

# СОДЕРЖАНИЕ

## Водородная энергетика

- Макарян И. А., Седов И. В.*  
Каталитические реакторы дегидрирования жидких органических носителей водорода (обзор) ..... 955

## Неорганический синтез и технология неорганических производств

- Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.*  
Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). I. История создания и развития метода молекулярного наслаивания ..... 967
- Лаишков А. Ю., Буланов А. Д., Трошин О. Ю.*  
Тепловая структура волны фильтрационного горения  $\text{CaH}_2$  в потоке смеси  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$  ..... 986
- Хаттаб Ю., Александров С. Е., Федоров В. В., Коваль О. Ю.*  
Влияние температуры осаждения на строение тонких пленок дисульфида молибдена, формируемых химическим осаждением из газовой фазы ..... 993

## Физико-химические исследования систем и процессов

- Семихина Л. П., Штыков С. В., Карелин Е. А.*  
Активационный механизм отмыва водными растворами поверхностно-активных веществ нефтяных пленок на поверхности твердого тела ..... 1002

## Композиционные материалы

- Жинжило В. А., Лебединцева Е. А., Наумкина В. Н., Уфлянд И. Е.*  
Свойства композиционного материала на основе медьсодержащей металлоорганической каркасной структуры и оксида графена ..... 1009
- Воробьева Е. В.*  
Влияние наноразмерных наполнителей  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$  на термоокислительную стойкость ингибированного полиэтилена ..... 1016
- Ильинова К. О., Сафронов А. П., Бекетов И. В.*  
Влияние химического состава эпоксидной смолы и ее наполнения наночастицами железа, алюминия и их оксидов на энтальпию отверждения метафенилендиамином ..... 1023
- Щербаков А. С., Мостовой А. С., Яковлев Н. А., Арзамасцев С. В.*  
Исследование влияния функционализации углеродных нанотрубок на физико-химические и механические свойства модифицированных армированных волокном композитов на основе эпоксидной смолы ..... 1031

## Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

- Шатинова М. И., Авдеев Я. Г., Джафарова У. Ш.*  
Замещенные пропаргиламины — ингибиторы кислотной коррозии сталей для нефтедобычи ..... 1040
- Волков А. И., Ефремова А. О., Толстопятова Е. Г., Кондратьев В. В.*  
Синтез и электрохимические свойства диоксида марганца как катодного материала для водных цинк-ионных аккумуляторов ..... 1050

*Лазарев С. И., Хорохорина И. В., Шестаков К. В., Лазарев Д. С.*

Извлечение цинка, меди, никеля и кобальта из сточных вод гальванических производств методом электронанофильтрации ..... 1059

### **Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе**

*Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Калинин Ю. Г., Казаков Е. Д., Шереметьев К. Ю., Марков М. Б., Перцев Н. В., Крутиков Д. И.*

Некоторые особенности воздействия наносекундного пучка релятивистских электронов на синтактную пену с полимерной основой из бутадиен-нитрильного каучука ..... 1065

### **Специфические технологические процессы**

*Камешков А. В., Гайле А. А., Ахмад М., Воробьева А. Р., Башмаков П. Ю.*

Многоступенчатая экстракционная очистка газойля висбрекинга N,N-диметилформамидом ..... 1079

### **Юбилей**

К 90-летию со дня рождения Станислава Ивановича Кольцова (1931–2003) ..... 1086

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА (обзор)

© И. А. Макарян<sup>1,\*</sup>, И. В. Седов<sup>1,2,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

E-mail: \* irenmak@icp.ac.ru; \*\* isedov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 20 августа 2021 г.

После доработки 26 августа 2021 г.

Принята к публикации 6 сентября 2021 г.

*В обзоре проанализировано состояние исследований в области разработки каталитических реакторов дегидрирования жидких органических носителей водорода. Показано, что достижение высокой скорости и полноты дегидрирования и обеспечение возможности многократного использования носителя возможно при интенсификации теплообменных процессов и снижении температуры дегидрирования, что должно учитываться при выборе конструкции реактора. Рассмотрены примеры использования реакторов со стационарными, суспендированными и монолитными катализаторами, мембранных реакторов, реакторов, действующих в режиме испарения/конденсации реагентов и др., а также универсальных реакторов для гидрирования/дегидрирования жидких органических носителей водорода. Проведен сравнительный анализ преимуществ и недостатков рассмотренных типов реакторных систем.*

Ключевые слова: реактор; каталитическое дегидрирование; хранение водорода; жидкие органические носители водорода

DOI: 10.31857/S0044461821080016

### Введение

Успешное развитие водородной энергетики во многом зависит от разработки эффективных и безопасных технологий хранения и транспортировки больших объемов водорода.\* Методы хранения водорода делятся на физические (сжатый водород, жидкий водород), физико-химические (адсорбционные,

в виде металлогидридов) и химические (в составе соединений с более высокой температурой кипения, например NH<sub>3</sub>, метанол, уксусная кислота, полициклические углеводороды и др.) [1].

Перспективные системы запасаения водорода могут использовать принцип обратимого каталитического гидрирования/дегидрирования ненасыщенных органических соединений — жидких органических носителей водорода. Системы, использующие жидкие органические носители водорода, стали предметом научных исследований начиная с 1980-х годов [2, 3]. Работы в этой области в основном посвящены лабора-

\* Hydrogen scaling up. A sustainable pathway for the global energy transition. Hydrogen Council. November 2017. // URL: <https://hydrogencouncil.com/wpcontent/uploads/2017/11/Hydrogen-scaling-up-Hydrogen-Council.pdf>

торному исследованию эффективности предлагаемых носителей водорода, катализаторов и реакционных аппаратов для проведения гидрирования и дегидрирования, а также оценке технико-экономических показателей систем коммерческой направленности, при этом опытная и демонстрационная отработка технологий хранения водорода с использованием жидких органических носителей водорода реализована лишь несколькими группами исследователей [4–8].

Проведение каталитического дегидрирования жидких органических носителей водорода осложняется, с одной стороны, эндотермичностью этой реакции и необходимостью подвода тепла для ее осуществления, а с другой — необходимостью предотвращения деградации этих носителей при высоких температурах. Оптимальным решением представляется низкотемпературное дегидрирование жидких органических носителей водорода [9], подходы к осуществлению которого могут заключаться: а) в снижении общего давления при дегидрировании (более предпочтительный подход); б) в снижении парциального давления водорода разбавлением инертным газом (основное возникающее затруднение — последующее разделение водорода и инертного газа); в) в удалении дегидрированных жидких органических носителей водорода с использованием реакционной дистилляции.

Для дегидрирования жидких органических носителей водорода могут использоваться традиционные промышленные реакторы, применяемые в крупнотоннажных процессах дегидрирования этилбензола и легких алканов (реакторы со стационарным слоем катализатора, периодического и непрерывного действия и др.); структурированные реакторы (мембранные реакторы, в том числе микроструктурированные, реакторы с монолитными катализаторами сотовой структуры), которые позволяют добиться ряда существенных преимуществ при проведении химических процессов, характеризующихся комплексными проблемами тепло- и массообмена [10], а также реакторы, работающие в режиме испарения/конденсации и ряд других.

Цель обзора — анализ возможностей интенсификации процессов дегидрирования жидких органических носителей водорода с использованием конструктивных особенностей реакторов дегидрирования и сравнение эффективности их работы.

