. Enikolopyan. M.: Nauka. 1987. P.127-181 (in Russian).
17. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974. 552 с.;
18. Galyus Z. Theoretical fundamentals of electrochemical analysis. M.: Mir. 1974. 552 p. (in Russian).
19. Базанов М.И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 9. С. 905–910;
20. Bazanov M.I., Berezina N.M., Karimov D.R., Berezin D.B. // Elektrokhiimiya. 2012. V. 48. N 9. P. 905–910 (in Russian).

**В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин**

Виктория Вячеславовна Пантелеева, Анатолий Борисович Шеин (✉)

Кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15, Российская Федерация

E-mail: vikpant@mail.ru, ashein@psu.ru (✉)

### **АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА NiSi-ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ**

*Методами поляризационных и импедансных измерений исследовано анодное поведение NiSi-электрода в растворах 0,1-5,0 М NaOH в области от потенциала коррозии до потенциала выделения кислорода. Сделан вывод, что в щелочном электролите имеет место селективное растворение кремния из силицида никеля. Высокое химическое сопротивление NiSi обусловлено формированием на его поверхности пассивирующей пленки, состоящей преимущественно из малорастворимых продуктов анодного окисления никеля (возможно небольшое содержание диоксида кремния и силикатов). Предложена эквивалентная электрическая схема, моделирующая пассивное состояние силицида.*

**Ключевые слова:** силицид никеля NiSi, пассивация, щелочной электролит, импеданс

**V.V. Panteleeva, A.B. Shein**

Viktoriya V. Panteleeva, Anatoliy B. Shein (✉)

Department of Physical Chemistry, Perm State University, 614990, Perm, Bukireva Str., 15, Russia

E-mail: vikpant@mail.ru, ashein@psu.ru (✉)

### **ANODIC PROCESSES ON NiSi ELECTRODE IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTIONS**

*Anodic behavior of NiSi in (0.1 – 5.0) M NaOH in the range of potentials from corrosion potential up to oxygen evolution potential was studied using methods of polarization and impedance measurements. It was concluded that in the alkaline electrolyte the selective dissolution of silicon from the nickel silicide occurs. High chemical resistance of NiSi is due to the formation on its surface the passivating film, consisting mainly from poorly soluble products of anodic oxidation of nickel (it may also include a small content of silicon dioxide and silicates). The equivalent electrical circuit modeling the passive state of the silicide was proposed.*

**Key words:** nickel silicide, passivation, alkaline electrolyte, impedance

Исследованию коррозионно-электрохимического поведения силицидов переходных металлов посвящено значительное количество работ [1-7]; сообщается, что силициды переходных металлов представляют перспективные полифункциональные электродные материалы. Однако авторы [1-7] ограничиваются в своих работах исследованием коррозионной стойкости силицидов переходных металлов [1-4], каталитической активности силицидов в реакции катодного выделения водорода [5], анодного окисления ряда органических веществ и выделения хлора на силицидах [6], состава и свойств оксидных слоев на их поверхности [7], но не изучением кинетики и механизмов анодных процессов на силицидах. Количество ра-

бот по электрохимии силицидов переходных металлов крайне ограничено [8, 9].

Предметом настоящей работы является установление кинетических закономерностей анодного окисления моносилицида никеля в растворах гидроксида натрия различной концентрации, определение роли компонентов сплава в кинетике анодных процессов.

#### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Материалом для исследования служил моносилицид никеля, который был получен из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) и электролитического никеля Н-0 (99,99 мас.% Ni) методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Электрохимические измерения проведены при комнатной температуре ~ 20-22 °С в условиях естественной аэрации в перемешиваемых растворах 0,1-5,0 М NaOH. Для приготовления рабочих растворов 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, и NaOH марки «х.ч.».

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжировали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. При погружении в раствор электрод выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала, далее снимали спектры импеданса и вольтамперные кривые. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном  $E$  и более высоких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений  $i$  для данного значения  $E$  строили анодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот  $f$  – от 20 кГц до 0,003 Гц, амплитуда переменного сигнала 10-20 мВ.

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С фирмы Solartron Analytical в 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. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

При электрохимических измерениях и обработке полученных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые NiSi-электрода в растворах 0,1-5,0 М NaOH имеют слабо выраженный участок активного растворения, за которым следует область пассивного состояния, характеризующаяся в 0,1-2,0 М NaOH слабой зависимостью  $i$  от рН электролита (рис. 1). С ростом концентрации NaOH потенциал коррозии ( $E_{кор}$ ) NiSi-электрода смещается в катодную область (таблица).

Таблица

Потенциал коррозии NiSi в растворах 0,1 – 5,0 М NaOH

Table. Corrosion potential of NiSi in 0.1 – 5.0 M NaOH

$C_{NaOH}$ , М	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0
$E_{кор}$ , В	-0,35	-0,48	-0,50	-0,53	-0,64

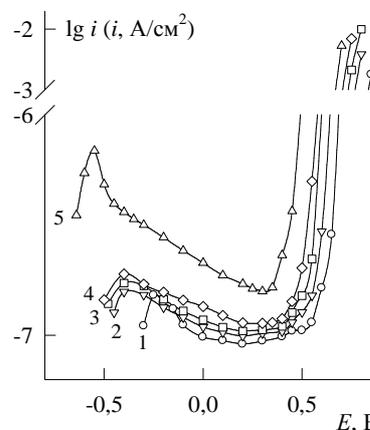


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые NiSi в растворах NaOH, М: 1 – 0,1, 2 – 0,5, 3 – 1,0, 4 – 2,0, 5 – 5,0  
Fig. 1. Anodic polarization curves for NiSi in NaOH, М: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 2.0, 5 – 5.0

Циклическая вольтамперная (ЦВА) кривая NiSi-электрода в растворах NaOH имеет относительно высокие значения плотности тока при потенциалах от  $E_{кор}$  до  $E$  перепассивации только в первом цикле поляризации, во втором и последующих циклах  $i$  значительно ниже и слабо изменяется с увеличением номера цикла; при понижении анодной поляризации на вольтамперограмме присутствует один катодный пик (рис. 2).

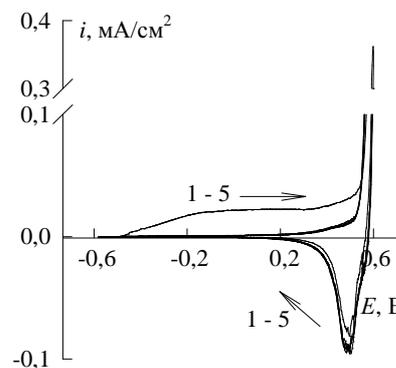


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма NiSi в 1,0 М NaOH. Цифры у кривой – номера циклов поляризации  
Fig. 2. Cyclic voltammogram for NiSi in 1.0 M NaOH. The numbers near the curve express the numbers of polarization cycles

Для выяснения роли компонентов сплава в кинетике анодных процессов на NiSi-электроде рассмотрим электрохимическое поведение Ni- и Si-электродов в щелочной среде.

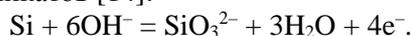
Согласно [10] стационарная анодная поляризационная кривая Ni-электрода в щелочном электролите имеет четыре характерных участка,

каждый из которых представляет волну, заканчивающуюся некоторой предельной величиной тока. В первой области потенциалов повышение  $i$  обусловлено окислением Ni до Ni(OH)<sub>2</sub> и HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Насыщение приэлектродного слоя раствора ионами HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup> и их последующий гидролиз также приводит к образованию на поверхности электрода гидроксида Ni(OH)<sub>2</sub>. Наряду с окислением Ni до Ni(OH)<sub>2</sub> и HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup> возможно его окисление до оксида NiO. Вторая волна анодного тока связана с электрохимическим превращением продуктов пассивирующей пленки на никеле до Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Интенсивное возрастание тока в третьей области авторы [10] связывают с реакцией Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на которую при более высоких  $E$  накладываются процессы окисления Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до NiO<sub>2</sub>. В последнем случае кроме окисления оксидов никеля на поверхности электрода также возможен разряд гидроксильных ионов с выделением кислорода.

Аналогичные закономерности анодного поведения Ni-электрода в щелочном электролите обнаружены авторами [11,12], установившими, что рост оксидной пленки на никеле при увеличении анодной поляризации сопровождается постепенным возрастанием степени ее окисленности, а выделение кислорода происходит на поверхности, покрытой высшими оксидами никеля. Показано, что на кривой обратного хода наблюдается только один катодный пик, отвечающий восстановлению высших оксидов никеля.

Авторами [13] показано, что анодная кривая Ni-электрода в щелочном электролите имеет три максимума тока. Первый максимум соответствует ионизации абсорбированного водорода, второй – окислению Ni до Ni(OH)<sub>2</sub>, третий – Ni(OH)<sub>2</sub> до NiOOH. Наибольшим омическим сопротивлением характеризуется область пассивации, обусловленная присутствием на поверхности электрода фазового гидроксида Ni(OH)<sub>2</sub>.

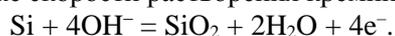
В то же время кремний в щелочных средах неустойчив и подвергается окислению с образованием силикатов [14]:



Наряду с электрохимическим растворением происходит химическое взаимодействие кремния со щелочью, также приводящее к образованию SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [15]:



Преращение растворения кремния при анодной поляризации связано с образованием на его поверхности пленки диоксида кремния (скорость растворения SiO<sub>2</sub> в щелочах на один-два порядка ниже скорости растворения кремния [16]):



Согласно [17] ЦВА-кривая кремния в щелочном электролите на обратном ходе не имеет катодных пиков, наблюдается лишь небольшой гистерезис между прямым и обратным ходом кривой; с увеличением номера цикла анодные токи растворения кремния уменьшаются.

На основании вышеизложенного (близость потенциалов характерных участков на  $\lg i$ ,  $E$ -кривых NiSi к равновесным потенциалам реакций превращения никеля – образование Ni(OH)<sub>2</sub> [14], и продуктов его окисления – образование Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiOOH [10-13], совпадение форм ЦВА-кривых NiSi и Ni [18], химическая и электрохимическая неустойчивость Si [14-16]) можно заключить, что анодное поведение силицида никеля в щелочном электролите определяется преимущественно металллическим компонентом сплава. Уменьшение времени достижения стационарного потенциала коррозии NiSi-электрода, смещение  $E_{кор}$  в катодную область с ростом концентрации NaOH (таблица) также свидетельствуют о селективном растворении кремния из поверхностного слоя силицида (растворение кремния усиливается с увеличением pH электролита). В то же время некоторые результаты указывают на влияние кремния на электрохимическое поведение NiSi. Последнее проявляется, например, в том, что анодная стойкость моносилицида никеля значительно превышает стойкость никеля. Это объясняется не только меньшим количеством поверхностных атомов металла в силициде, но и большей прочностью связей Me-Si по сравнению со связями Me-Me, а также возможным содержанием в составе пассивирующей пленки на поверхности силицида небольших количеств диоксида кремния и силикатов.

Более детальная информация об анодном поведении силицида никеля в щелочном электролите получена при использовании электрохимической импедансной спектроскопии.

Спектры импеданса NiSi-электрода в растворах 0,1-5,0 М NaOH при потенциалах от  $E$  коррозии до  $E$  перепассивации представляют собой однотипные кривые, состоящие из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей (рис. 3а), которым на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока соответствуют два слабо разделенных максимума (рис. 3б). При потенциалах, близких к  $E$  перепассивации, разделение полуокружностей на спектрах импеданса усиливается (рис. 4а); соответствующие изменения отмечаются на графиках  $\varphi - \lg f$  (рис. 4б).

С ростом концентрации раствора NaOH модуль импеданса NiSi-электрода уменьшается.

Спектры импеданса на рис. 3 могут быть удовлетворительно описаны с помощью эквива-

лентной электрической схемы, состоящей из последовательно соединенного с двумя RC-цепочками сопротивления электролита и моделирующей поведение электродов, содержащих на межфазной поверхности пассивную пленку (рис. 5а) [19]. В схеме на рис. 5а:  $R_s$  – сопротивление электролита,  $R_1$  и  $C_1$  – сопротивление переноса заряда и емкость двойного электрического слоя на границе пассивная пленка/электролит,  $R_{ox}$  и  $C_{ox}$  – сопротивление и емкость пленки. Принимая во внимание возможную неоднородность рабочей поверхности электрода и неоднородность пассивной пленки, для моделирования двойнослойной емкости и емкости пленки использован элемент постоянной фазы CPE (рис. 5б) с импедансом

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

где  $Q$  – обратная величина импеданса CPE при частоте  $\omega = 1$  рад/с,  $p$  – коэффициент, характеризующий фазовый угол CPE.

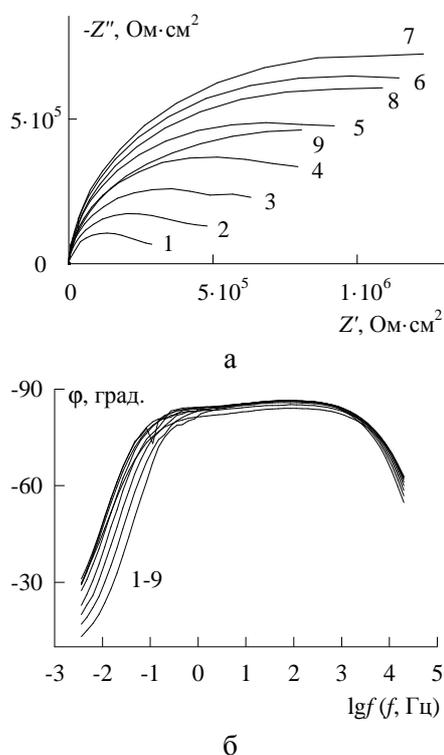


Рис. 3. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для NiSi-электрода в 1,0 М NaOH при  $E$ , В: 1 – -0,45, 2 – -0,40, 3 – -0,30, 4 – -0,20, 5 – -0,10, 6 – 0, 7 – 0,10, 8 – 0,20, 9 – 0,30

Fig. 3. Nyquist (a) and Bode (б) diagrams for NiSi in 1.0 M NaOH at  $E$ , V: 1 – -0.45, 2 – -0.40, 3 – -0.30, 4 – -0.20, 5 – -0.10, 6 – 0, 7 – 0.10, 8 – 0.20, 9 – 0.30

На спектрах импеданса NiSi-электрода высокочастотная (ВЧ) полуокружность, которой в эквивалентной схеме на рис. 5б соответствует  $R_1CPE_1$ -цепочка, отражает процессы релаксации на границе пассивная пленка/электролит, низкочастотная (НЧ) полуокружность (ей в схеме от-

вечает  $R_{ox}CPE_{ox}$ -цепочка) – процессы релаксации в пассивной пленке. Следовательно, все изменения, описываемые НЧ-полуокружностью на графиках импеданса (рис. 3) при варьировании  $E$ , связаны с ростом и изменениями характеристик пассивирующей пленки с повышением электродной поляризации.

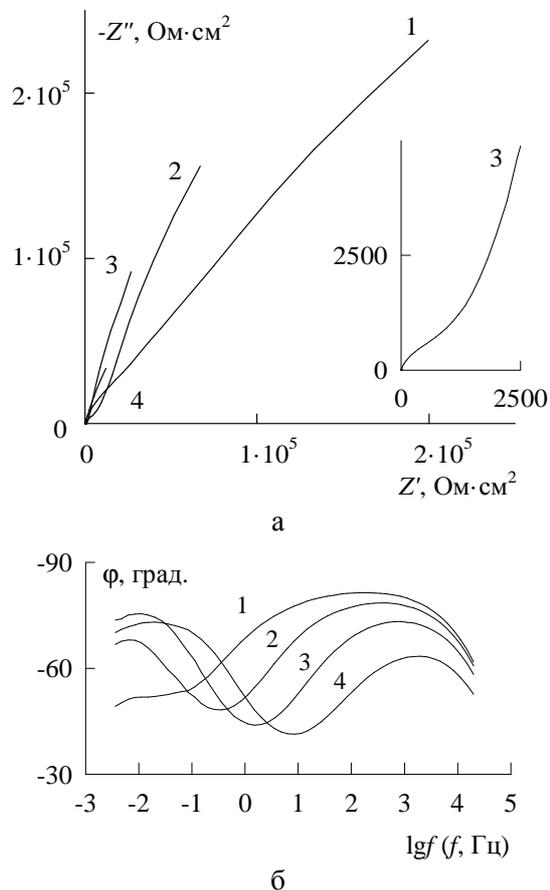


Рис. 4. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для NiSi-электрода в 1,0 М NaOH при  $E$ , В: 1 – 0,40, 2 – 0,45, 3 – 0,50, 4 – 0,55. На вставке – высокочастотный участок графика Найквиста при  $E = 0,50$  В

Fig. 4. Nyquist (a) and Bode (б) diagrams for NiSi in 1.0 M NaOH at  $E$ , V: 1 – 0.40, 2 – 0.45, 3 – 0.50, 4 – 0.55. Inset – the high-frequency part of the Nyquist diagram at  $E = 0.50$  V

Спектры импеданса NiSi-электрода при потенциалах, близких к  $E$  перепассивации (рис. 4), как и в области пассивации, могут быть удовлетворительно описаны схемой на рис.5б. При этих  $E$  происходят существенные изменения пассивирующей пленки (частичное разрушение, уменьшение толщины, повышение степени окисленности пленки, возрастание ее дефектности и др.), на что указывают изменения спектров импеданса при низких частотах (рис. 4). Наиболее вероятным является окисление Ni(II) до Ni(III). На основании рис. 3-4 можно заключить, что повышение степени окисленности пассивной пленки происходит не

при определенном потенциале электрода, а в некотором интервале потенциалов.

Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентная схема на рис. 5б хорошо описывает экспериментальные спектры импеданса NiSi-электрода во всем изученном диапазоне частот. Значения  $\chi^2$  составляют  $(1-4) \cdot 10^{-4}$ .

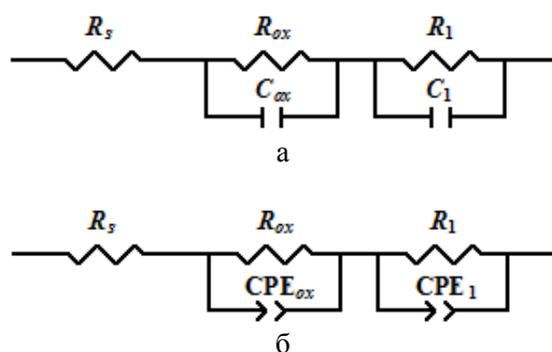


Рис. 5. Эквивалентные электрические схемы для NiSi-электрода в 0,1-5,0 М NaOH при потенциалах от  $E_{кор}$  до  $E$  перепассивации без (а) и с учетом (б) неоднородности рабочей поверхности электрода и неоднородности пассивной пленки

Fig. 5. Equivalent electric circuits for NiSi electrode in 0.1-5.0 M NaOH at the re-passivation potentials from  $E_{corr}$  up to  $E$  of with-out (a) and with (b) consideration of the heterogeneity of the electrode working surface and the heterogeneity of the passive film

В то же время в работах [20-22] показано, что спектры импеданса других моносилицидов металлов триады железа (силицидов железа и кобальта) в растворах NaOH различной концентрации в области потенциалов от  $E$  коррозии до  $E$  перепассивации представляют собой сочетание емкостной ВЧ-полуокружности и наклонной НЧ-прямой в диапазоне частот от 20 кГц до 0,002 Гц. Можно предположить, что поведение силицида никеля в щелочном электролите может быть сходно с поведением силицидов железа и кобальта и также может описываться спектрами импеданса, приведенными в работах [20-22]. Однако учитывая то, что силицид никеля в щелочной среде обладает более высокой анодной стойкостью, чем силициды железа и кобальта, процессы, связанные с ростом пленки на NiSi (НЧ-прямая на спектрах импеданса FeSi и CoSi [20-22]), по-видимому, будут обнаруживаться в области более низких частот (при  $f < 0,003$  Гц).

#### ВЫВОДЫ

В области анодных потенциалов (от  $E$  коррозии до  $E$  выделения кислорода) в растворах 0,1-5,0 М NaOH моносилицид никеля обладает высоким химическим сопротивлением, которое обусловлено формированием на его поверхности пас-

сивирующей пленки малорастворимых продуктов анодного окисления металлического компонента сплава. Влияние остаточного кремния, селективно (химически и электрохимически) растворяющегося из поверхностного слоя силицида, заключается в возможном включении в состав пассивирующей пленки на NiSi наряду с продуктами окисления металла небольших количеств диоксида кремния и силикатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31016 мол\_а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Князева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И., Кожевников В.Б. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 4. С. 603-616; Knyazheva V.M., Babich S.G., Kolotyrykin V.I., Kozhevnikov V.B. // Zashchita metallov. 1991. V. 27. N 4. P. 603-616 (in Russian).
2. Herranen M., Delblanc Bauer A., Carlsson J.-O., Bunshah R.F. // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 96. N 2-3. P. 245-254.
3. Xu J., Zhou C., Jiang S. // Intermetallics. 2010. V. 18. N 8. P. 1669-1675.
4. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Huang B.X. // Corrosion Science. 2013. V. 70. P. 152-160.
5. Vijh A.K., Belanger G., Jacques R. // Int. J. Hydrogen Energy. 1990. V. 15. N 11. P. 789-794.
6. Vijh A.K., Belanger G., Jacques R. // Materials Chemistry and Physics. 1988. V. 20. N 6. P. 529-538.
7. Martinez-Duart J.M., Gomez R., Albella J.M., Climent A., Montero I. // Thin Solid Films. 1991. V. 203. N 1. P. 61-70.
8. Шенин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2009. 269 с.; Shein A.B. Electrochemistry of transition metal silicides and germanides. Perm: Perm. gos. un-t. 2009. 269 p. (in Russian).
9. Пантелеева В.В. Анодные процессы на моносилицидах металлов триады железа в кислых средах. Автореф. дис. ... к.х.н. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т. 2014. 16 с.; Panteleeva V.V. Anodic processes on iron group metal monosilicides in acidic media. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. Voronezh: Voronezh. gos. un-t. 2014. 16 p. (in Russian).
10. Милютин Н.Н., Зенин Г.С., Сысоева В.В. // Ж. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 8. С. 1680-1685; Milyutin N.N., Zenin G.S., Sysoeva V.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1973. V. 46. N 8. P. 1680-1685 (in Russian).
11. Черных Ю.Н., Яковлева А.А. // Электрохимия. 1970. Т. 6. № 11. С. 1671-1678; Chernykh Yu.N., Yakovleva A.A. // Elektrokimiya. 1970. V. 6. N 11. P. 1671-1678 (in Russian).
12. Зенин Г.С., Сысоева В.В., Милютин Н.Н. // Ж. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 9. С. 1986-1991; Zenin G.S., Sysoeva V.V., Milyutin N.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1973. V. 46. N 9. P. 1986-1991 (in Russian).
13. Волосова С.Ю., Иофа З.А., Сафонов В.А., Яньес Л. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 5. С. 791-794; Volosova S.Yu., Iofa Z.A., Safonov V.A., Yan'es L. // Elektrokimiya. 1981. V. 17. N 5. P. 791-794 (in Russian).
14. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия. 1981. 488 с.; Handbook on electrochemistry. Ed. A.M. Sukhotin. L.: Khimiya. 1981. 488 p. (in Russian).
15. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир. 1972. 824 с.;

- Remi G.** The course of inorganic chemistry M.: Mir. 1972. 824 p. (in Russian)
16. **Мямлин В.А., Плесков Ю.В.** Электрохимия полупроводников. М.: Наука. 1965. 338 с.;
- Myamlin V.A., Pleskov Yu.V.** Electrochemistry of semi-conductors. M.: Nauka. 1965. 338 p. (in Russian).
17. **Ракитянская И.Л.** Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов металлов триады железа в щелочных электролитах. Автореф. дис. ... к.х.н. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2005. 19 с.;
- Rakityanskaya I.L.** Electrochemical and corrosion behavior of iron group metal silicides in alkaline electrolytes . Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. Perm', Perm. gos. un-t. 2005. 19 p. (in Russian).
18. **Melendres C.A., Pankuch M.** // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 333. N 1-2. P. 103-113.
19. **Azumi K., Ohtsuka T., Sato N.** // Trans. Japan Institute Metals. 1986. V. 27. P. 382-392.
20. **Пантелеева В.В., Игуменишева А.В., Шейн А.Б.** // Вестн. Перм. ун-та. Химия. 2012. Вып. 3(7). С. 28-44;
- Panteleeva V.V., Igumenishcheva A.V., Shein A.B.** // Vestn. Perm. un-ta. Khimiya. 2012. N 3(7). P. 28-44 (in Russian).
21. **Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 59-64;
- Panteleeva V.V., Shein A.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 4. P. 59-64 (in Russian).
22. **Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 75-81;
- Panteleeva V.V., Shein A.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 75-81 (in Russian).

И.А. Меньшиков, А.Б. Шеин

Иван Александрович Меньшиков, Анатолий Борисович Шеин

Кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15, Российская Федерация

E-mail: ivanmenshikov574@gmail.com, ashein@psu.ru (✉)

**ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ  
ИНГИБИТОРАМИ СЕРИИ СОЛИНГ**

*В работе изложены результаты исследования методами гравиметрических и поляризационных измерений влияния ряда ингибирующих композиций серии Солинг на коррозионно-электрохимическое поведение Ст 3 в кислых растворах. Определено влияние ингибиторов на кинетику парциальных электрохимических реакций.*

**Ключевые слова:** коррозия, ингибитор, защитное действие

I.A. Menshikov, A.B. Shein

Ivan A. Menshikov, Anatoliy B. Shein (✉)

Department of Physical Chemistry, Perm State University, 614990, Perm, Bukireva Str., 15, Russia

E-mail: ivanmenshikov574@gmail.com, ashein@psu.ru (✉)

**CORROSION PROTECTION OF LOW-CARBON STEEL IN ACIDIC MEDIA BY INHIBITORS  
OF SOLING SERIES**

*Results of investigation of the action of the series of inhibitors Solling on the corrosion and electrochemical behavior of low-carbon steel St3 in acidic solutions by the weight-loss and polarization methods were presented. The influence of the inhibitors on the kinetics of the partial electrochemical reactions was determined.*

**Key words:** corrosion, inhibitor, protective action

Современное развитие производства предъявляет высокие требования к надежности и стойкости конструкционных материалов и совершенствованию методов их защиты [1].

Снижение коррозионных потерь нефтепромышленного оборудования при разработке нефтяных и газовых месторождений, а также металлических изделий при травлении на металлургических производствах и в других отраслях промышленности является одной из главных прикладных задач. При обработке скважин соляной кислотой (для интенсификации нефтедобычи, промывки скважины и т.д.) нефтепромышленное оборудование в течение длительного времени находится в контакте с агрессивной средой, что значительно увеличивает экономические потери. Серная кислота наиболее широко применяется при травлении металлов с целью удаления окислов с металлических изделий в металлургической

промышленности, что также приводит к высоким коррозионным потерям.

В связи с этим с целью предотвращения поломок оборудования и больших экономических потерь в современной промышленности применяют ингибиторы коррозии – вещества, которые уже при малых концентрациях существенно снижают коррозионные потери.

Ужесточение экологических и экономических требований ставит вопрос о разработке композиций, способных использоваться при весьма низких концентрациях в широком диапазоне агрессивных сред [2-4].

Целью данной работы является исследование ряда композиций серии СОЛИНГ в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в кислой среде. Для этого использованы гравиметрический метод, а также метод поляризационных кривых.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили в водных 1М растворах HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистиллированной воде. Образцы для коррозионных испытаний изготовлены из стали Ст 3 состава, % мас.: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2. Для гравиметрических коррозионных испытаний использовали плоские образцы размером 25×15×3 мм, продолжительность эксперимента составляла 24 ч. В качестве ингибиторов использовали композиции марки СолИнг: ИК-1, ИК-2, ИК-3 (основа – непредельный спирт), ИК-4(А) и ИК-4(Б) (основа – высокомолекулярное азотсодержащее ПАВ с различной степенью полимеризации). Концентрация ингибиторов варьировалась в пределах 0,025-0,2 г/л.