### **Реакторы дегидрирования с неподвижным слоем катализатора**

Конструкции реакторов с неподвижным слоем катализатора широко используются для проведения реакций дегидрирования жидких органических

носителей водорода, в том числе в составе существующих пилотных и демонстрационных установок [11]. В частности, примером эффективной работы реакторов дегидрирования такого типа может служить действующая демонстрационная пилотная установка системы SPERA Hydrogen производительностью 50 м<sup>3</sup> (н. у.) H<sub>2</sub>/ч японской компании Chiyoda Corporation [12, 13]. В реакторе с неподвижным слоем частично сульфидированного катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществляется дегидрирование метилциклогексана при температуре 350–400 °С и давлении <10 МПа. Процесс протекает с конверсией метилциклогексана >95%, селективностью по толуолу >99%, выходами по водороду и толуолу >95%. Демонстрационный проект выполнялся в период 2015–2020 гг. в рамках международного проекта ассоциации Advanced Hydrogen Energy chain Association for technology Development.\* В настоящее время несколько демонстрационных установок SPERA Hydrogen продолжают успешно работать в разных местах дислокации.\*\*

Над улучшением рабочих характеристик традиционных реакторов дегидрирования за счет интенсификации протекающих в них тепло- и массообменных процессов в настоящее время работают группы ученых в ведущих странах мира. Например, в каталитическом реакторе с неподвижным слоем катализатора авторы работы [14] изучали влияние микроволнового нагревания на дегидрирование декалина и тетралина, а полученные результаты сравнивали с результатами дегидрирования в реакторе с электрическим нагревом. Отмечено увеличение конверсии тетралина в системе с микроволновым нагревом реактора, что авторы объясняют возникновением большого градиента температур между поверхностью катализатора и реакционной смесью, что обеспечивает высокую скорость десорбции продуктов и способствует улучшению массопереноса в системе, приводя к увеличению скорости дегидрирования.

В трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора проведена серия экспериментов по изучению дегидрирования метилциклогексана в присутствии образцов коммерческих и синтезированных в лаборатории катализаторов [15, 16], а для нахождения оптимальных условий проведения процесса дегидрирования была разработана специальная

\* The World's First Global Hydrogen Supply Chain Demonstration Project. 25 December 2020 // URL: <https://www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/>

\*\* Japanese consortium reports successful demonstration of hydrogen supply chain system using MCH; semi-commercialization to begin. 03 February 2021 // URL: <https://www.greencarcongress.com/2021/02/20210203-mch.html>

математическая модель [17]. Авторами был также предложен прототип новой трубчатой реакторной системы с неподвижным слоем катализатора, предназначенной для использования в составе технологии запасаения водорода на борту транспортных средств [18]. Отличительной особенностью предложенной реакторной конструкции является использование дополнительных ребер в геометрии трубок, что способствует более длительному сохранению активности катализатора. Температура поступающего в такой реактор газа поддерживается на уровне 600°C, температура слоя катализатора не должна превышать 450°C, а конверсия процесса составляет не менее 90%.

Математическая модель, разработанная другими авторами с использованием Aspen HYSYS v. 9.0 [19], позволила детально изучить влияние условий проведения дегидрирования метилциклогексана в реакторе с неподвижным слоем катализатора на эффективность и селективность процесса. Модельные эксперименты проводили в присутствии шести различных катализаторов в интервале температур 300–450°C и давлений 0.1–0.3 МПа. Были определены оптимальные условия проведения гидрирования (температура 360°C, давление 0.18 МПа, отношение водород/метилциклогексан = 0.5) и выбран оптимальный катализатор (1 Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Основным побочным продуктом процесса при высоком давлении и низкой температуре в использованном реакторе был циклогексан, тогда как при низком давлении и высокой температуре это был бензол.

Отличительной чертой систем хранения водорода, включающих жидкие органические носители, является возможность контроля динамики процесса выделения водорода за счет изменения давления в реакторе дегидрирования. Изменение температуры в трубчатом реакторе, напротив, медленно влияет на этот параметр, что было установлено при изучении динамики выделения водорода из пергидродибензилтолуола в традиционном трубчатом реакторе [20]. Известно, что эндотермическая реакция дегидрирования протекает при температурах выше 250°C. Так как реактор дегидрирования обладает большой тепловой инерцией, то процедура вывода холодного реактора на рабочий режим может занимать несколько часов. Однако эту процедуру можно регулировать за счет изменения температуры и скорости подачи потоков. Так, авторы указанной работы установили, что можно почти мгновенно повысить мощность процесса от 2.32 до 2.70 кВт за счет изменения давления в модуле очистки объемом 19 дм<sup>3</sup> от 0.15 до 0.11 МПа за счет регулировки скорости подачи жидкого органического носителя в реактор дегидрирования.

Кинетика дегидрирования N-этилкарбазола исследована в трубчатом реакторе, смонтированном в различных положениях (вертикальном и горизонтальном) и имеющем соответственно разнонаправленную подачу реакционных потоков [21]. Методами математического моделирования показано, что вертикальная ориентация реактора способствует противотоку жидкого органического носителя и выделяемого водорода, поэтому катализатор работает более эффективно и стабильно, а теплопередача осуществляется значительно лучше, чем при горизонтальном расположении реактора. Разработанная модель позволила рассчитать равновесную степень дегидрирования N-этилкарбазола в зависимости от давления и температуры в реакторе.

С целью оптимизации каталитического дегидрирования носителей водорода изучено влияние массопереноса (диффузии в порах нанесенных катализаторов) на основные параметры процесса [22]. Все эксперименты с дегидрированием пергидро-N-этилкарбазола осуществлялись в непрерывном режиме в вертикальном трубчатом реакторе длиной 7 см и внутренним диаметром 0.8 см. Диффузия в порах изучалась у структурированных катализаторов Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> типа ядро-оболочка, которые были получены нанесением слоя платины на активную пористую оболочку  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определенной толщины, в свою очередь нанесенную на инертную непористую основу из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом толщина активных слоев была различной и находилась в интервале 24–88 мм. Обнаружено, что даже при очень тонких (24 мм) каталитических слоях кинетический режим реакции ограничивается температурой 235°C и не зависит от геометрических характеристик реактора.

### Реакторы с суспендированным катализатором

Суспензионные каталитические реакторы с перемешиванием реакционной среды очень распространены и весьма эффективны при реализации процессов гидрирования [23, 24]. Однако анализ литературных данных свидетельствует о том, что их применение в масштабных промышленных процессах дегидрирования органических соединений пока ограничено.

Жидкофазное каталитическое дегидрирование в суспензионных реакторах в промышленных масштабах было реализовано при дегидрировании вторичных спиртов (изопропанола и 2-бутанола) в соответствующие кетоны Французским институтом нефти (IFP) [25]. В процессе IFP каталитическое дегидрирование протекает в жидкой фазе при температуре 150°C и атмосферном давлении в присутствии никеля

Реня в качестве катализатора, который суспендирован в высококипящем растворителе с помощью механической мешалки или термосифона. Подвод тепла, требуемого для компенсации эндотермического эффекта дегидрирования, обеспечивался внешним обогревом реактора и подогревом реагентов.

Возможность проведения жидкофазного дегидрирования метанола, являющегося потенциальным жидким органическим носителем водорода, в присутствии меди Реня в суспензии 1,2,3,3-тетрагидрохинолина при давлениях до 2.75 МПа и температурах 300–355°C исследована в работе [26]. Основным продуктом был метилформиат, предположительно образованный за счет димеризации формальдегида. При температурах дегидрирования выше 325°C наблюдалась дезактивация катализатора.

Сообщается о проведении сравнительного дегидрирования муравьиной кислоты (предлагаемой в качестве жидкого органического носителя водорода) с получением молекулярного водорода в присутствии катализаторов на основе углеродных материалов, допированных кобальтом и азотом Co@NC [27]. Дегидрирование муравьиной кислоты было протестировано как в жидкофазных, так и в газофазных условиях и показано, что активность катализатора в газовой фазе существенно выше, чем в жидкой, что связано с эффектами сольватирования.

### Мембранные реакторы дегидрирования

Мембранные каталитические реакционные системы, в том числе микроструктурированные, в которых используются монолитные (металлические) и пористые неорганические (керамика, углерод, стекло) мембраны, обеспечивают ряд важных преимуществ при проведении процессов дегидрирования. Водородселективные мембраны позволяют получать водород высокой чистоты, устраняя необходимость в дополнительных стадиях его очистки, в том числе очистки от примесей, образующихся в результате деградации носителя водорода в рабочих циклах.

Дегидрирование метилциклогексана в мембранных каталитических реакторах изучено в работе [28]. Были смоделированы условия радиального и осевого распределения скоростей реакционных потоков, температуры реакции и концентрации реагентов и катализатора. На созданных моделях исследовано влияние пористости каталитического слоя на выход водорода, а также учитывалось влияние конструктивных особенностей реактора дегидрирования, скорости подачи метилциклогексана, массы катализатора и давления на проницаемость водородселективной

мембраны. Теоретическая оптимизация процесса дегидрирования показала возможность увеличения скорости выделения водорода в мембранном реакторе в 5 раз по сравнению с традиционным реактором дегидрирования такого же объема.