Исследование механизма действия ингибиторов, оценка их влияния на парциальные электрохимические процессы на стали, а также определение электрохимического защитного эффекта ( $Z_{эл/х}$ ) по величине коррозионного тока ( $i_{кор}$ ) были выполнены с использованием метода поляризационных кривых.

Электрохимические исследования осуществлялись на неподвижном электроде, армированном в эпоксидную смолу, рабочая поверхность при этом составляла 0,15 см<sup>2</sup>. Квазистационарные поляризационные кривые снимали в трехэлектродной ячейке ходом из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 10 мВ/мин, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы SOLARTRON 1280 С (Великобритания). Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Schribner Associates, Inc.).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов гравиметрических измерений установлено, что в 1М HCl представленные композиции в исследуемом диапазоне концентраций проявляют защитное действие ( $Z$ ) = 75-89% (табл. 1). При этом максимальное торможение скорости коррозии (в  $\approx 9,5$  раз) достигается в присутствии в растворе СолИнг ИК-2.

Зависимость ингибиторного эффекта от концентрации ингибиторов (рис. 1) показывает, что все исследованные композиции в растворе 1М HCl с ростом концентрации ингибитора замедляют скорость коррозии в данной среде, однако, эта зависимость носит нелинейный характер и, как

видно из рис. 1, максимальное торможение коррозионного процесса в основном происходит в диапазоне концентраций ингибиторов 0,075-0,1 г/л. Наиболее ярко выраженный максимум на кривых наблюдается для ингибитора ИК-2, где увеличение концентрации ингибитора в 3-4 раза приводит к увеличению ингибиторного эффекта в 2,2 раза, что, по-видимому, связано со сложным составом ингибитора, в который входят помимо основного компонента – непредельного спирта – также добавки ЧАС (четвертичной аммонийной соли) и комплексона, увеличение концентрации которых наряду с концентрацией самого ингибитора и приводит к увеличению защитного эффекта.

Таблица 1

Защитное действие ( $Z$ ) и ингибиторный эффект ( $\gamma$ ) композиций СолИнг на Ст3 в 1М HCl

Table 1. Protective action ( $Z$ ) and inhibitory effect ( $\gamma$ ) of SolIng compositions on steel St3 in 1M HCl

$C_{инг}$ , г/л	ИК-1		ИК-2		ИК-3		ИК-4(А)		ИК-4(Б)	
	Z, %	$\gamma$	Z, %	$\gamma$	Z, %	$\gamma$	Z, %	$\gamma$	Z, %	$\gamma$
0,025	75,2	4,03	76,5	4,26	79,0	4,75	86,3	7,28	82,9	5,85
0,05	75,6	4,10	83,8	4,75	82,4	5,68	85,5	6,91	83,6	6,08
0,075	73,7	3,80	88,6	8,79	84,5	6,47	86,3	7,31	84,3	6,36
0,1	75,9	4,16	89,3	9,52	81,0	5,26	83,6	6,09	85,5	6,87
0,2	72,5	3,64	80,5	6,03	82,9	5,83	88,0	8,35	85,3	6,78

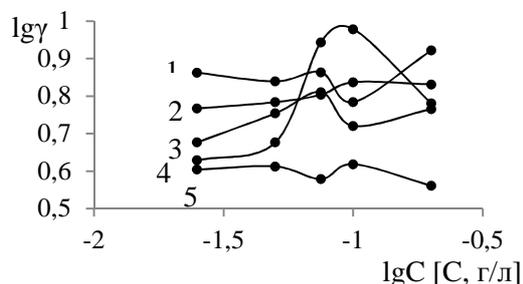


Рис. 1. Зависимость логарифма ингибиторного эффекта от логарифма концентрации в 1М HCl для ингибиторов СолИнг: 1 – ИК-4(А), 2 – ИК-4(Б), 3 – ИК-3, 4 – ИК-2, 5 – ИК-1  
Fig.1. The dependence of the logarithm of inhibitory effect on the logarithm of concentration of inhibitor Soling in 1M HCl: 1 – ИК-4(А), 2 – ИК-4(Б), 3 – ИК-3, 4 – ИК-2, 5 – ИК-1

В 1М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по результатам гравиметрических испытаний представленные композиции ингибиторов обладают еще более сильным защитным действием (табл. 2),  $Z$  = 85-98%. При этом зависимость ингибиторного эффекта от концентрации ингибитора для изученных композиций (рис. 2) имеет менее экстремальный характер по сравнению с той же в 1М HCl – при увеличении концентрации ингибиторов величина ингибиторного эффекта слабо изменяется и меньшим защитным действием обладают ингибиторы ИК-4(А) и ИК-4(Б), что характерно для азотсо-

держакших соединений в серноокислой среде [5] ввиду смены знака заряда поверхности стали с отрицательного в солянокислом растворе на положительный в серноокислом.

Таблица 2

Защитное действие и ингибиторный эффект композиций СолИнг на Ст3 в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
**Table 2. Protective action and inhibitory effect of SolIng compositions on steel St3 in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

С <sub>инг</sub> , г/л	ИК-1		ИК-2		ИК-3		ИК-4(А)		ИК-4(Б)	
	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %	γ
0,025	96,0	24,92	93,7	15,91	93,7	15,84	92,0	12,49	86,2	7,27
0,05	98,1	52,08	92,9	14,10	95,8	24,03	92,4	13,17	85,2	6,76
0,075	98,3	57,30	93,0	14,34	94,2	17,14	91,9	12,35	86,7	7,53
0,1	98,5	68,08	93,0	14,29	91,2	11,30	91,9	12,29	87,4	7,94
0,2	98,7	74,34	91,8	12,12	89,9	9,86	92,4	13,12	87,9	8,26

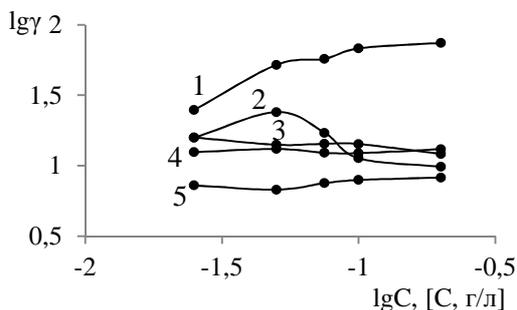


Рис. 2. Зависимость логарифма ингибиторного эффекта от логарифма концентрации в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для ингибиторов СолИнг: 1 – ИК-1, 2 – ИК-3, 3 – ИК-2, 4 – ИК-4(А), 5 – ИК-4(Б)  
 Fig.2. The dependence of the logarithm of inhibitory effect on the logarithm of concentration of inhibitor Soling in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 1 – ИК-1, 2 – ИК-3, 3 – ИК-2, 4 – ИК-4(А), 5 – ИК-4(Б)

Известно [6], что большинство коррозионных процессов металлов, протекающих в электролитах, являются по своей природе электрохимическими. Скорость любого электрохимического коррозионного процесса зависит от скорости двух сопряженных реакций, идущих на поверхности металла: анодной, заключающейся в переходе ионов металла из решетки в раствор и сопровождающейся освобождением электронов, и катодной, заключающейся в ассимиляции освобождающихся при анодной реакции электронов каким-нибудь деполаризатором. Поэтому целесообразна оценка влияния добавок ингибитора на парциальные электрохимические процессы.

Данные поляризационных измерений для 1М растворов HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (табл. 3, 4) на качественном уровне соответствуют гравиметрическим испытаниям, а различия в полученных абсолютных значениях Z связаны с различным временем экспозиции образцов в растворе – для гравиметрических испытаний рассчитывается средняя скорость коррозии за 24 ч эксперимента, а в случае поляризационных измерений скорость коррозии фиксируется в конкретный момент времени.

Таблица 3

Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в 1М HCl при концентрации ингибиторов 0,1 г/л  
**Table 3. Corrosion-electrochemical parameters of steel St3 in 1M HCl at inhibitor concentration of 0.1 g/l**

Ингибитор	E <sub>корр</sub> , В	i <sub>корр</sub> , А/м <sup>2</sup>	b <sub>а</sub>	b <sub>к</sub>	Z <sub>эл/хим</sub> , %
-	-0,263	0,66	46	107	-
СолИнг ИК-2	-0,279	0,24	122	169	63,6
СолИнг ИК-4(А)	-0,277	0,39	133	178	40,9
СолИнг ИК-1	-0,262	0,48	76	114	27,3
СолИнг ИК-3	-0,256	0,29	89	167	56,1
СолИнг ИК-4(Б)	-0,241	0,26	95	150	60,6

Таблица 4

Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрации ингибиторов 0,1 г/л  
**Table 4. Corrosion-electrochemical parameters of steel St3 in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at inhibitor concentration of 0.1 g/l**

Ингибитор	E <sub>корр</sub> , В	i <sub>корр</sub> , А/м <sup>2</sup>	b <sub>а</sub>	b <sub>к</sub>	Z <sub>эл/хим</sub> , %
-	-0,253	1,37	30	124	-
СолИнг ИК-2	-0,179	0,26	21	180	81,3
СолИнг ИК-4(А)	-0,187	0,17	36	139	87,8
СолИнг ИК-1	-0,237	0,40	52	106	71,2
СолИнг ИК-3	-0,212	0,36	67	158	73,8
СолИнг ИК-4(Б)	-0,219	0,88	37	137	46,0

Полученные результаты для 1М HCl говорят о смешанном характере ингибирования коррозионного процесса исследуемыми композициями. На поляризационных кривых (рис. 3, 4) наблюдается увеличение Тафелева наклона как катодных, так и анодных участков кривой, что также подтверждается рассчитанными значениями b<sub>а</sub> и b<sub>к</sub>. Введение ингибиторов слабо влияет на потенциал свободной коррозии: во всех случаях его изменение составляет ±20 мВ от такового в чистом растворе.

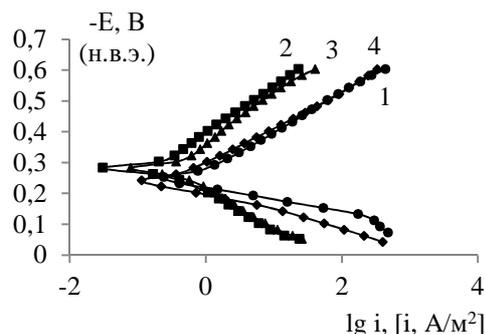


Рис.3. Поляризационные кривые на Ст3 в 1М HCl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – без ингибитора, 2 – ИК-2, 3 – ИК-4(А), 4 – ИК-1

Fig.3. Polarization curves for steel St3 in 1 M HCl with 0.1 g/l of inhibitors SolIng: 1 – no inhibitor, 2 – ИК-2, 3 – ИК-4(А), 4 – ИК-1

Для 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> преимущественно происходит торможение катодного парциального процесса, а влияние на анодный процесс остается несущественным (рис. 5, 6, табл. 4), что сопровождается смещением потенциала свободной коррозии в анодную область на величину порядка 100 мВ.

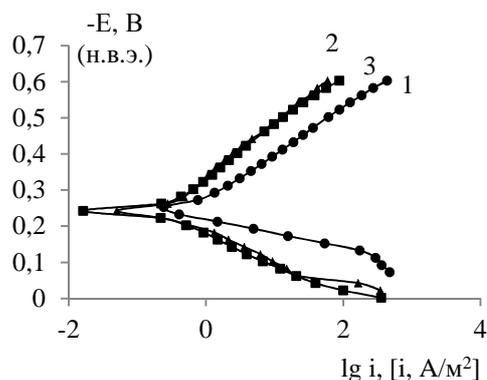


Рис. 4. Поляризационные кривые на Ст3 в 1 М НСl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – без ингибитора, 2 – ИК-3, 3 – ИК-4(Б)

Fig.4. Polarization curves for steel St3 in 1 M HCl with 0.1 g/l of inhibitors Sollng: 1 – no inhibitor, 2 – IK-3, 3 – IK-4(B)

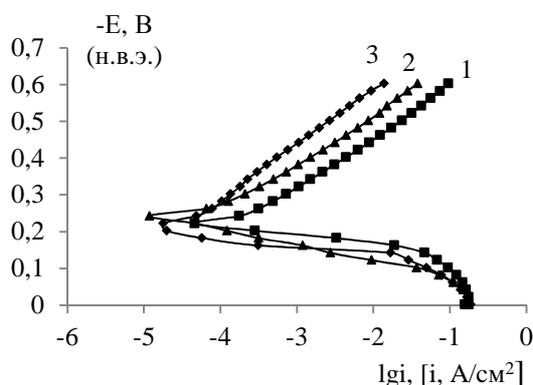


Рис. 5. Поляризационные кривые на Ст3 в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – без ингибитора, 2 – ИК-1, 3 – ИК-3

Fig.5. Polarization curves for steel St3 in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with 0.1 g/l of inhibitors Sollng: 1 – no inhibitor, 2 – IK-1, 3 – IK-3

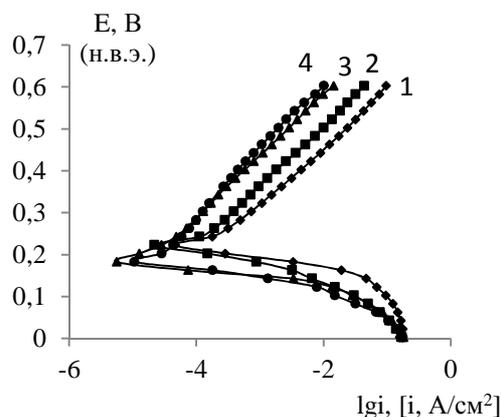


Рис. 6. Поляризационные кривые на Ст3 в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – без ингибитора, 2 – ИК-4(Б), 3 – ИК-4(А), 4 – ИК-2

Fig. 6. Polarization curves for steel St3 in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with 0.1 g/l of inhibitors Sollng: 1 – no inhibitor, 2 – IK-4(B), 3 – IK-4(A), 4 – IK-2

## ВЫВОДЫ

Исследуемые ингибирующие композиции марки «СолИнг», основу которых составляют ненасыщенные спирты, а в случае композиций ИК-4(А) и 4(Б) высокомолекулярные азотсодержащие ПАВ, обладают сравнительно высокими защитными свойствами в растворах соляной и серной кислот. Максимального защитного действия для исследованных сред удается достичь при концентрации ингибиторов 0,075 – 0,1 г/л. Полученные коррозионно-электрохимические характеристики на стальном электроде позволили установить, к какому типу ингибиторов принадлежат исследуемые композиции. Все они проявляют смешанный тип ингибирования с преимущественным торможением катодного парциального процесса в серной кислоте.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2002. 336 с.;  
Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and protection from corrosion. M.: FIZMATLIT. 2002. 336 p. (in Russian).
2. Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 3. С. 12-23;  
Kuznetsov Yu.I. // Korroziya: materialy, zaschita. 2015. N 3. P. 12-23 (in Russian).
3. Вигдорович В.И., Стрельникова К.О. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 24-28;  
Vigdorovich V.I., Strelnikova K.O. // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2013. V. 16. N 2. P. 189-195 (in Russian).
4. Плотникова М.Д., Шейн А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 35-40;  
Plotnikova M.D., Shein A.B. //Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol. 2013. V. 56. N 3. P. 35-40 (in Russian).
5. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия. 1986. 144 с.;  
Reshetnikov S.M. Inhibitors of acid corrosion of metals. L.: Khimiya. 1986. 144 p. (in Russian).
6. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1977. 352 с.;  
Rozenfeld I.L. Inhibitors of corrosion. M.: Khimiya. 1977. 352 p. (in Russian).

**Х.Х. Азимов\*, И.Н. Ганиев\*\*, И.Т. Амонов\*, Дж.Х. Джайлоев\*\***

Холикназар Хакимович Азимов (✉), Ильхом Тимурович Амонов  
Кафедра технологии машиностроения, металлорежущие станки и инструменты,  
Таджикский технический университет им. М.С. Осими, 734042, г. Душанбе, пр. Раджабовых, 10а, Таджикистан  
E-mail: kholikazim@mail.ru (✉), ilhomamonov@mail.ru  
Изатулло Наврузович Ганиев, Джамшед Хусейнович Джайлоев  
Лаборатория «Технология электрохимических производств», Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики  
Таджикистан, 734063, Душанбе, ул. Айни 299/2, Таджикистан  
E-mail: ganiev48@mail.ru, husenzod85@mail.ru

### **ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВА Al+2.18%Fe, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИТИЕМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl**

*Приведены результаты исследования анодного поведения сплава Al+2,18%Fe, легирующего 0,005-0,1 мас.% литием в среде электролита NaCl.*

**Ключевые слова:** сплав Al+2,18% Fe, литий, потенциостатический метод, коррозия, анодное поведение, питтингообразование, среда NaCl

**Kh.Kh. Azimov, I.N. Ganiev, I.T. Amonov, J.Kh. Jaiyloev**

Kholiknazar Kh. Azimov (✉), Ilkhom T. Amonov  
Department of Machinery Building, Tajik Technical University by Osimi,  
7734042 Dushanbe, Rajabov Ave., 10a, Tajikistan  
E-mail: kholikazim@mail.ru (✉), ilhomamonov@mail.ru  
Izatullo N. Ganiev, Jamshed Kh. Jailoev  
Laboratory of Technology of Electrochemical Productions of Chemistry Institute by V.I. Nikitin of Academy of Science of  
Tajikistan Republic, 734063, Dushanbe, Ayni str., 299/2, Tajikistan  
E-mail: ganiev48@mail.ru, husenzod85@mail.ru

### **POTENTIODYNAMIC STUDY OF ALLOY Al+2.18%Fe MODIFIED WITH LITHIUM IN NaCl ELECTROLYTE**

*The results of the study of anodic behavior of the alloy Al + 2.18% Fe doped with 0.005 - 0.1 wt. % of lithium in the electrolyte medium of NaCl are presented*

**Key words:** alloy Al + 2.18% Fe, lithium, potentiometric method, corrosion, anode behavior, pitting, NaCl medium

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы интерес к созданию новых конструкционных материалов, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с традиционными материалами, возрастает. Поэтому разработка и изучение свойств новых алюминиевых сплавов с участием малоизученных легирующих и модифицирующих добавок, устойчивых к агрессивным средам, является весьма актуальной задачей.

Однако некоторая часть первичного алюминия, извлекаемого из электролизеров (алюминий-сырец), содержит значительное количество таких примесей, как железо и кремний, которые переходят непосредственно из сырья (глинозема) и стальной оснастки при работе с расплавом алюминия.

Примеси железа и кремния в алюминии оказывают существенное влияние на его качество. С увеличением количества примесей значительно ухудшается коррозионная стойкость, уменьшается электропроводность и пластичность, повышается

прочность металла [1]. Естественно, что такой металл по примесям не укладывается в рамки требований ГОСТ 11069-2001 на первичный алюминий и соответственно не находит потребителя, за исключением того, что используется для раскисления и дегазации стали. Отсюда разработка прецизионных сплавов на основе такого металла путем его легирования третьим элементом является актуальной задачей, т.к. позволяет превратить некондиционный металл в нужный и полезный продукт для промышленности.

Часто для компенсации отрицательного влияния железа, алюминий и его сплавы легируют марганцем в количествах 0,5-1%. Это обусловлено тем, что в фазе  $FeAl_3$  до 1/10 часть атомов железа может замещаться атомами марганца, и в результате образуется новая фаза  $(Fe, Mn)Al_3$ , кристаллы которого отличаются более компактной формой в отличие от игольчатой структуры  $FeAl_3$  [1].

Нами для изменения формы кристаллов интерметаллида в эвтектике ( $\alpha-Al+FeAl_3$ ), т.е. ее модификации в качестве модифицирующего элемента, выбран металлический литий как поверхностно активный компонент тройного сплава. Выбор исходного сплава  $Al+2,18\% Fe$  (по массе) объясняется тем, что данный состав соответствует эвтектике ( $\alpha-Al+FeAl_3$ ), которая примыкает к алюминиевому углу системы  $Al-Fe$  и согласно разным источникам плавится при температуре 646-655 °С с концентрацией эвтектической точки в пределах 1,7-2,5%  $Fe$  (по массе) [2].

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Сплавы для коррозионно-электрохимических исследований получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ с использованием двойной лигатуры алюминия с железом (2,18%) и лития металлического (ГОСТ 8774-75). Применение лигатур даёт возможность уменьшить угар легирующих металлов, а также получить сплавы исследуемых систем при более низких температурах. Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8мм и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита  $NaCl$ . Температура раствора в ячейке 20 °С поддерживалась постоянной с помощью термостата МЛШ-8.

Для изучения электрохимических свойств тройных сплавов применяли следующий метод исследования. Электрохимические испытания образцов проводили потенциостатическим методом

в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с в среде электролита  $NaCl$  различной концентрации. Что касается концентрации электролита, ГОСТом для коррозионных испытаний предложен 3%-ный  $NaCl$  как и в методе морской среды. С целью изучения влияния хлорид-ионов на коррозионную стойкость сплавов исследования проводились также при 10 и 100 кратном разбавлении электролита  $NaCl$ .

Выбор электролита  $NaCl$  в качестве агрессивной среды объясняется его активным воздействием на оксидную пленку алюминия, результатом которого является его питтинговая коррозия. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый [3]. Погрешность определения электродных потенциалов составляла  $\pm 5$ мВ.

В качестве примера на рис. 1 представлена полная поляризационная диаграмма для исходного сплава  $Al+2,18\% Fe$  и сплава, содержащего 0,005-0,1 мас.% лития, в среде электролита 3%-ного  $NaCl$ . Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (кривая II) и по пересечению кривых I и II определяли величину потенциала репассивации. Далее шли в катодную область до значения потенциала -1,1 В для удаления оксидных пленок с поверхности электрода (кривая III) в результате подщелачивания приэлектродной поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении, и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры (кривая IV).

На полученных таким образом поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал питтингообразования ( $E_{п.о.}$ ), потенциал и ток коррозии ( $E_{кор.}$  и  $i_{кор.}$ ). Потенциал репассивации ( $E_{р.п.}$ ) определялся графически как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точка пересечения прямого и обратного хода. Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом таффелевского наклона  $v_k = 0,12$  В, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии в свою очередь является функцией тока коррозии и определяется по формуле:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

где  $k = 0,335$  г/А·час для алюминия [5].

Методика снятия поляризационных кривых сплавов в среде электролита NaCl подробно описана в работе [4].

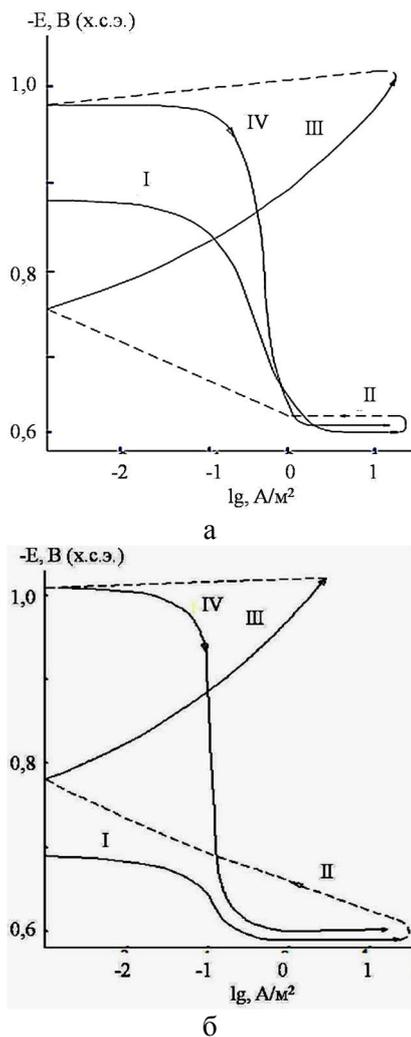


Рис. 1. Полная поляризационная кривая сплавов Al+2,18% Fe (а) и Al+2,18%Fe+0,005% Li (б) в среде электролита 3% NaCl  
Fig.1. Complete polarization curve of the alloys Al + 2.18% Fe ( а) and Al + 2.18% Fe + 0.005% Li ( б) in 3 % NaCl medium

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты исследований представлены в таблице и на рис. 1-3. На рис. 2 обобщена временная зависимость потенциала свободной коррозии сплава Al+2,18%Fe, легированного различным количеством лития в среде электролита NaCl различной концентрации. Результаты исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита NaCl происходит резкое смещение потенциала свободной коррозии (стационарного потенциала) в положительную область. У сплавов с литием стабилизация потенциала свободной коррозии наблюдается в течение 30-40 мин. Динамика изменения потенциала свободной коррозии в среде электролита NaCl различной концентрации похожи (рис. 2).

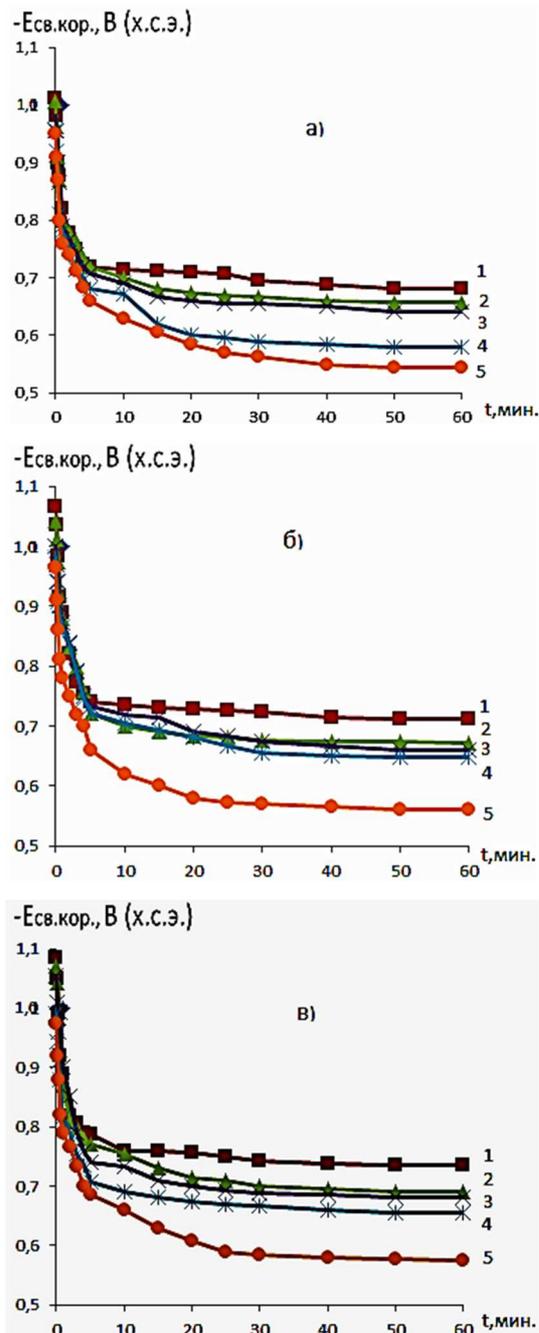


Рис. 2. Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Esv.kor.,V) сплава Al+2.18%Fe (1), содержащего литий, мас. %: 0,005(2), 0,01(3), 0,05(4), 0,1(5) в среде электролита: 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% (в) NaCl

Fig.2. The time dependence of the free corrosion potential (-Esv.kor. , V) Alloy Al + 2.18% Fe (1) containing lithium, wt . % : 0.005 (2) 0.01 (3) 0.05 (4) 0.1 (5) in the electrolyte medium of : 0.03% ( а); 0.3 % (б) and 3% (в) NaCl

Исследования показывают, что добавки лития в пределах 0,005-0,1 мас.% способствуют смещению потенциала свободной коррозии (стационарного потенциала) в положительную область, как в среде 3%-ного NaCl, так и в средах 0,3% и 0,03% NaCl. При этом потенциалы питингообразования и репассивации также смещаются в положительную область значений (таблица).