Для описания поршневого режима движения потоков в изотермических условиях дегидрирования циклогексана в палладиевом мембранном реакторе разработана математическая модель, учитывающая концентрацию, температуру и распределение скоростей тепломассообменных потоков и гидравлические сопротивления [29]. Модель позволила изучить дегидрирование циклогексана в реакторах с различным количеством трубчатых мембранных элементов и выяснить, что высокие градиенты температур и концентраций формируются в мембранном реакторе как в радиальных, так и в аксиальных направлениях, при этом модельные расчеты реакции дегидрирования циклогексана находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Монолитные мембраны на основе палладия и его сплавов обладают высокими селективностью по водороду, термической стабильностью и механической прочностью. Для снижения толщины водородселективного слоя каталитических мембран из дорогостоящего металла применяют подложки на основе других газопроницаемых материалов (керамика, металлические сетки), а использование создаваемого методом химического осаждения промежуточного слоя на основе оксидов металлов (CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> или SiO<sub>2</sub>) позволяет избегать внутридиффузионных сопротивлений. Важно, чтобы материал формируемого слоя термически совмещался с каждым из компонентов мембраны (подложка, перегородка, селективный слой). Литературные данные по изготовлению палладиевых мембран (в основном за счет формирования каталитических слоев методом химического осаждения) анализируются в обзоре [30]. Авторы рассматривают создание и применение бинарных палладиевых сплавов для производства высокочистого водорода, характеристики коммерчески доступных и модифицированных носителей, обсуждают различные способы приготовления палладиевых сплавов и перспективы развития работ в этом направлении.

Особенности процесса дегидрирования метилциклогексана в реакторе с кварцевой мембраной изучали в работе [31] с помощью построения математической модели на основе COMSOL Multiphysics Software. Авторами было показано, что:

— увеличение температуры в кварцевом реакторе от 200 до 280°C приводит к значительному повышению конверсии метилциклогексана от 27 до 99%, од-

нако не влияет на выход водорода, который остается стабильным (96%);

— увеличение давления от 0.1 до 0.25 МПа незначительно снижает конверсию метилциклогексана с 51 до 45%, однако повышает выход водорода с 95 до 98%;

— увеличение скорости подачи реагентов с  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  с $^{-1}$  вызывает снижение как конверсии метилциклогексана с 53 до 39%, так и выхода водорода с 97 до 86%, что объясняется уменьшением времени контакта между катализатором и реагентами.

Для мембранного каталитического реактора дегидрирования были предложены бимодальные мембраны (катализатор/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), состоящие из микропористого слоя  $\text{SiO}_2$ , промежуточных слоев и бимодальной каталитической подложки (рис. 1). Импрегнация  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в пористую подложку  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводила к формированию бимодальной пористой структуры, содержащей макро- и мезопоры. При этом мезопористый носитель  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  способствовал равномерному распределению катализатора благодаря значительному увеличению площади поверхности, что приводило к существенному повышению активности и стабильности катализатора. Теоретические расчеты и экспериментальные данные по указанным реакторам на примере дегидрирования аммиака, циклогексана и метилциклогексана приводятся в работе [32].

Мембранные реакторы дегидрирования жидких органических носителей водорода способны обеспечить высокий выход сверхчистого водорода и компактный дизайн реактора, что свидетельствует об экономической целесообразности их коммерческого применения. В частности, сравнение технико-экономической эффективности проведения дегидрирования метилциклогексана в мембранном реакторе и в реакторе с неподвижным слоем катализатора осуществили с помощью математической модели процесса в среде Aspen Plus [33]. Анализ стоимости выделения водорода при мощностях модельного производства 30, 100, 300, и 700 м $^3$   $\cdot$  ч $^{-1}$  в двух указанных типах реакторов показал, что во всех рассчитанных вариантах мощностей преобладала технико-экономическая эф-

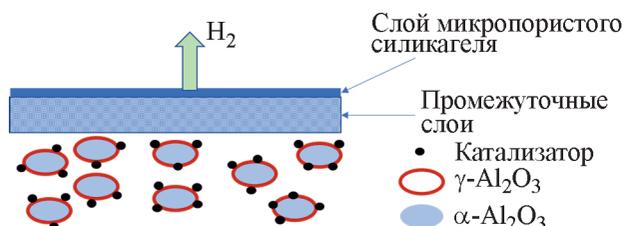


Рис. 1. Принцип действия бимодальных мембран в каталитическом реакторе дегидрирования.

фективность мембранного реактора дегидрирования. Увеличение значений температуры и водородпроницаемости мембраны приводило к снижению стоимости производства (к примеру, на 76.7% при увеличении температуры с 210 до 270 $^{\circ}$ С). Одновременно с этим осуществлялся сравнительный анализ эмиссии  $\text{CO}_2$  в реакторе с неподвижным слоем катализатора и в мембранном реакторе. В реакторе с неподвижным слоем общая эмиссия  $\text{CO}_2$  составила 3.866 кг  $\text{CO}_2$  на 1 кг  $\text{H}_2$ , тогда как в мембранном реакторе она оказалась существенно меньше и составила 3.022 кг  $\text{CO}_2$  на 1 кг  $\text{H}_2$ . Кроме того, пониженное ресурсо- и энергопотребление и высокая чистота выделяемого водорода обеспечивали снижение экологической нагрузки, связанной с проведением дегидрирования в мембранном реакторе.

Получены интересные результаты при исследовании микроструктурированной мембранной системы, состоящей из радиально-проточного реактора дегидрирования и секции мембранного разделения, включающей мембраны PdAg толщиной 5 мкм [34]. Микроструктурированная система состояла из нескольких круговых секторов, разделенных ребрами и распределенными по углам шестиугольника стержнями, зазоры между которыми были заполнены катализатором. Жидкий органический носитель водорода поступает в центр и течет радиально наружу, где смесь продуктов собирается в кольцевом канале под металлическим фильтром, прежде чем покинуть реактор. Установлено, что после 8 ч работы мембрана может потерять до 30% производительности за счет отравления побочными продуктами реакции дегидрирования, однако эффективность ее работы можно почти полностью восстановить обработкой чистым водородом.

Предложена концепция многоступенчатого каталитического дегидрирования с использованием микроструктурированных проточных реакторов с промежуточным выделением водорода через PdAg-мембраны, позволяющая выделять чистый водород из пергидродибензилтолуола, при этом практически весь полученный водород удаляется из системы после каждой реакторной ступени (рис. 2) [35]. Результаты моделирования этой системы показали, что предложенный многоступенчатый подход может увеличить эффективность и селективность процесса дегидрирования.

Также разработан микроструктурированный мембранный реактор для дегидрирования жидких органических носителей водорода, снабженный пакетами пластин с интегрированными в них палладиевыми мембранами, полученными по методике суспензи-

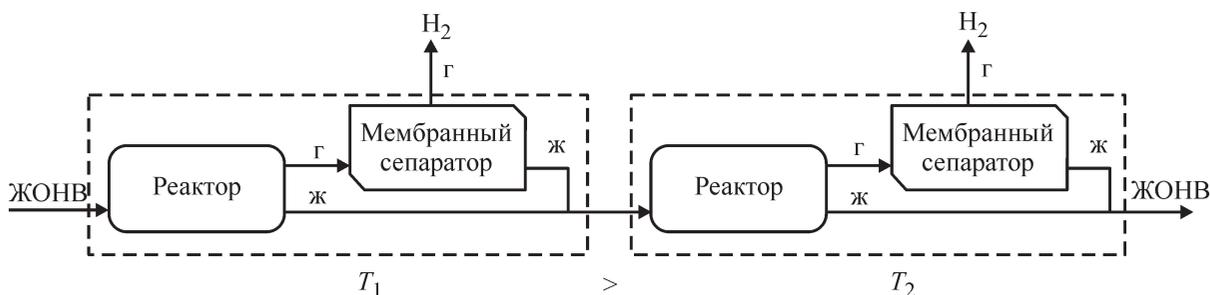


Рис. 2. Концепция многоступенчатого проточного реактора дегидрирования с промежуточным отделением водорода через мембранный сепаратор для систем жидких органических носителей водорода (по данным [35]).