Таблица

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Al+2,18%Fe, модифицированного литием, в среде электролита NaCl

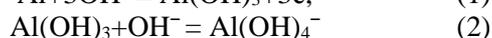
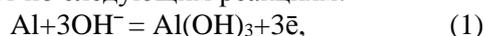
Table. Corrosion electrochemical characteristics of the alloy Al + 2.18% Fe modified with lithium in NaCl medium

Среда	Содержание лития в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.к.</sub>	-E <sub>корр.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>рп.</sub>	i <sub>корр.</sub> · 10 <sup>-2</sup> А/М <sup>2</sup>	K · 10 <sup>-3</sup> Г/М <sup>2</sup> ·ч
0,03% NaCl	-	0,680	0,965	0,500	0,650	0,92	3,1
	0,005	0,658	0,950	0,480	0,640	0,73	2,5
	0,01	0,640	0,935	0,465	0,630	0,65	2,2
	0,05	0,580	0,920	0,440	0,620	0,52	1,8
	0,1	0,545	0,920	0,439	0,600	0,48	1,6
0,3% NaCl	-	0,712	0,994	0,520	0,660	1,20	3,4
	0,005	0,672	0,980	0,510	0,658	0,86	2,9
	0,01	0,660	0,970	0,500	0,654	0,72	2,5
	0,05	0,648	0,957	0,500	0,650	0,63	2,2
	0,1	0,560	0,948	0,470	0,620	0,58	2,0
3% NaCl	-	0,735	1,014	0,585	0,720	1,12	4,1
	0,005	0,690	1,010	0,585	0,690	0,93	3,2
	0,01	0,682	1,004	0,540	0,680	0,88	3,0
	0,05	0,655	0,984	0,520	0,674	0,74	2,5
	0,1	0,576	0,960	0,500	0,640	0,60	2,3

Скорость коррозии сплавов, содержащих 0,005-0,1% лития в 1,5-2,0 раза меньше, чем у исходного алюминиевого сплава Al+2,18% Fe (таблица). Добавки лития к сплаву Al+2,18% Fe способствуют снижению скорости анодной коррозии, о чем свидетельствует смещение в более положительную область анодных ветвей потенциодинамических кривых легированных сплавов (рис. 3). При этом по мере увеличения концентрации хлорид – ионов в электролите NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается независимо от содержания легирующего компонента – лития, что сопровождается смещением в положительную область потенциалов коррозии, питингообразования и репассивации.

Как известно, наиболее опасным видом коррозии алюминия и его сплавов является питтинговая коррозия, которая протекает под воздействием хлорид-ионов окружающей среды. Этим и объясняются выбор раствора NaCl в качестве коррозионной среды для электрохимических и коррозионных испытаний.

Растворение алюминия в нейтральных средах протекает по следующим реакциям:



Лимитирующий этап процесса определяется скоростью доставки ионов  $\text{OH}^-$  к поверхности электрода. Кислород выполняет роль деполяризатора в аэрированных нейтральных растворах.

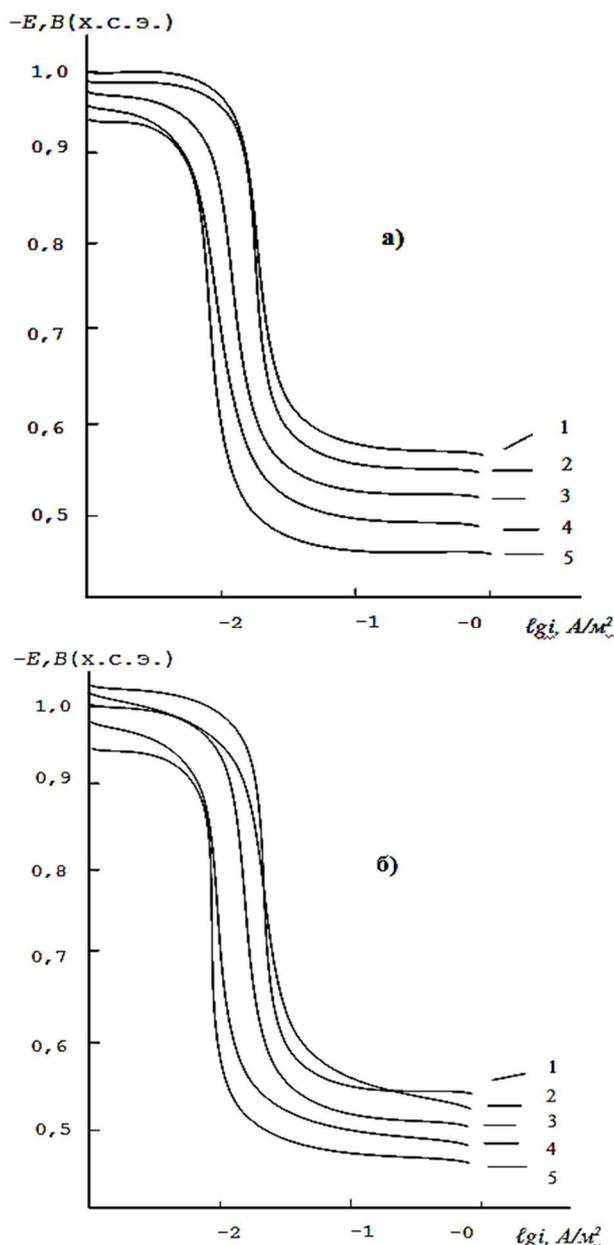
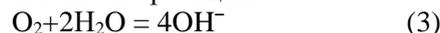


Рис. 3. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) сплава Al+2,18%Fe (1), содержащего литий, мас. %: 0,005 (2), 0,01(3), 0,05 (4), 0,1(5), в среде электролита 0,3% (а), 3% (б) NaCl

Fig. 3. Potentiodynamic anode polarization curves (2 mV/s) of alloy Al + 2.18% Fe (1) containing lithium, wt. % : 0.005 (2) 0.01 (3) 0.05 (4) 0.1 (5) in the medium of NaCl electrolyte with concentration of 0.3 % (a) and 3 % (б)

На границе раздела металл-раствор протекает его восстановление по реакции:



Скорость коррозии в конечном счете определяется процессом диффузии к электроду растворенного в электролите кислорода. Данный этап является лимитирующим. При взаимодействии металла с ионами  $\text{OH}^-$  на поверхности осаждается гидратированный оксид с общей формулой  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , как промежуточный продукт их взаимодействий.

Оксид и гидроксид алюминия различной модификации хорошо растворимы в щелочных и кислых средах, но практически нерастворимы в нейтральных растворах. Именно этими соображениями объясняется область практического использования алюминия и его сплавов в жидких средах близких к нейтральным. Оксидные пленки на алюминии проявляют высокое защитное действие в таких растворах, а равномерная коррозия алюминия и его сплавов, как правило невелика и протекает на отдельных дефектах оксидной пленки [5].

Образующийся на алюминии в нейтральных средах пассивирующий оксид имеет низкую электронную проводимость. Пленка тормозит практически полностью не только анодную реакцию растворения металла, но и сопряженное катодное восстановление растворенного в электролите кислорода. Формирующиеся на алюминиевых сплавах оксидные пленки обладают большей проводимостью. Этим объясняются относительно высокая коррозия алюминиевых сплавов по сравнению с чистым алюминием [5].

Применительно к нашим исследованиям, следует отметить, что добавки лития к исходному сплаву Al+2,18%Fe, оказывая модифицирующее влияние, существенно изменяют форму кристаллов интерметаллида FeAl<sub>3</sub> от игольчатого к шаровидному, также сокращается их размер. Результатом этого является повышение коррозионной стойкости модифицированных сплавов в 2 раза по сравнению с исходным сплавом Al+2,18% Fe. При этом значительно затормаживается анодный процесс коррозии в результате улучшения структуры оксидных пассивных пленок, уменьшения их электронной проводимости (рис. 3). Добавки лития также затрудняют процесс питтинговой коррозии сплавов. Потенциал питтингообразования облагораживается, что способствует уменьшению плотности зарождающихся питтинговых очагов. Так, если у исходного сплава Al+2,18% Fe величина  $E_{п.о.}$  равняется -0,585 В, то у сплава, содержащего 0,1 мас.% лития,  $E_{п.о.}$  составляет -0,500 В в той же среде. По мере перехода к более разбав-

ленным средам электролита NaCl разница между  $E_{п.о.}$  исходного сплава и сплава с 0,1 мас.% лития уменьшается и составляет: в среде 3%-ного NaCl - 0,085 В; в среде 0,3%-ного NaCl - 0,050 В и в среде 0,03%-ного NaCl - 0,060 В.

Таким образом, установлено положительное влияние модифицирующей добавки лития на анодные характеристики и скорости коррозии сплава Al+2,18%Fe в среде электролита NaCl. Установленные закономерности могут использоваться при разработке состава новых композиций сплавов на основе низкосортного некондиционного алюминия для нужд технологии противокоррозионной защиты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Амонов И.Т., Обидов З.Р., Ганиев И.Н.** Сплавы алюминия с железом, РЗМ и элементами подгруппы галлия. Германия: Изд.дом. LAP LAMMERT Academic publishing. 2012. 246 с.;  
**Amonov I.T., Obidov Z.R., Ganiev I.N.** Alloys of alumina with iron, rare earth elements of thallium subgroup. LAP LAMMERT Academic publishing. 2012. 246 p. (in Russian).
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник. / Под.ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица. М.: Metallurgiya. 1986. 440 с.;  
State diagrams of double and triple system based on iron. Handbook / Ed. O.A. Bannykh, M.E.Drista. M.: Metallurgiya. 1986. 440 p. (in Russian).
3. **Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е.** Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. / Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. Л.: Химия. 1972. 240 с.;  
**Freiyman L.I., Makarov V.A., Bryksin I.E.** Potentiostatic methods in corrosion researches and electrochemical protection. / Ed. Ya.M. Kolotyrykin. L.: Khimiya. 1972. 240 p. (in Russian).
4. **Джайлов Дж.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 97-98;  
**Jailov J.H., Ganiev I.N., Amonov I.T., Azimov Kh.Kh.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 97-98 (in Russian).
5. **Умарова Т.М., Ганиев И.Н.** Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельными металлами. Душанбе: Дониш. 2009 232 с.;  
**Umarova T.M., Ganiev I.N.** Anodic aluminum alloys with manganese, iron and rare-earth metals. Dushanbe: Donish. 2009. 232 p. (in Russian).

**В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева, Н.В. Лакина, Э.М. Сульман**

Валентин Юрьевич Долуда (✉), Михаил Геннадьевич Сульман, Валентина Геннадьевна Матвеева, Наталия Валерьевна Лакина, Эсфирь Михайловна Сульман

Кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, 170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22

E-mail: doludav@yandex.ru (✉), science@science.tver.ru, matveeva@science.tver.ru, lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru

### **МОДИФИКАЦИЯ АЛЮМОСИЛИКАТА H-ZSM-5 И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ**

*Приведены результаты исследования каталитической активности модифицированного алюмосиликата H-ZSM-5 в процессе трансформации метанола в углеводороды. Представлены результаты физико-химического анализа модифицированного H-ZSM-5 методами хемосорбции аммиака, сорбции азота, Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей микроскопии. Показана зависимость активности модифицированного алюмосиликата H-ZSM-5 от его структурных характеристик.*

**Ключевые слова:** алюмосиликат, H-ZSM-5, трансформация метанола в углеводороды

**V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, V.G. Matveeva, N.V. Lakina, E.M. Sulman**

Valentin Yu. Doluda (✉), Mikhail G. Sulman, Valentina G. Matveeva, Nataliy V. Lakina, Esfir M. Sulman

Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, 170026 Tver, nab. A. Nikitina, 22, Russia

E-mail: doludav@yandex.ru (✉), science@science.tver.ru, matveeva@science.tver.ru, lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru

### **MODIFICATION OF ALUMOSILICATE H-ZSM-5 AND INVESTIGATION OF ITS CATALYTIC ACTIVITY IN TRANSFORMATION PROCESS OF METHANOL TO HYDROCARBONS**

*In given article the results of studies of modified aluminosilicate H-ZSM-5 catalytic activity in transformation process of methanol to hydrocarbons are described. The results of physico-chemical characterization of modified H-ZSM-5 samples by ammonium chemisorption, XPC, nitrogen phisorption and TEM are presented. The dependence of activity of modified aluminosilicate H-ZSM-5 on its structural characteristics was shown.*

**Key words:** aluminosilicate, H-ZSM-5, methanol transformation to hydrocarbons

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Разработка методов получения синтетических топлив является важной задачей современной химической технологии. В настоящее время широко известно два основных метода получения углеводородов на основе синтез-газа – это синтез Фишера-Тропша [1], и получение углеводородов путем образования метанола [2] из синтез-газа с последующей трансформацией метанола в угле-

водороды [3-4]. Оба метода получили применение в промышленности для производства синтетического топлива [4]. В основе метанольного пути получения углеводородов лежит превращение метанола в диметиловый эфир и трансформация смеси метанола и диметилового эфира в олефины и ароматические углеводороды [3]. Олефины в свою очередь также трансформируются в ароматические углеводороды (рис. 1). В результате синтеза образуется равновесная смесь олефинов, аро-

матических углеводородов, воды и балластных газов (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>).

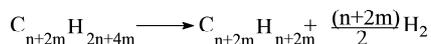
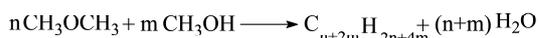


Рис. 1. Схема химических превращений метанола в углеводороды

Fig. 1. Scheme of methanol chemical transformation to hydrocarbons

Превращение метанола в углеводороды на алюмосиликатных катализаторах является более перспективным по сравнению с процессом Фишера-Тропша в связи с высоким выходом целевых углеводородов [3-4]. Однако стабильность используемых в настоящее время каталитических систем является недостаточной, что требует разработки новых катализаторов и модификации промышленных существующих каталитических систем.

#### МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

##### Методика модификации катализаторов

Исходный H-ZSM-5 со средним диаметром кристаллов 70 мкм кальцинировали при 550 °С и помещали в эксикатор для охлаждения. В дальнейшем образец суспендировали в растворе NaOH с концентрацией 0,05; 0,1; 0,2 моль/л. После этого цеолит отфильтровывали и отмывали дистиллированной водой на фильтре до нейтральной реакции слива и высушивали при 105 °С. В дальнейшем высушенный образец обрабатывали раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> с концентрацией 0,1 моль/л, сушили при 105 °С и кальцинировали при 550 °С. Полученные образцы были обозначены ZSM-0,01, ZSM-0,05, ZSM-0,1, ZSM-0,2 в зависимости от концентраций использованной для модификации NaOH. Средний диаметр кристаллов цеолита после проведения модификации составил 67-64 мкм.

##### Методика исследования хемосорбции аммиака

Определение количества кислотных центров катализатора основано на измерении количества аммиака, адсорбированного на поверхности катализатора. Для проведения исследования был использован анализатор хемосорбции газов Chemosorb 4580. Образец помещали в кварцевую кювету и продували гелием при температуре 300 °С, после охлаждения образца до температуры 25 °С производилась импульсная подача газовой смеси аммиака и гелия. Количество адсорбированного аммиака определялось при помощи катарометра по предварительно рассчитанной калибровочной прямой.

##### Определение площади поверхности катализаторов методом низкотемпературной сорбции азота

Изотерма адсорбции азота была построена с использованием волюмометрического метода, реализованного в анализаторе сорбции газов Beckman Coulter. Расчет площади поверхности микро и мезопор катализатора производили с использованием модели Т-графика.

##### Рентген фотоэлектронная спектроскопия катализаторов

РФЭ спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т. Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое MgK излучение (h = 1253,6 эВ). Математическое моделирование пиков Si и Al проведено в соответствии с учетом параметров подуровней.

##### Методика проведения реакции трансформации метанола

Схема каталитической установки для проведения трансформации метанола в углеводороды представлена на рис. 2.

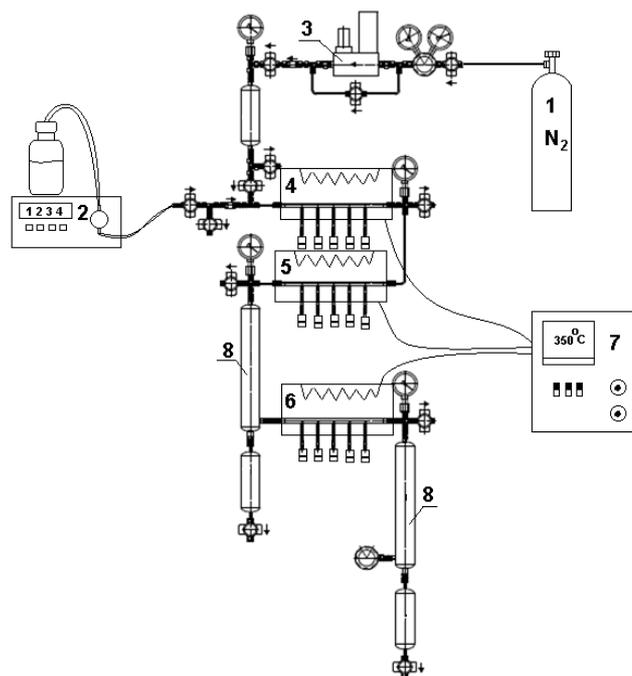


Рис. 2. Установка каталитического трансформации метанола в углеводороды (1- баллон с азотом, 2 – насос для метанола, 3- система дозирования газов, 4 – смеситель нагреватель, 5 – реактор синтеза диэтилового эфира, 6 – реактор получения углеводородов, 7-контроллер, 8-холодильник конденсатор)  
Fig. 2. Catalytic set-up of methanol transformation to hydrocarbons (1-balloon with nitrogen, 2 – methanol pump, 3 – gas mass flow control system, 4 – mixture heater, 5 – reactor of diethyl ether synthesis, 6 – hydrocarbons synthesis reactor, 7 – controller, 8 – reflux condenser)

Для проведения реакции нагреватель-смеситель 4 предварительно заполнялся стеклянными шариками с диаметром 0,5-1 мм, реактор 5

синтеза диметилового эфира заполнялся оксидом алюминия (фракция 0,1-0,2 мм), а реактор б заполнялся изучаемым цеолитом. В дальнейшем систему продували азотом в течение 1 ч для полного удаления кислорода, после в систему закачивали метанол со скоростью 0,1 мл/мин. В дальнейшем систему постепенно разогревали до температуры 370 °С. Отбор жидких проб производили из конденсатора 8.

*Гравиметрическое определение образовавшегося углерода*

Определение количества образовавшегося углерода на поверхности катализаторов проводилось гравиметрическим методом, путем прокаливания образцов в муфельной печи при 600 °С в среде воздуха с последующим взвешиванием.

*Просвечивающая электронная микроскопия*

Для получения электронных микрофотографий катализаторов использовался просвечивающий микроскоп JEOL JEM1010, при ускоряющем напряжении 80 кВ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Модификация образцов катализатора раствором NaOH привела к увеличению содержания алюминия (табл. 1), при этом соотношение Si/Al по данным РФЭ спектроскопии уменьшается с 57 для исходного образца до 15 для образца, обработанного раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,2 моль/л.

**Таблица 1**

**Физико-химические характеристики синтезированных катализаторов**

**Table 1. Physicochemical parameters of synthesized catalysts**

Образец	Si/Al <sup>a</sup>	S <sub>кисл.</sub> <sup>б</sup> , ммоль/г	S <sup>в</sup> <sub>мезо</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sup>в</sup> <sub>микро</sub> , м <sup>2</sup> /г
ZSM	57	0,41	154	170
ZSM-0.01	42	0,42	169	193
ZSM-0.05	36	0,43	194	217
ZSM-0.1	24	0,44	215	235
ZSM-0.2	15	0,45	244	250

Примечание: а - по данным РФЭ спектроскопии, б – определено по результатам хемосорбции аммиака, в – определено по результатам исследования сорбции азота  
Notes: a – the data were found by XPC, б - was determined by ammonium chemisorption, в - was determined by nitrogen physisorption

Вымывание кремния из исходного цеолита способствует образованию дополнительных микро и мезопор, что приводит к увеличению их площади поверхности (табл. 1). Также наблюдается незначительное увеличение количества кислотных центров с 0,41 ммоль/г до 0,45 ммоль/г.

Тестирование катализаторов показало формирование смеси углеводородов практически

идентичного состава для всех образцов. В состав реакционной смеси продуктов входили: фракция легких олефинов (этилен, пропилен, бутен, изобутен) в количестве 21-25 мас. %, ароматическая фракция (бензол, толуол, диметилбензол, триметилбензол) в количестве 18-21 вес. % и 40-50 вес. % воды и легких балластных газов (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>).

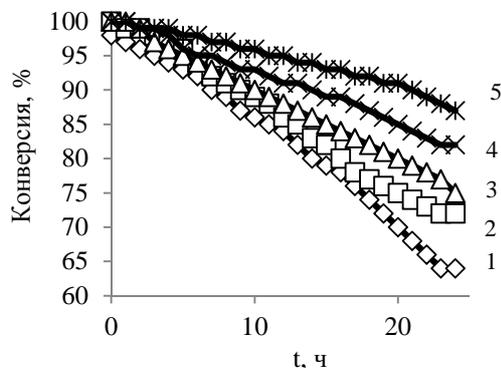


Рис. 3. Результаты исследования трансформации метанола на катализаторах 1) исходный H-ZSM-5, образец H-ZSM-5 обработанный раствором NaOH с концентрацией 2) 0,01 моль/л, 3) 0,05 моль/л, 4) 0,1 моль/л, 5) 0,2 моль/л

Fig. 3. Results of study of methanol transformation to hydrocarbons on catalysts 1) initial H-ZSM-5, H-ZSM-5 samples treated with NaOH solution of 2) 0.01 mol/l concentration, 3) 0.05 mol/l concentration, 4) 0.1 mol/l concentration, 5) 0.2 mol/l concentration

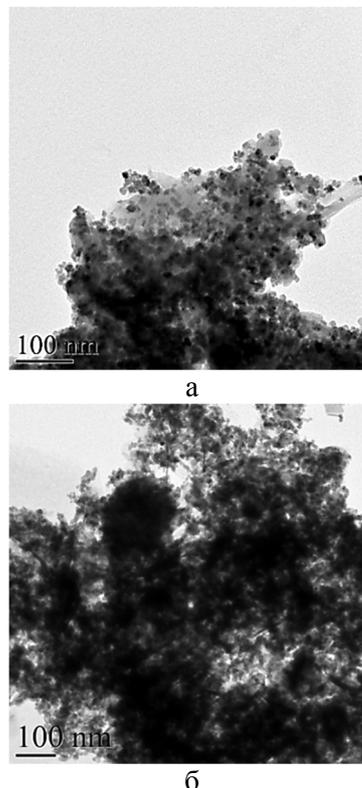


Рис. 4. Микрофотографии образца ZSM-0,2 а) до проведения процесса трансформации метанола, б) после проведения процесса трансформации метанола

Fig. 4. Micro photo of ZSM-0.2 sample а) before the methanol transformation process б) after transformation process

Начальная конверсия метанола при использовании исследуемых катализаторов составляет 98-100% для всех катализаторов, что может быть объяснено практически одинаковым количеством активных центров (0,41-0,45 ммоль/г) для всех изучаемых образцов (табл. 1). В дальнейшем наблюдалось уменьшение активности катализаторов. При этом исходный образец H-ZSM-5 потерял 35% своей начальной активности в течение 24 ч. Уменьшение отношения Si/Al и увеличение площади мезопор в образцах катализатора до проведения реакции трансформации метанола (табл. 1) способствует уменьшению потери активности исследуемых катализаторов.

Электронно-микроскопическое исследование наиболее стабильного образца катализатора ZSM-0.2 до и после проведения процесса трансформации метанола (рис. 4), показывает образование аморфного углерода на всей поверхности катализатора.

Исследование физико-химических характеристик катализаторов после реакции указывает на блокировку как части микро, так и мезопор (табл. 2) для всех образцов катализаторов.

**Таблица 2**

**Физико-химические характеристики катализаторов после проведения реакции трансформации метанола**  
**Table 2. Physical-chemical parameters of catalysts after the reaction of methanol transformation**

Образец	Si/Al <sup>a</sup>	S <sub>кисл.</sub> <sup>б</sup> , ммоль/г	S <sup>в</sup> <sub>мезо</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sup>в</sup> <sub>микро</sub> , м <sup>2</sup> /г
ZSM	37	0,27	100	66
ZSM-0.01	31	0,31	123	84
ZSM-0.05	27	0,33	147	99
ZSM-0.1	20	0,36	176	115
ZSM-0.2	11	0,40	196	132

Примечание: а - по данным РФЭ спектроскопии, б - определено по результатам хемосорбции аммиака, в - определено по результатам исследования сорбции азота

Notes: a – the data were found by X-Ray photoelectron spectroscopy, б – determined by ammonium chemisorption, в – determined by nitrogen physisorption

При этом также происходит уменьшение количества активных центров до 0,27-0,4 ммоль/г и соотношения Si/Al, что в свою очередь ведет к частичной потере активности катализаторов. Так-

же необходимо отметить, что диаметр кристаллов модифицированных цеолитов после проведения процесса трансформации метанола практически не изменился и составил 66-62 нм.

Гравиметрические измерения количества образовавшегося углерода на поверхности показали, что на поверхности исходного катализатора образуется 0,7 мг/(г·ч) углерода, а на поверхности образца H-ZSM-5, обработанного раствором NaOH с концентрацией 0,2 моль/л, образуется только 0,35 мг/(г·ч) углерода.

## ВЫВОДЫ

Трансформация метанола в углеводороды является сложным каталитическим процессом, сопровождающимся формированием углеводородов ароматического ряда, легких олефинов, воды и балластных газов. Используемый для проведения процесса цеолит H-ZSM-5 характеризуется образованием на поверхности катализатора большого количества углерода, что в свою очередь приводит к блокировке пор и потере активности катализатора. Модификация исходного H-ZSM-5 раствором гидроксида натрия, приводит к образованию дополнительного количества мезопор, что в свою очередь способствует увеличению скорости диффузии продуктов реакции с поверхности катализатора, а также способствует уменьшению скорости накопления углерода на поверхности катализатора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Киргина М.В., Левашова А.И., Попок Е.В., Чеканцев Н.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 11. С. 57-59;  
**Kirigina M.V., Levashova A.I., Popok E.V., Chekantsev N.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 11. P. 57-59 (in Russian).
2. **Писаренко В.Н., Писаренко Е.В., Саркисов П.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 111-113;  
**Pisarenko V.N., Pisarenko E.V., Sarkisov P.D.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 1. P. 111-113 (in Russian).
3. **Li J., Wang Y, Jia W., Xi Z., Chen H., Zhu Z., Hu Z.** // J. Energy Chem. 2014. V. 23. N 6. P. 771-780.
4. **Galadima A., Muraza O.** // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. V. 25. P. 303-316.