онного плазменного напыления [36]. Основные преимущества формируемых таким способом сверхкомпактных микроструктурированных реакторов заключаются в очень большой площади поверхности мембраны на единицу объема катализатора (около  $103\text{--}106\text{ м}^{-1}$ ), малом сопротивлении массопереносу со стороны мембраны, компактности, малом весе и модульном исполнении.

#### Реакторы дегидрирования с монолитными катализаторами

Примером структурированных реакторных систем, позволяющих интенсифицировать процесс дегидрирования, являются реакторы со структурированными монолитными катализаторами, которые представляют собой системы блоков с большим числом параллельных каналов [37]. В объеме монолитного блока частицы катализатора распределены в структурированной насадке (пены, волокна, сотовая структура, текстильные ткани и др.).

Реализующиеся в реакторах с монолитными катализаторами диффузионные и гидродинамические режимы описаны, в частности, в обзоре [38]. Хаотические движения реакционной среды в реакторах с монолитным катализатором сведены к минимуму, течение среды ламинарное и может происходить в двух основных режимах: пленочном режиме и более распространенном режиме Тейлора. Пленочный режим наблюдается при относительно высоких скоростях газовых потоков, а гладкие стенки каналов позволяют жидкости двигаться с минимальным гидродинамическим взаимодействием с газовой фазой. Режим Тейлора обычно характеризуется столкновениями разных гидравлических течений; здесь наблюдаются высокие скорости массопереноса, что способствует хорошему радиальному и лимитированному осевому перемешиванию.

Тонкие стенки монолитных реакторов и большая геометрическая поверхность способствуют эффек-

тивному тепло- и массопереносу и быстрому отклику на изменения рабочих условий процесса, а высокая пористость некоторых монолитных структур обеспечивает низкое падение давления по всему реактору, что особо важно для реакций, сопровождающихся увеличением объема, таких как дегидрирование [39, 40]. С инженерной точки зрения монолитные реакторы эффективны в широком диапазоне производительностей, включая малые, что обеспечивает легкость масштабирования проводимых в них процессов; у них высокий уровень безопасности и они легко комбинируются со стандартным разделительным и нагревательным оборудованием [41].

Для производства структурированных металлических реакторов дегидрирования жидких органических носителей водорода, работающих с монолитными катализаторами, хорошо подходят аддитивные технологии с селективным плавлением электронным лучом. В этом случае стенки реактора и его внутренняя 3D-структура (монолит, пена или соты) формируются одновременно, при этом толщина образуемых каталитически активных монолитных слоев составляет от нескольких до 500 мкм. Такая технология была использована при создании металлического 3D-структурированного монолитного трубчатого реактора дегидрирования пергидро-N-этилкарбазола, футерованного катализатором Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и протестированного как в виде одиночной трубы, так и в виде специальной секции выделения водорода, состоящей из набора десяти параллельно смонтированных реакторов [42]. Мощность выделения водорода в этой секции составила 1.75 кВт ( $1.12\text{ г}_{\text{H}_2}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{г}_{\text{Pt}}^{-1}$ ).

#### Реакторы дегидрирования, функционирующие в режиме испарения/конденсации реагентов

Выделение водорода в условиях испарения/конденсации при дегидрировании жидких циклоалканов (циклогексан, метилциклогексан, декалин) на катали-

заторах, нанесенных на активированный уголь ( $C_{\text{акт}}$ ), изучалось в работе [43]. Поверхность катализатора нагревали до температуры (195–400°C) выше точек кипения реагентов (80–197°C), которые испарялись в начале реакции, а затем охлаждались в дефлегматоре и возвращались на поверхность катализатора в виде капель, т. е. во время проведения реакции поверхность катализатора периодически смачивалась реагентами, и такое динамическое фазовое изменение благоприятствовало интенсификации дегидрирования органических носителей водорода (рис. 3).

Опыты показали, что в этих условиях скорость образования водорода в сильной степени зависит от соотношения реагент/катализатор, температуры и природы катализатора. Максимальная константа скорости образования водорода  $k = 8.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  мин $^{-1}$  наблюдалась при дегидрировании циклогексана на катализаторе Pt/ $C_{\text{акт}}$  при 623 К и соотношении 3.3 мл реагента на 1 г катализатора. Добавки второго металла (Mo, W, Re, Rh, Ir и Pd) к катализаторам Pt/ $C_{\text{акт}}$  увеличивали скорость дегидрирования благодаря промотированию разрыва связи C—H и (или) десорбции ароматических продуктов.

Каталитическое дегидрирование декалина в тонкой пленке на поверхности нанесенных платиновых катализаторов при относительно низких температурах (200°C) в условиях испарение/конденсация исследу-

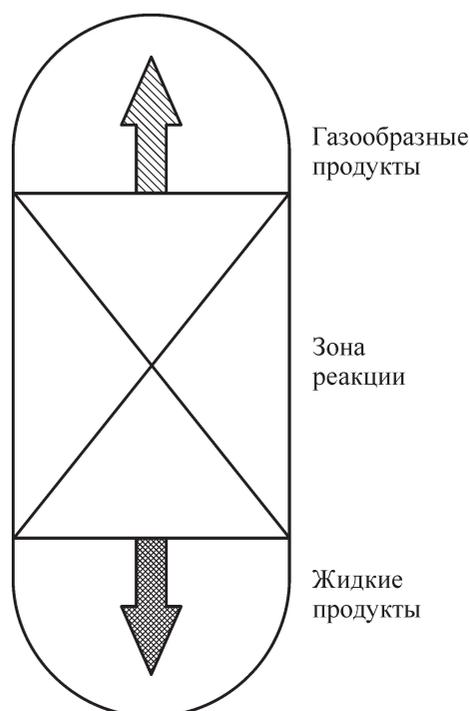


Рис. 3. Реактор дегидрирования, функционирующий в режиме испарения/конденсации реагентов.

довалось в работе [44]. Были отмечены высокие значения скорости выделения водорода и показано, что каталитическая конверсия декалина в таких условиях может легко преодолевать ограничения, связанные с равновесиями массопереноса.

Изучено дегидрирование системы жидких органических носителей водорода на основе пергидробензилтолуола при умеренных температурах (до 200°C) благодаря проведению процесса в дистилляционной реакционной колонне с неподвижным слоем катализатора при небольших давлениях [45]. Низкие температуры дегидрирования позволили использовать низкопотенциальное тепло смежных процессов, что повысило эффективность системы в целом.

Физическим аналогом режима испарения/конденсации является использование импульсного распыления реагентов на поверхность катализатора. Примером может служить изучение дегидрирования циклических углеводородов (циклогексана, метилциклогексана, тетралина и декалина) в реакторной системе с импульсным распылением жидких органических носителей водорода на поверхность нанесенных на ткань из активированного углеродного волокна платиновых Pt и металлоплатиновых Pt–Me (Me = Re, Rh, Pd) катализаторов в работе [46]. Скорости выделения водорода в реакторе с импульсным распылением оказались выше, чем в традиционном реакторе дегидрирования периодического действия или в проточном реакторе, и достигали 3800 ммоль  $\cdot$  г $_{\text{Pt}}^{-1}$   $\cdot$  мин $^{-1}$  при дегидрировании циклогексана на платиновом катализаторе при 375°C.

Оптимизация реактора гидрирования с импульсным распылением в работе [47] на основе результатов математического моделирования процесса и анализ чувствительности математической модели позволили определить оптимальные значения расстояния распылитель–катализатор (5 см) и температуры газа (50°C).

Модель каталитического реактора дегидрирования с импульсным распылением органических носителей водорода приводится на рис. 4.