**А.Б. Капранова, А.В. Ганин, А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев**

Анна Борисовна Капранова (✉), Алексей Владимирович Ганин, Анатолий Иванович Зайцев  
Кафедра теоретической механики и сопротивления материалов, Ярославский государственный технический университет, 150023, Ярославль, Московский пр., д. 88, Российская Федерация  
E-mail: kapranova\_anna@mail.ru (✉), ganin.alexey@gmail.com, zaicevai07@mail.ru

Антон Евгеньевич Лебедев

Кафедра автомобильного транспорта, Ярославский государственный технический университет, 150023, Ярославль, Московский пр., д. 88, Российская Федерация  
E-mail: lae4444@mail.ru

## МЕТОД РАСЧЕТА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ И МОЩНОСТИ ВАЛКОВОГО АППАРАТА С РЕЖИМОМ ПОДПОРА

*На базе модели процесса движения и уплотнения дисперсных смесей в межвалковом зазоре после подпора среды горизонтальным шнековым питателем предложен метод определения интегральных характеристик валкового аппарата в зависимости от порозности рабочей среды, ее реологических свойств и конструктивно-режимных параметров проектируемого устройства.*

**Ключевые слова:** дисперсный материал, производительность, мощность привода, валковый аппарат, валковый зазор, уплотнение, режим подпора, давление подпора, порозность, модифицированный закон Кулона

**A.B. Kapranova, A.V. Ganin, A.E. Lebedev, A.I. Zaitsev**

Anna B. Kapranova (✉), Aleksey V. Ganin, Anatoliy I. Zaitsev  
Department of Theoretical Mechanics and Strength of Materials, Yaroslavl State Technical University, 150023 Yaroslavl, Moskovskiy Ave., 88, Russia

Anton E. Lebedev

Department of Road Transport, Yaroslavl State Technical University, 150023 Yaroslavl, Moskovskiy Ave., 88, Russia  
E-mail: lae4444@mail.ru

## METHOD OF CALCULATION OF PRODUCTIVITY AND POWER OF ROLL DEVICE WITH THE REGIME OF BACKUP

*On the basis of the model of the process of movement and compaction of disperse mixtures in the roll gap after medium backup with a horizontal screw feeder the method of determination of integral characteristics of roller machine depending on the porosity of the working medium, its rheological properties and the structural and regime parameters of the designed device was proposed.*

**Key words:** disperse material, productivity, drive power, roll device, compacting, backup pressure, porosity, Coulomb's modified law

Для достижения эффективного применения валковых уплотнителей [1] дисперсных сред требуются соответствующие им инженерные методы расчета, базирующиеся на математическом описании процесса уплотнения твердых неоднородных материалов в валковом зазоре. Сокраще-

ние энергетических затрат на указанный процесс переработки дисперсных сред может быть осуществлено при организации режима подпора уплотняемого продукта в данный зазор. Обзор литературных источников показал, что с этой задачей может успешно справиться шнековый пита-

тель, установленный горизонтально на входе в межвалковый зазор (схема лабораторного стенда на рис. 1). Использование этого дополнительного приспособления приводит к возможности существенного уменьшения радиуса  $R$  валков аппарата. Для технических приложений представляет интерес оценка давления подпора дисперсных сред  $P_{\Pi}$  – давления на выходе из указанного питателя. Экспериментально данный параметр определялся с помощью другой опытной установки с горизонтальным шнеком, на выходе которой уплотненный материал сдвигал поршень заданной площади, соединенный с динамометром. Теоретический расчет  $P_{\Pi}$  сводится к численному решению системы дифференциальных уравнений равновесия среды в цилиндрической системе координат с учетом изменения порозности материала с заданными физико-механическими свойствами (коэффициентами Ламэ, истинной плотностью вещества, связностью и т.д.).

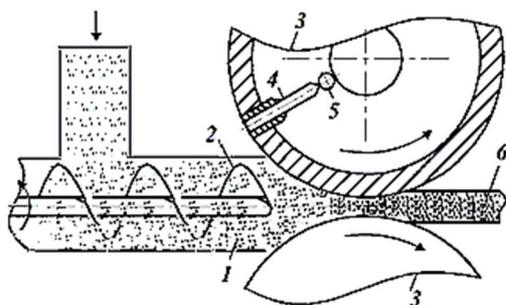


Рис. 1. Схема лабораторного стенда для исследования прокатки дисперсного материала в межвалковом зазоре: 1 – материал, 2 – шнек, 3 – валки, 4 – датчик давления, 5 – тензометрический сенсор, 6 – формируемая лента

Fig. 1. The scheme of laboratory stand for studying the rolling of disperse material in the roll gap: 1 – material, 2 – worm, 3 – rolls, 4 – pressure sensor, 5 – tensometric sensor, 6 – forming tape

Для оценки энергетических параметров валкового уплотнителя применяется математическая модель движения дисперсной среды в его зазоре с учетом реализации режима подпора материала шнековым питателем [2]. Заметим, что область этого движения в межвалковом зазоре (с половинной толщиной  $h_0$ ) делится условно на две зоны (рис. 2) – опережения ( $I$ ), когда скорость формируемой ленты 2 меньше окружной скорости валков  $I$  при их равных угловых скоростях  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ , и отставания ( $II$ ), которая отсчитывается после прохождения материалом нейтральной точки на горизонтальной координатной оси.

Введенная безразмерная координата  $\xi = x(2Rh_0)^{-1/2}$  дает значения  $\xi_1, \xi_n, \xi_2$ , соответствующие различным участкам движения среды вдоль горизонтальной оси  $Ox$  рассматриваемого зазора (для положений элемента дисперсного материала

в сечениях – входа ( $A_1 - A_2$ , индекс «1»), нейтральном ( $B_1 - B_2$ , индекс « $n$ »), выхода ( $C_1 - C_2$ , индекс «2»). Согласно проведенным экспериментальным исследованиям после выхода уплотненной смеси из межвалкового зазора наблюдается эффект «разбухания» слоя, что объясняется истечением сжатого воздуха из пор твердого скелета материала. Учет физико-механических характеристик уплотняемого материала (коэффициентов Ламэ  $\mu$ , истинной плотности вещества  $\rho_T$ , значений порозности – начального  $\alpha_{20}$  и после уплотнения  $\alpha_{2k}$ , связности  $\tau_0$ , угла внутреннего трения  $\varphi_0$ ) и фильтрационных свойств газа (параметра газопроницаемости  $k$ ), а также изменения порозности смеси  $\alpha_2(\xi)$  выполняется при моделировании процесса прокатки [2] на базе методов гидродинамического описания течений жидкостей и механики гетерогенных систем [3]. Заметим, что граничное условие для относительной деформации среды вдоль горизонтальной оси формируется из требования равенства соответствующей компоненты тензора напряжений давлению подпора  $P_{\Pi}$  в сечении  $B_1 - B_2$  [2].

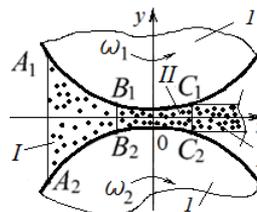


Рис. 2. Схема прокатки дисперсного материала в межвалковом зазоре с условным разделением на зоны движения:

$I$  – зона отставания,  $II$  – зона опережения, 1 – валки, 2 – формируемая лента

Fig. 2. The scheme of rolling of disperse material in the roll gap with conditional division into zones of movement:  $I$  – lag area,  $II$  – advance area, 1 – rollers, 2 – forming tape

Итак, пусть в шнековый питатель загружается дисперсная среда, поступающая после работы винта в межвалковый зазор (рис. 1, 2). При этом производительность валкового аппарата задается формулой

$$Q_2 = 2\omega R l h_1 \rho_T [1 - \varepsilon_x(\xi_n)]^{-1} \alpha_2(\xi_n), \quad (1)$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения валков;  $l$  – их длина;  $h_1$  – половина ширины формируемой ленты;  $\rho_T$  – истинная плотность вещества среды;  $\varepsilon_x(\xi_n)$  и  $\alpha_2(\xi_n)$  – значения сеточных функций при  $\xi = \xi_n$  для горизонтальных деформаций уплотняемого материала  $\varepsilon_x$  и его порозности  $\alpha_2$  [2, 3]. Последние функциональные зависимости – результат моделирования движения дисперсного материала в указанных зонах  $I$  и  $II$  [2]. Очевидно, что равенство производительностей шнекового питателя  $Q_1$  и валкового аппарата  $Q_2$  является условием выбо-

ра режимных параметров устройства – частот вращения шнека и валков. Считается, что мощность привода валкового аппарата с частотой вращения валков  $n_1$  складывается из мощностей, расходуемых на преодоление сил трения валков о движущийся материал (с положительным знаком соответствующей мощности для зоны I и отрицательным – для зоны II)

$$N_2 = N_I + N_{II}, \quad (2)$$

где согласно приближению о постоянстве скорости твердого скелета выполняется равенство

$$V_{2x} = Q_2 [1 - \varepsilon_x(\xi)] [2h_1 \rho_T \alpha_2(\xi)]^{-1}, \quad (3)$$

в зоне отставания (при  $\xi = \xi_n$ ) имеем

$$N_I = l(h_0 R^{-1})^{1/2} \int_{\xi_1}^{\xi_2} (R - h_0 \xi^2) \tau(\xi) V_{2x}(\xi) d\xi, \quad (4)$$

$$N_{II} = -l(h_0 R^{-1})^{1/2} V_{2x}(\xi_n) \int_{\xi_1}^{\xi_n} \tau(\xi) d\xi, \quad (5)$$

Контактные напряжения  $\tau(\xi)$  среды при ее прокатке в зазоре в выражениях (3), (4) описываются модифицированным законом Кулона [4] в зависимости от нормального давления валков (давления прокатки)  $P$  на уплотняемую среду в следующих представлениях для указанных зон I (при значении связности  $\tau_0$ ) и II соответственно

$$\tau = \tau_0 + \mu_B P (\xi - \xi_n)^s (\xi_1 - \xi_n)^{-s}, \quad (6)$$

$$\tau = \mu_B P (\xi_n - \xi)^s (\xi_n - \xi_2)^{-s}, \quad (7)$$

В формулах (6) и (7) константа  $\mu_B$  учитывает физико-механические свойства дисперсного материала, давление его подпора шнековым питателем  $P_{II}$  и конструктивные параметры шнека, а коэффициент  $s$  – проскальзывание материала вблизи поверхностей валков. Приведем примеры расчета искомых энергетических параметров при движении и уплотнении при давлении подпора  $P_{II} = 2,0$  МПа в межвалковом зазоре дисперсных сред двух видов. В состав рабочих веществ кроме основных наполнителей (для смеси № 1 – барита (27%), базальтовой ваты (15%); для смеси № 2 – неорганического волокнистого наполнителя (26%), графита (9%)) входят и другие компоненты со связующим веществом, причем размер составляющих смеси компонентов не превышает 1,2 мм. Физико-механические свойства указанных материалов задаются с помощью следующих констант:  $\lambda = 8,73 \cdot 10^3$  Па;  $\mu = 8,05 \cdot 10^3$  Па;  $\rho_T = 8,4 \cdot 10^2$  кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha_{20} = 0,5$ ;  $\alpha_{2k} = 0,54$ ;  $\tau_0 = 1,05 \cdot 10^3$  Па;  $\varphi_0 = 44^\circ$  (смесь № 1);  $\lambda = 1,22 \cdot 10^4$  Па;  $\mu = 1,12 \cdot 10^4$  Па;  $\rho_T = 9,7 \cdot 10^2$  кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha_{20} = 0,51$ ;  $\alpha_{2k} = 0,55$ ;  $\tau_0 = 0,8 \cdot 10^3$  Па;  $\varphi_0 = 47^\circ$  (смесь № 2). Отметим, что указанный материал имеет IV класс текучести по методике Керра [5] с характерным пределом изменения степени уплотнения  $\eta = (22-28)\%$ . В частности, приведенные выше значения коэффициентов Ламэ  $\lambda$  и

$\mu$ , которые характеризуют упругие свойства рабочих сред при малых деформациях, определяются с помощью винтового компрессионного прибора [5]. В частности, первоначально рассчитывался параметр  $(\lambda + 2\mu)$  в приближении обобщенного закона Гука [3] с обработкой методом наименьших квадратов по опытными данным о пористости вязкоупругого образцов смесей № 1, 2 и их упругих расширениях после снятия нагрузки одноосного сжатия. Учитывая выражения  $v = \lambda / [2(\lambda + \mu)]$  и  $v = f_b / (1 - f_b)$  для связи между коэффициентами: Пуассона  $\nu$ , Ламэ  $\lambda$  и  $\mu$ , бокового давления  $f_b$ , равного коэффициенту трения стальной ленты по исследуемой смеси при выдерживании данной ленты из образца, находящегося под нагрузкой, конкретизируются значения  $\lambda$  и  $\mu$ . При этом значения параметра  $(\lambda + 2\mu)$  равны  $2,50 \cdot 10^4$  Па и  $3,44 \cdot 10^4$  Па;  $f_b = (0,26 \pm 0,06)$  соответственно для смесей № 1 и № 2. Остальные параметры – значения истинной плотности вещества  $\rho_T$ , угла внутреннего трения  $\varphi_0$  и связности  $\tau_0$  оцениваются по стандартным методикам для твердых дисперсных сред [7]. Например, параметр связности  $\tau_0 = H_0 \rho_H / 4$  соответствует начальному сопротивлению материала прямому сдвигу и определяется с помощью диаграмм Мора [7] при измерении предельной высоты  $H_0$  засыпанной в ящик неуплотненной дисперсной среды с насыпной плотностью  $\rho_H$  после откидывания одной из его стенок.

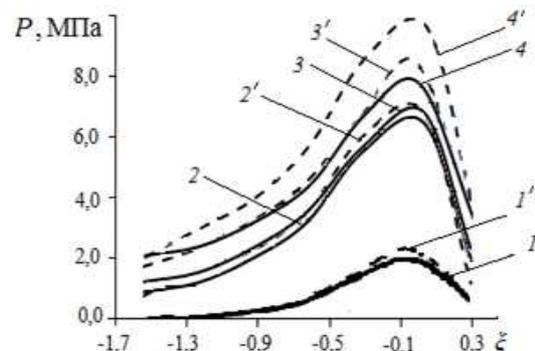


Рис. 3. Сравнение теоретико-экспериментальных зависимостей  $P(\xi)$  для смеси № 1:  $R=1,0 \cdot 10^{-1}$  м; 1, 1' – РП=0; 2, 2', 3, 3', 4, 4' – РП=1,0 МПа; 1, 1', 4, 4' –  $n_1=20$  мин<sup>-1</sup>; 2, 2' –  $n_1=15$  мин<sup>-1</sup>; 3, 3' –  $n_1=10$  мин<sup>-1</sup>; теория [2]: сплошные линии 1-4; опытные данные: пунктир 1'-4'

Fig. 3. Comparison of theoretical and experimental curves  $P(\xi)$  for the mixture № 1:  $R=1.0 \cdot 10^{-1}$  m; 1, 1' – РП=0; 2, 2', 3, 3', 4, 4' – РП=1.0 МПа; 1, 1', 4, 4' –  $n_1=20$  min<sup>-1</sup>; 2, 2' –  $n_1=15$  min<sup>-1</sup>; 3, 3' –  $n_1=10$  min<sup>-1</sup>; theory from [2]: the solid lines 1-4; experimental data: dashed lines 1'-4'

Удельное давление  $P$  на среду со стороны валков теоретически рассчитывается в зонах I и II (рис. 1) на основе методов гидродинамики прокатки [2], а в экспериментальных исследованиях  $P$  соответствует диаграммам удельных давлений в зазоре в зависимости от длины дуги контакта

между материалом и поверхностью верхнего вала – показаний датчика 4, вмонтированного в верхний валок 3 и сопряженного с тензометрическим сенсором 5 (рис. 1). Пример сравнения теоретико-экспериментальных зависимостей  $P(\xi)$  для смеси № 1 с дополнительным подпором (кривые 2, 2', 3, 3', 4, 4') и без него (кривые 1, 1') показан на рис. 3.

Разброс опытных и теоретических значений при возрастании частоты вращения валков объясняется эффектом сжатия газообразной фазы в порах уплотняемой среды в зоне II (рис. 2), что не учтено в расчетах  $P(\xi)$  [2]. Расчетные и опытные значения для производительности и мощности привода валкового аппарата ( $R = 1,0 \cdot 10^{-1}$  м;  $h_0 = 3,50 \cdot 10^{-3}$  м;  $l = 6,0 \cdot 10^{-2}$  м;  $h_1 = 2,5 \cdot 10^{-2}$  м) с подпором материала шнековым питателем (кривые 2, 2', 3, 3', 4, 4', рис. 3) (при шаге винта  $h_w = 3,5 \cdot 10^{-2}$  м; внутренним и внешним диаметрами шнека –  $d = 2,0 \cdot 10^{-2}$  м;  $D = 3,5 \cdot 10^{-2}$  м; его длиной  $L = 3,0 \cdot 10^{-1}$  м) получены с удовлетворительным согласием и относительной погрешностью (9-10)% [6] (рис. 4 а, б).

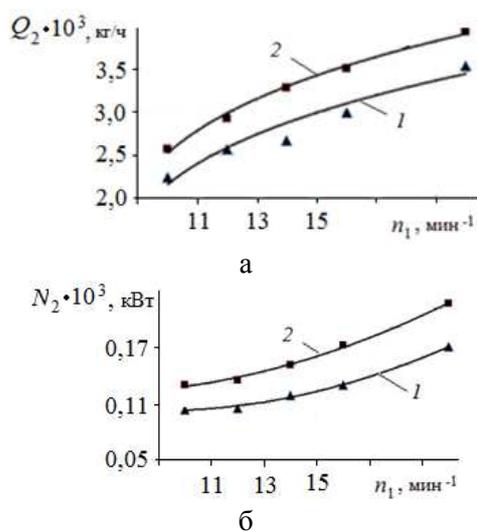


Рис. 4. Интегральные характеристики валкового устройства с режимом подпора дисперсного материала шнековым питателем в зависимости от частоты вращения валков: а)  $Q_2(n_1)$ ; б)  $N_2(n_1)$ ; 1 – смесь № 1; 2 – смесь № 2; теория: сплошные линии; опытные данные: точки

Fig. 4. Integral characteristics of roller device with the regime of backup of disperse material by a screw feeder as a function of the rotational speed of the rolls: а)  $Q_2(n_1)$ ; б)  $N_2(n_1)$ ; 1 – mixture № 1; 2 – mixture № 2; the theory: solid lines; experimental data: point

Производительность валкового аппарата в режиме подпора нелинейно растет с увеличением значения режимного параметра устройства согласно полученным результатам, приведенным на рис. 4 а. Из графиков 1 и 2 для исследуемых дисперсных смесей видно, что с ростом частоты вращения валков происходит замедление возрастания

функции  $Q_2(n_1)$ , а в соответствии с теоретико-экспериментальными данными рис. 4 а, б для мощности привода валков в зависимости от режимного параметра наблюдается убывание функции  $N_2(n_1)$  с ростом значений  $n_1$ .

Анализируя указанные графики на рис. 3 и 4а, можно выделить пределы изменения режимного  $n_1 = (10-15)$  мин<sup>-1</sup> при достижении заданных значений давления прокатки материалов в диапазоне (5,5-7,0) МПа в условиях равенства производительностей валковой части аппарата  $Q_2$  и шнекового питателя  $Q_1$ . Характер энергетических показателей при прокатке смесей № 1 и № 2 для указанной мощности  $N_2$  определяется физико-механическими свойствами дисперсных материалов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (проект № 626, № госрегистрации 01201460402).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Капанова А.Б., Дубровин А.В., Зайцев А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 52. Вып. 12. С. 116-118; Капанова А.Б., Дубровин А.В., Зайцев А.И. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 52. N 12. P. 116-118 (in Russian).
- Ганин А.В., Капанова А.Б. // Современ. пробл. науки и образования. 2012. Вып. 6 (Электронный журнал). URL: www.science-education.ru/106-7341; Ganin A.V., Kapranova A.B. // Sovremennye problem nauki i obrazovaniya. 2012. N 6 (Electronic journal). URL: www.science-education.ru/106-7341 (in Russian).
- Нигматулин Ф.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука. 1978. 336 с.; Nigmatulin F.I. Fundamentals of heterogeneous mediums mechanics. M.: Nauka. 1978. 336 p. (in Russian).
- Капанова А.Б., Ганин А.В., Бакин М.Н. Определение параметров модифицированного закона Кулона при прокатке дисперсного материала с подпором // Математические методы в технике и технологиях ММТТ-26. Саратов: Изд-во. 2013. С. 38-39; Kapranova A.B., Ganin A.V., Bakin M.N. Parameters determination of Coulomb's modifies law at rolling disperse material with backup // Mathematical Methods in Technics and Technologies - MMTT-26. Saratov. 2013. P. 38-39 (in Russian).
- Капанова А.Б., Зайцев А.И. Механическое уплотнение тонкодисперсных материалов. М.: Экон-информ. 2011. 247 с.; Kapranova A.B., Zaitsev A.I. Mechanical densification of fine materials. M.: Ekon-inform. 2011. 247 p. (in Russian).
- Капанова А.Б., Ганин А.В., Бакин М.Н. Оценка энергетических параметров валкового аппарата с режимом подпора // Математические методы в технике и технологиях - ММТТ-26. Саратов. 2013. С. 41-43; Kapranova A.B., Ganin A.V., Bakin M.N. Estimation of energy parameters of roll device with backup regime // Mathematical Methods in Technics and Technologies MMTT-26. Saratov. 2013. P. 41-43 (in Russian).
- Макаров Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение. 1973. 216 с.; Makarov Yu.I. Devices for mixing bulk solids. M.: Mashinostroenie. 1973. 216 p. (in Russian).

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

<b>Суров О.В., Иванова Ю.Б., Мамардашвили Н.Ж.</b> Термодинамика комплексообразования 4-трет-бутилкаликс[4]арена с некоторыми растворителями.....	3
<b>Березина Н.М., Туманова Н.Н., До Нгюк Минь, Базанов М.И., Семейкин А.С., Глазунов А.В.</b> Электрохимическое поведение 5-(пирид-3-ил)-10,15,20-трифенилпорфина и его Со-, (Ру)Со- комплексов.....	7
<b>Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М.</b> Влияние давления на избыточные термодинамические характеристики смеси вода + этилендиамин.....	13
<b>Гагарина Т.Б., Ксандров Н.В., Казанкова Т.Н., Ожогина О.Р., Перетрутов А.А.</b> Зависимость плотности совместных водных растворов аммиака, хлорида аммония, аммиакатов цинка и меди от их состава.....	19
<b>Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В., Мощенская Е.Ю., Кашкаров Б.И.</b> Активность и коэффициенты активности растворяющейся фазы гетерогенного сплава в условиях локальной вольтамперометрии.....	22
<b>Артемкина Ю.М., Загоскин Ю.Д., Кузнецов Н.М., Щербаков В.В.</b> Закономерности в электропроводности водных растворов некоторых неорганических кислот.....	26
<b>Баев А.К.</b> Термическое разложение триметилдия.....	30
<b>Лазарев С.И., Ковалев С.В., Казаков В.Г.</b> Исследования кинетических и структурных характеристик электробаромембранной очистки промывных вод производства 2,2'-добензотиазолилдисульфида.....	34
<b>Гусейнов Р.М., Махмудов Х.М., Раджабов Р.А., Бахмудкадиева З.Н., Зайнутдинова З.А.</b> Кинетика заряжения границы блокированный электрод – твердый электролит в гальванодинамическом и потенциодинамическом режимах. Случай замедленной диффузии и адсорбции – десорбции двух разных сортов частиц.....	41
<b>Голубев А.Е., Нешитова А.Н., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.</b> Реологические свойства растворов пластифицированного диацетата целлюлозы.....	46
<b>Овцын А.А., Артюхов А.И., Смирнов С.А.</b> Кинетические закономерности травления поликарбоната в плазме кислорода и воздуха.....	52
<b>Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Метлин А.А.</b> Термодинамика комплексообразования ионов Ni <sup>2+</sup> с триглицидом в водном растворе.....	57

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,  
теоретические основы)

<b>Филимонов Д.А., Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В.</b> Метод циклической вольтамперометрии для электрохимических исследований графитовых материалов в щелочной среде.....	60
--	----

<b>Пантелеева В.В., Шейн А.Б.</b>	
Анодные процессы на NiSi-электроде в растворах гидроксида натрия .....	64
<b>Меньшиков И.А., Шейн А.Б.</b>	
Защита от коррозии малоуглеродистой стали в кислых средах ингибиторами серии СолИнг .....	70
<b>Азимов Х.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Джайлоев Дж.Х.</b>	
Потенциодинамическое исследование сплава Al+2,18% Fe, модифицированного литием в среде электролита NaCl.....	74
<b>Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М.</b>	
Модификация алюмосиликата H-ZSM-5 и исследование его каталитической активности в процессе трансформации метанола в углеводороды .....	79
<b>Капранова А.Б., Ганин А.В., Лебедев А.Е., Зайцев А.И.</b>	
Метод расчета производительности и мощности валкового аппарата с режимом подпора .....	83

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds)

<b>Surov O.V., Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh.</b> Thermodynamics of 4- <i>tert</i> -butylcalix[4]arene complexation with some solvents .....	3
<b>Berezina N.M., Tumanova N.N., Do Ngoc Minh, Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V.</b> Electrochemical behavior of 5-(pyrid-3-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin and its Co-, (Py)Co-complexes.....	7
<b>Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M.</b> Influence of pressure on excess thermodynamic characteristics of water + ethylenediamine mixture .....	13
<b>Gagarina T.B., Ksandrov N.V., Kazankova T.N., Ozhogina O.R., Peretrutov A.A.</b> Dependence of density of joint aqueous solutions of ammonia, ammonium chloride, amines of zinc and copper on their composition .....	19
<b>Slepushkin V.V., Rublinetskaya Yu.V., Moshchenskaya E.Yu., Kashkarov B.I.</b> Activity and activity coefficients of dissolving phase of heterogeneous alloy under conditions of local voltamperometry .....	22
<b>Artemkina Yu.M., Zagoskin Yu.D., Kuznetsov N.M., Shcherbakov V.V.</b> Regularities in electrical conductivity of aqueous solutions of some inorganic acids .....	26
<b>Baev A.K.</b> Thermal decomposition of trimethylindium.....	30
<b>Lazarev S.I., Kovalev S.V., Kazakov V.G.</b> Studies of kinetics and structural characteristics of electrobaromembrane purification of rinsing waters of production of 2,2'-dibenzothiazoliledisulphide .....	34
<b>Guseynov R.M., Makhmudov Kh.M., Radgabov R.A., Bakhmudkadiyeva Z.N., Zaiynutdinova Z.A.</b> Kinetics of charging interface of blocked electrode-solid electrolyte in galvanodynamic and potentiodynamic modes. Case of delayed diffusion and adsorption-desorption of two particles of different kind.....	41
<b>Golubev A.E., Neshitova A.N., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A.</b> Rheological properties of plasticized diacetyl cellulose solutions .....	46
<b>Ovtsyn A.A., Artyukhov A.I., Smirnov S.A.</b> Kinetic regularities of polycarbonate etching in oxygen and air plasma.....	52
<b>Gorboletova G.G., Bychkova S.A., Metlin A.A.</b> Thermodynamics of complexation of Ni <sup>2+</sup> ions with triglycine in aqueous solution .....	57

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.  
Theoretical fundamentals)

<b>Filimonov D.A., Yudina T.F., Bratkov I.V., Ershova T.V.</b> Method of cyclic voltammetry for electrochemical studies of graphite materials in alkaline medium.....	60
<b>Panteleeva V.V., Shein A.B.</b> Anodic processes on NiSi electrode in sodium hydroxide solutions.....	64

<b>Menshikov I.A., Shein A.B.</b>	
Corrosion protection of low-carbon steel in acidic media by inhibitors of soling series .....	70
<b>Azimov Kh.Kh., Ganiev I.N., Amonov I.T., Jaiyloev J.Kh.</b>	
Potentiodynamic study of alloy Al+2.18% Fe modified with lithium in NaCl electrolyte .....	74
<b>Doluda V.Yu., Sulman M.G., Matveeva V.G., Lakina N.V., Sulman E.M.</b>	
Modification of aluminosilicate H-ZSM-5 and investigation of its catalytic activity in transformation process of methanol to hydrocarbons .....	79
<b>Kapranova A.B., Ganin A.V., Lebedev A.E., Zaitsev A.I.</b>	
Method of calculation of productivity and power of roll device with the regime of backup .....	83

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

**Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом, отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае незначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам, сведения об авторах на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний и служебный адрес с указанием индекса, тел. служ., дом., e-mail) на русском и английском языках.
- Договор о передаче авторских прав на материал статьи.

**Оформление литературных ссылок**

**ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).**

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.  
Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;  
**Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

*При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.*

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

**Авторам необходимо соблюдать следующие правила:**

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт.**

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**