В реакторе с импульсным распылением [48] изучено дегидрирование циклогексана в бензол в присутствии серебряных катализаторов, нанесенных на активированную ткань из углеродного волокна. Максимальная скорость выделения водорода с использованием монометаллических катализаторов составила 6.9 ммоль  $\cdot$  г $_{\text{мет}}^{-1}$   $\cdot$  мин $^{-1}$  при содержании Ag 10 мас%. Увеличение скорости выделения водорода наблюдалось при добавлении небольших количеств благородных металлов (1% Pt, Pd и Rh) к базовым катализаторам на основе Ag. Синергический эффект в присутствии добавок Pt позволил увеличить коли-

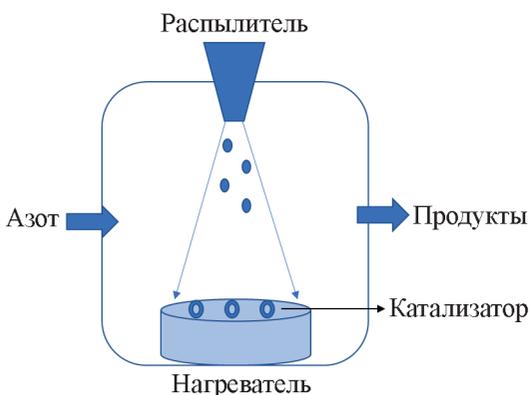


Рис. 4. Модель каталитического реактора дегидрирования с импульсным распылением реагента.

чество водорода, выделяющееся за 120 мин, в 2 раза по сравнению с монометаллическим катализатором 10% Ag.

#### Универсальный реактор гидрирования/дегидрирования жидких органических носителей водорода

Для снижения объемов и массогабаритных характеристик оборудования, необходимого для запасаения водорода и его последующего выделения, удобно использовать универсальные реакторы, в которых можно осуществлять реакции как гидрирования, так и дегидрирования жидких органических носителей водорода. Разработка таких реакторов подразумевает и разработку катализаторов, проявляющих высокую активность в процессах гидрирования и дегидрирования. Так, в работе [49] продемонстрирована возможность проведения реакций гидрирования и дегидрирования носителя водорода в одном реакторе (автоклав периодического действия) с использованием катализатора 0.3% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В таком универсальном реакторе с универсальным катализатором в температурном интервале 290–310°C было реализовано гидрирование дибензилтолуола и дегидрирование соответствующего пергидродибензилтолуола при различном давлении в системе. Показана [50] возможность осуществления до 13 последовательных циклов гидрирования/дегидрирования суммарной продолжительностью 405 ч.

Установлено [51], что в одном реакторе возможно проведение циклического гидрирования и дегидрирования органических носителей водорода на основе пергидродибензилтолуола в присутствии катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При изменении давления от 3 МПа при 301°C до 0.1 МПа при 291°C степень дегидрирования

носителя водорода изменялась в интервале 95–30%. В таком режиме работы тепло реакции гидрирования можно использовать на последующей ступени выделения водорода, что позволяет в целом повысить эффективность технологии.

#### Реакторные схемы дегидрирования нескольких жидких органических соединений с общим контуром теплоносителя

Для интенсификации дегидрирования органических носителей водорода не только экспериментируют с конструкционными особенностями реакторов дегидрирования, но и делают попытки совершенствования технологических схем, в которые они включены. Так, например, группой ученых предложена концепция проведения процесса дегидрирования нескольких органических соединений в индивидуальных реакторах с общим контуром теплоносителя, в котором температура последовательно снижается [52–54]. В этом случае используется та же схема, что и в базовом процессе дегидрирования, с той лишь разницей, что здесь объединяются как минимум два, а теоретически и большее количество циклов дегидрирования органических носителей водорода различного состава. Суть концепции температурного каскада реакторов состоит в том, что внешний источник тепла сначала обеспечивает подвод энергии для дегидрирования более высококипящего соединения (например, пергидродибензилтолуола), после чего он все еще имеет достаточно высокую температуру, чтобы обеспечить энергией реакцию дегидрирования низкокипящего соединения (циклогексана) [52]. Созданная в программной среде Aspen Plus математическая модель температурно-каскадной схемы дегидрирования позволила установить, что такой дизайн процесса позволяет увеличить на 18.7% выход выделяемого водорода и может помочь в создании экономически эффективной технологии хранения и транспортировки водорода. В качестве веществ-носителей водорода в работе [53] авторы использовали четыре соединения: аммиак, эвтектическую смесь бифенил-дифенилметана, N-фенилкарбазол и N-этилкарбазол, которые методом математического моделирования (Aspen Plus) рассчитывались в условиях отдельных и интегрированных систем. Сравнение полученных результатов показало, что проведение температурно-каскадного дегидрирования в интегрированной системе повышает выход энергии на единицу массы (кВт·кг<sup>-1</sup> жидкого органического носителя водорода) в 1.3–2 раза по сравнению с неинтегрированной системой.

### Проблемы эксплуатации реакторов дегидрирования

Эксплуатация реакторов дегидрирования органических носителей водорода на практике может сопровождаться рядом технических особенностей, связанных с использованием высоких температур и давлений; разложением участвующих в реакции углеводородов; возможным охрупчиванием в присутствии водорода материалов реакторов; дезактивацией, спеканием и закоксовыванием катализаторов; закупоркой труб частицами катализатора, приводящей к необходимости плановой остановки реактора на регенерацию катализатора; срочной внештатной остановкой реактора и пр. Варианты причин возникновения аварий и их последствий при эксплуатации технологий хранения водорода анализируются в работе [55], где приводятся результаты количественных расчетов надежности хранения энергии в таких системах, предлагаются способы устранения аварийных ситуаций и стратегия обеспечения надежности реакторов дегидрирования. Согласно полученным модельным результатам, среднее время бесперебойной работы оборудования может составлять от 4000 до 60 000 ч, основным ограничением которого является дезактивация катализатора. Длительный контакт катализатора с дегидрированным дибензилтолуолом при высоких температурах, особенно в отсутствие водорода, приводит к потере активности катализатора, что становится особенно заметно на стадиях пуска и остановки процесса. В промышленном реакторе дегидрирования любого типа, работающем в жестких условиях (450–550°C, 0.5–5 МПа), производится обязательная замена катализатора, потерявшего до 60% активности, при этом средний срок эксплуатации катализатора составляет 4000 ч.

### Заключение

Особенность процессов дегидрирования жидких органических носителей водорода заключается в том, что целевым продуктом реакции является газообразный водород. Главные трудности при практической реализации стадии дегидрирования обусловлены большими объемами генерируемого водорода и необходимостью обеспечения эффективного подвода тепла, необходимого для компенсации эндотермического эффекта, что требует применения оригинальных конструкторских решений при проектировании реакторов для осуществления этого процесса.

Конструкции традиционных реакторов дегидрирования с неподвижным слоем катализатора широко используются для проведения реакций дегидрирования органических соединений, в том числе в составе существующих пилотных и демонстрационных установок. Совершенствование конструкции реакторов дегидрирования органических соединений для получения водорода и доработка применяемых в них катализаторов делают возможным проведение более эффективного дегидрирования как с технологической, так и с экономической точки зрения.

Например, использование реакторов с монолитными катализаторами позволяет добиться улучшения теплообмена; снижает потери катализатора и препятствия для массообменных процессов; способствует повышению безопасности при работе в теплонапряженных условиях и увеличивает срок службы катализатора. Применение водородпроницаемых мембран в конструкции реактора позволяет повышать эффективность дегидрирования в мембранных каталитических реакторах и одновременно получать водород более высокой чистоты. Микроструктурированные мембранные реакторы, кроме того, обладают высокой компактностью, малым весом и удобным модульным исполнением. Коммерческая целесообразность их применения для проведения реакций дегидрирования в системах хранения водорода определяется также и преимуществами востребованного маломасштабного исполнения, когда водород должен получаться непосредственно в пункте использования при относительно низком давлении (<3 МПа) и умеренной чистоте (максимально 99.5%).

Преимущества проведения дегидрирования жидких циклоалканов в режиме испарения/конденсации заключаются в следующем: снижение ограничений диффузии реагентов к каталитическим центрам; высокая скорость выделения водорода по сравнению с традиционными реакторами; возможность работы катализатора при высокой температуре без потери активности; быстрое удаление водорода и продуктов дегидрирования из реакционной системы.

Большим коммерческим потенциалом обладают также универсальные реакторы гидрирования/дегидрирования органических носителей водорода. Их использование может обеспечить снижение капитальных затрат на создание крупномасштабных систем хранения за счет уменьшения числа единиц оборудования и экономии драгметалла в составе единого катализатора, а также позволяет уменьшить эксплуатационные затраты по обслуживанию промышленной установки за счет снижения теплопотерь.

### Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119022690098-3.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Макарян Ирэн Арменовна, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0566-022X>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

### Список литературы

- [1] Макарян И. А., Седов И. В., Максимов А. Л. Хранение водорода с использованием жидких органических носителей // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 12. С. 1716–1733. <https://doi.org/10.31857/S0044461820120038> [Makaryan I. A., Sedov I. V., Maksimov, A. L. Hydrogen storage using liquid organic carriers // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 12. P. 1815–1830. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120034>].
- [2] Meille V., Pitault I. Liquid organic hydrogen carriers or organic liquid hydrides: 40 years of history // Reactions. 2021. V. 2. P. 94–101. <https://doi.org/10.3390/reactions2020008>
- [3] Rao P. C., Yoon M. Potential liquid-organic hydrogen carrier (LOHC) systems: A review on recent progress // Energies. 2020. V. 13. ID 6040. <https://doi.org/10.3390/en13226040>
- [4] Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): Toward a hydrogen-free hydrogen economy // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 74–85. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00474>
- [5] Gianotti E., Taillades-Jacquín M., Rozière J., Jones D. J. High-purity hydrogen generation via dehydrogenation of organic carriers: A review on the catalytic process // ACS Catal. 2018. V. 8. N 5. P. 4660–4680. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04278>
- [6] Sekine Y., Higo T. Recent trends on the dehydrogenation catalysis of liquid organic hydrogen carrier (LOHC): A review // Top Catal. 2021. V. 64. P. 470–480. <https://doi.org/10.1007/s11244-021-01452-x>
- [7] Hurskainen M., Ihonen J. Techno-economic feasibility of road transport of hydrogen using liquid organic hydrogen carriers // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 32098–32112. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.186>
- [8] Niermann M., Beckendorff A., Kaltschmitt M., Bonhoff K. Liquid organic hydrogen carrier (LOHC) — assessment based on chemical and economic properties // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. N 13. P. 6631–6654. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.199>
- [9] Müller K., Skeledzic T., Wasserscheid P. Strategies for low-temperature liquid organic hydrogen carrier dehydrogenation // Energy Fuels. 2021. V. 35. P. 10929–10936. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01170>
- [10] Cybulski A., Moulijn J. A. Structured catalysts and reactors / Ed. A. Cybulski, J. A. Moulijn. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group LLC, 2006. 805 p. <https://doi.org/10.1201/9781420028003>
- [11] Modisha P. M., Ouma C. N. M., Garidzirai R., Wasserscheid P., Bessarabov D. The prospect of hydrogen storage using liquid organic hydrogen carriers // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 2778–2796. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00296>
- [12] Okada Y., Imagawa K., Yasui M. Development of novel dehydrogenation catalyst for hydrogen carrier system // Fuel Cell Technol. 2014. V. 14. P. 36–40.
- [13] Saito Y., Okada Y. Topic: Organic hydride for hydrogen energy carrier / Energy Technology Roadmaps of Japan / Eds Y. Kato, M. Koyama, Y. Fukushima, T. Nakagaki. Tokyo: Springer, 2016. 573 p. [https://doi.org/10.1007/978-4-431-55951-1\\_34](https://doi.org/10.1007/978-4-431-55951-1_34)
- [14] Suttisawat Y., Sakai H., Abe M., Rangsunvigit P., Horikoshi S. Microwave effect in the dehydrogenation of tetralin and decalin with a fixed-bed reactor // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 3242–3250. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.111>
- [15] Usman M. R. Methylcyclohexane dehydrogenation over commercial 0.3 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // Proc. Pak. Acad. Sci. 2011. V. 48. P. 13–17.
- [16] Usman M. R. The catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane over monometallic catalysts for on-board hydrogen storage, production, and utilization // Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2011. V. 33. P. 2231–2238. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.565307>
- [17] Usman M. R., Alotaibi F. M., Aslam R. Dehydrogenation-hydrogenation of methylcyclohexane-toluene system on 1.0 wt% Pt/zeolite beta catalyst // Prog. React. Kinet. Mech. 2015. V. 40. P. 353–366. <https://doi.org/10.3184/146867815X14413752286029>
- [18] Usman M. R., Cresswell D. L. Prototype reactor simulation for on-board use of hydrogen in a hybrid MTH (methylcyclohexane–toluene–hydrogen)–gasoline system and a simplified dynamic modeling for the startup // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 104. P. 125–138. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.026>
- [19] Hamayun M. H., Maafa I. M., Hussain M., Aslam R. Simulation study to investigate the effects of

- operational conditions on methylcyclohexane dehydrogenation for hydrogen production // *Energies*. 2020. V. 13 (1). ID 206.  
<https://doi.org/10.3390/en13010206>
- [20] *Fikrt A., Brehmer R., Milella V.-O., Müller K., Bösmann A., Preuster P., Alt N., Schlücker E., Wasserscheid P., Arlt W.* Dynamic power supply by hydrogen bound to a liquid organic hydrogen carrier // *Appl. Energy*. 2017. V. 194. P. 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.02.070>
- [21] *Heublein N., Stelzner M., Sattelmayer T.* Hydrogen storage using liquid organic carriers: Equilibrium simulation and dehydrogenation reactor design // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45 (46). P. 24902–24916.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.274>
- [22] *Peters W., Seidel A., Herzog S., Bösmann A., Schwieger W., Wasserscheid P.* Macrokinetic effects in perhydro-N-ethylcarbazole dehydrogenation and H<sub>2</sub> productivity optimization by using egg-shell catalysts // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 3013–3021.  
<https://doi.org/10.1039/c5ee02024g>
- [23] *Maximov A. L., Sizova I. A., Khadzhiev S. N.* Catalysis in a dispersion medium for the hydrogenation of aromatics and hydrodearomatization in oil refining // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. N 8. P. 1145–155.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2016-1202>
- [24] *Savchenko V. I., Dorokhov V. G., Makaryan I. A., Sedov I. V., Arutyunov V. S.* Experimental improvement of the filterless hydroprocess technology using slurry reactor system with inertial separation // *Separation Purification Technol.* 2017. V. 186. P. 342–351.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.040>
- [25] *Chauvel A., Lefebvre Q.* Foreword by leprince p. Petrochemical processes. Technical and economic characteristics. Editions Technip 27 RUE Qinox 75737 Paris Cedex 15. 1989. 396 p.
- [26] *Shreiber E. H., Rhodes M. D., Roberts G. W.* Methanol dehydrogenation with Raney copper in a slurry reactor // *Appl. Catal. B: Environmental*. 1999. V. 23. P. 9–24.
- [27] *Chernov A. N., Astrakova T. V., Sobolev V. I., Koltunov K. Yu.* Liquid versus gas phase dehydrogenation of formic acid over Co@N-doped carbon materials. The role of single atomic sites // *Mol. Catal.* 2021. V. 504. ID 111457.  
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111457>
- [28] *Chen Y.-R., Tsuru T., Kang D.-Y.* Simulation and design of catalytic membrane reactor for hydrogen production via methylcyclohexane dehydrogenation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. N 42. P. 26296–26307.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.174>
- [29] *Itoh N., Mimura K.* Computational fluid dynamics (CFD) analysis of membrane reactors: Simulation of single- and multi-tube palladium membrane reactors for hydrogen recovery from cyclohexane // *Handbook of membrane reactors. Fundamental materials science, design and optimisation*. V. 1 in Woodhead publishing series in energy. 2013. P. 464–495.  
<https://doi.org/10.1533/9780857097330.3.464>
- [30] *Alique D., Martinez-Diaz D., Sanz R., Calles J. A.* Review of supported Pd-based membranes preparation by electroless plating for ultra-pure hydrogen production // *Membranes*. 2018. V. 8 (1). ID 5.  
<https://doi.org/10.3390/membranes8010005>
- [31] *Ghasemzadeha K., Ghahremania M., Amirib T. Y., Basilec A., Iulianellie A.* Hydrogen production by silica membrane reactor during dehydrogenation of methylcyclohexane: CFD analysis (Article in Press) // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. N 37. P. 19768–19777. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.046>
- [32] *Meng L., Tsuru T.* Hydrogen production from energy carriers by silica-based catalytic membrane reactors // *Catal. Today*. 2016. V. 268. P. 3–11.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.006>
- [33] *Byun M., Kim H., Choe C., Lim H.* Conceptual feasibility studies for cost-efficient and bi-functional methylcyclohexane dehydrogenation in a membrane reactor for H<sub>2</sub> storage and production // *Energy Conversion and Management*. 2021. V. 227. ID 113576.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113576>
- [34] *Wunsch A., Berg T., Pfeifer P.* Hydrogen production from the LOHC perhydro-dibenzyl-toluene and purification using a 5µm PdAg-membrane in a coupled microstructured system // *Materials*. 2020. V. 13 (2). ID 277. <https://doi.org/10.3390/ma13020277>
- [35] *Wunsch A., Mohr M., Pfeifer P.* Intensified LOHC-dehydrogenation using multi-stage microstructures and Pd-based membranes // *Membranes*. 2018. V. 8 (4). ID 112. <https://doi.org/10.3390/membranes8040112>
- [36] *Wunsch A., Kant P., Mohr M., Haas-Santo K., Pfeifer P., Dittmeyer R.* Recent developments in compact membrane reactors with hydrogen separation // *Membranes*. 2018. V. 8. ID 107.  
<https://doi.org/10.3390/membranes8040107>
- [37] *Kapteijn F., Heiszwolf J. J., Nijhuis T. A., Moulijn J. A.* Monoliths in multiphase catalytic processes – aspects and prospects // *CaTTech*. 1999. V. 3 (1). P. 24–41.
- [38] *Moulijn J. A., Kapteijn F.* Monolithic reactors in catalysis: Excellent control // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2013. V. 2. N 3. P. 346–353.  
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.05.003>
- [39] *Inayat A., Schwerdtfeger J., Freund H., Körner C., Singerand R. F., Schwieger W.* Periodic open-cell foams: Pressure drop measurements and modeling of an ideal tetrakaidehedra packing // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 2758–2763.  
<http://doi.org/10.1016/j.ces.2011.03.031>
- [40] *Schildhauer T. J., Pangarkar K., Van Ommen J. R., Nijenhuis J., Moulijn J. A., Kapteijn F.* Heat transport in structured packings with two-phase co-current downflow // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 185. P. 250–266.  
<http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.054>

- [41] *Rodrigues C. P., Krалеva E., Ehrich H., Noronha F. B.* Structured reactors as an alternative to fixed-bed reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol // *Catal. Today*. 2016. V. 273. P. 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.061>
- [42] *Peters W., Eypasch M., Frank T., Schwerdtfeger J., Körner C., Bösmann A., Wasserscheid P.* Efficient hydrogen release from perhydro-N-ethylcarbazole using catalyst-coated metallic structures produced by selective electron beam melting // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 641–649. <http://doi.org/10.1039/c4ee03461a>
- [43] *Kariya N., Fukuoka A., Ichikawa M.* Efficient evolution of hydrogen from liquid cycloalkanes over Pt-containing catalysts supported on Active carbons under «wet-dry multiphase conditions» // *Appl. Catal. A*. 2002. V. 233. P. 91–102. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00139-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00139-4)
- [44] *Hodoshima S., Arai H., Saito Y.* Liquid-film-type catalytic decalin dehydrogenation-aromatization for long-term storage and long-distance transportation of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2003. V. 28. P. 197–204. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00032-0)
- [45] *Geißelbrecht M., Mrusek S., Müller K., Preuster P., Bösmann A., Wasserscheid P.* Highly efficient, low-temperature hydrogen release from perhydrobenzyltoluene using reactive distillation // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. P. 3119–3128. <https://doi.org/10.1039/D0EE01155J>
- [46] *Kariya N., Fukuoka A., Utagawa T., Sakuramoto M., Goto Y., Ichikawa M.* Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 2003. V. 247. N 2. P. 247–259. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00104-2)
- [47] *Antony P. S., Biniwale R., Sohony R. A.* An insight into spray pulsed reactor through mathematical modeling of catalytic dehydrogenation of cyclohexane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39 (13). P. 6944–6952. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.111>
- [48] *Pande J. V., Shukla A., Biniwale R. B.* Catalytic dehydrogenation of cyclohexane over Ag-M/ACC catalysts for hydrogen supply // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. N 8. P. 6756–6763. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.069>
- [49] *Jorschick H., Preuster P., Dürr S., Seidel A., Müller K., Bösmann A., Wasserscheid P.* Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor // *Energy Environ. Sci.* 2017. V. 10. P. 1652–1659. <https://doi.org/10.1039/C7EE00476A>
- [50] *Jorschick H., Dürr S., Preuster P., Bösmann A., Wasserscheid P.* Operational stability of a LOHC-based hot pressure swing reactor for hydrogen storage // *Energy Technol.* 2019. V. 7. P. 146–152. <https://doi.org/10.1002/ente.201800499>
- [51] *Gallagher J.* Hydrogen storage: Pressure swing // *Nature Energy*. 2017. V. 2. ID 17122. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.122>
- [52] *Brigljević B., Lee B., Dickson R., Liu J., Kang S., Lim H.* Temperature cascade LOHC dehydrogenation as a process intensification strategy // *Int. Conf. on Appl. Energy* 2019. Aug 12–15, 2019, Västerås, Sweden. Paper ID 0161 // URL: [http://www.energy-proceedings.org/wp-content/uploads/2020/02/161\\_Paper\\_0513010143.pdf](http://www.energy-proceedings.org/wp-content/uploads/2020/02/161_Paper_0513010143.pdf)
- [53] *Brigljević B., Lee B., Dickson R., Kang S., Liu J. J., Lim H.* Concept for temperature-cascade hydrogen release from organic liquid carriers coupled with SOFC power generation // *Cell Reports Phys. Sci.* 2020. V. 1. N 3. ID 100032. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100032>
- [54] *Brigljević B., Byun M., Lim H.* Design, economic evaluation, and market uncertainty analysis of LOHC-based, CO<sub>2</sub> free, hydrogen delivery systems // *Appl. Energy*. 2020. V. 274. ID 115314. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115314>
- [55] *Rüde T., Bösmann A., Preuster P., Wasserscheid P., Arlt W., Müller K.* Resilience of liquid organic hydrogen carrier based energy-storage systems // *Energy Technol.* 2018. V. 6. P. 529–539. <https://doi.org/10.1002/ente.201700446>
-

**НАНОТЕХНОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ  
В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (обзор).  
I. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И РАЗВИТИЯ МЕТОДА  
МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ**

© Е. А. Соснов, А. А. Малков, А. А. Малыгин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26  
E-mail: sosnov@lti-gti.ru

Поступила в Редакцию 30 июля 2021 г.

После доработки 26 августа 2021 г.

Принята к публикации 8 сентября 2021 г.

*Обзор посвящен истории создания метода молекулярного наслаивания, анализу результатов и областей применения нанотехнологии на его основе в различных отраслях промышленности в последние 20 лет, а также оценке перспектив дальнейшего развития и коммерциализации указанного процесса. В первой части обзора кратко изложены основополагающие результаты фундаментальных и экспериментальных исследований в области химии твердого тела, в том числе с применением метода молекулярного наслаивания в СССР–России, где он был разработан в начале 60-х годов прошлого века. Отражены основные результаты работ в указанной области зарубежных ученых, появившиеся в конце 70-х годов предыдущего столетия.*

**Ключевые слова:** молекулярное наслаивание; нанотехнология; твердое тело; поверхность; неорганические и гибридные наноматериалы; функциональные свойства

DOI: 10.31857/S0044461821080028

### **Введение**

Метод молекулярного наслаивания, разработанный более полувека назад советскими учеными С. И. Кольцовым и В. Б. Алесковским, в настоящее время занимает одно из лидирующих направлений в области нанотехнологий, основанных на использовании химических приемов. До середины семидесятых годов XX века исследования в указанном направлении развивались практически только в СССР: сначала в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета, где были изучены возможные направления химических превращений твердых веществ,

основывающиеся на сформулированной в 1952 г. В. Б. Алесковским «остовой гипотезе» [1, 2], а затем в Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова, ректором которого в 1975 г. был назначен В. Б. Алесковский [3], и куда вместе с ним перешла работать группа сотрудников из Технологического института.

Начиная с конца семидесятых–начала восьмидесятых годов прошлого века появились работы финских ученых во главе с Т. Сунтола [4], представителей Болгарии (Д. Дамянов и др.) [5], ГДР (Г. Ольман и др.) [6]. В дальнейшем увеличение количества публикаций в области молекулярного наслаивания про-

исходило в геометрической прогрессии, и с последнего десятилетия XX века практически все ведущие страны Европы, Юго-Восточной Азии и Америки не только ведут исследования, но и осуществляют коммерциализацию результатов своих разработок в области молекулярного наслаивания.

Термин «метод молекулярного наслаивания» принят международным научным сообществом. В ряде ранних зарубежных публикаций, например в первых работах Т. Сунтола, процесс назывался «атомно-слоевая эпитаксия» (Atomic Layer Epitaxy — ALE) [7], что не соответствовало лежащему в основе метода молекулярного наслаивания механизму химических превращений твердых веществ. Сегодня наиболее часто употребляют зарубежное наименование процесса «атомно-слоевое осаждение» (ALD) (Atomic Layer Deposition — ALD) [8–11].

На определенном этапе развития исследований в области метода молекулярного наслаивания (начало XXI века) часто возникал вопрос об истории создания новой технологии, ее истоках и динамике развития. В последние 20 лет появилось более 120 обзоров на эту тему, причем в этих обзорах анализируются не только общие подходы и достижения метода молекулярного наслаивания [9–21], но и перспективы развития и применения метода [22–26]. Рассмотрены химические аспекты осуществления молекулярного наслаивания [27, 28], вопросы фазообразования [29], конформности [30] и молекулярного дизайна наносимых покрытий [31, 32], технологии нанесения оксидных [33, 34] и нитридных (AlN) покрытий [35], возможности метода по формированию тонких пленок на высокодисперсных материалах [36–42], анализируется применение новой технологии в различных областях: при производстве изделий микроэлектроники [8, 43, 44], фотоники [45], сенсорики [46], материалов альтернативной энергетики [47–49], разработке катализаторов [50, 51] и органо-неорганических гибридных материалов [52–55]. В работах [56, 57] рассмотрены некоторые исторические аспекты развития новой прецизионной технологии. Поскольку в советский период развития метода молекулярного наслаивания, когда не было широкого обмена информацией о работах отечественных ученых с зарубежными исследователями, в научном сообществе складывалось мнение, что создателем метода молекулярного наслаивания является финский ученый-физик Т. Сунтола. Так, в работе [58] новые достижения в микроэлектронике связали с появлением метода атомно-слоевого осаждения, созданного финскими учеными. Учениками В. Б. Алесковского и С. И. Кольцова было направлено письмо в журнал

Solid State Technology с информацией о более ранних работах по молекулярному наслаиванию [59], что позволило заострить внимание специалистов на российском приоритете в создании этой технологии. Но лишь в последние 10 лет с появлением публикаций об истории создания молекулярного наслаивания зарубежное научное сообщество получило достоверную информацию об истоках нового синтетического направления [57, 60–64]. И надо отдать должное ряду зарубежных ученых, опубликовавших уточнения о пионерских работах по молекулярному наслаиванию [65], ранее некорректно представленных в их обзоре [56].

Цель первой части обзора — изложение истории создания фундаментальных основ и развития метода молекулярного наслаивания в XX веке.

### Фундаментальные основы метода молекулярного наслаивания

В пятидесятые годы прошлого столетия В. Б. Алесковский на основе анализа работ химиков К. Бертоле, Ж.-Л. Пруста, Д. И. Менделеева, Н. А. Шилова и других предложил свой взгляд на строение твердых веществ и возможные пути их химических превращений. В основу нового направления положена «остовная гипотеза», сформулированная В. Б. Алесковским в 1952 г. в докторской диссертации [1], суть которой достаточно подробно изложена в работах [2, 66, 67]. Согласно «остовой гипотезе» [2, 68, 69], в химическом строении любого твердого тела (кристаллического или аморфного, неорганического или органического) следует различать остов — сверхмногоатомный радикал, состоящий из структурных единиц **A**, соединенных в одно целое ковалентными (ионными, металлическими) связями, и облегающие его функциональные группы **B**<sub>1</sub>, **B**<sub>2</sub>, **B**<sub>3</sub> ... и т. д. (рис. 1).

Атомы, из которых сложен остов твердого вещества, являются его структурными единицами: в его состав входят атомы трех- и четырехвалентных элементов, отличающиеся очень прочными связями между собой (Al, Fe, B, C, Si и др.), нередко в сочетании с атомами кислорода ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$ ) или с другими элементами. Функциональные группы **B** на поверхности остова являются структурными единицами, в состав которых могут входить как атомы одно-, двух- и трехвалентных элементов (H, O, K, Na, Fe), так и многоатомные центры (OH, SO<sub>2</sub>H, NH<sub>2</sub> и др.). У функциональных групп имеется один общий признак: в отличие от структурных единиц они не связаны между собой, а связаны только с соответст-

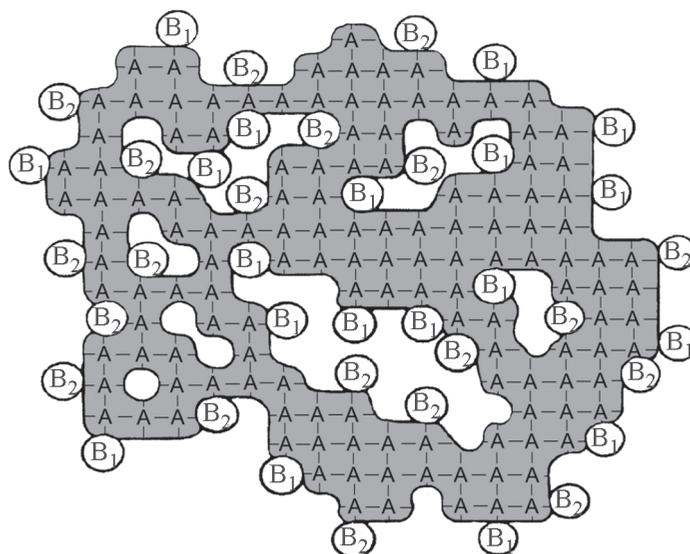


Рис. 1. Химическая модель твердого вещества по В. Б. Алесковскому.

ющими структурными единицами А связями А—В. Исходя из химической модели твердого вещества любой остов представляет собой либо макрорадикал, например, углерода в алмазе, либо полиион в случае, например, алюмооксидного остова, для химических связей между структурными единицами которого характерен ионно-ковалентный характер.

Согласно химической модели В. Б. Алесковского формулу твердого вещества можно представить как



где *a* — стехиометрический коэффициент, характеризующий количество химических эквивалентов остова, приходящихся на один химический эквивалент функциональных групп.

Двойственность природы твердых веществ — наличие объема и поверхности, отражающаяся в их остовно-функциональном химическом строении, предопределяет два основных типа их химических превращений, в ходе которых реализуются химические возможности функционалов и структурных единиц:

1) за счет взаимодействий функциональных групп на поверхности остова;

2) за счет изменений, сопровождающихся разрушением, изменением состава, перестройкой остова твердого вещества, что обычно приводит к изменениям химического состава, структуры и массы всего макрообразования в целом.

Превращения первого типа — это реакции, в результате которых получают аналогичные по структуре, молекулярному весу и составу остова твердые вещества, различающиеся лишь набором функционалов

(функциональные или аналогичные превращения). Химические превращения твердых веществ второго типа — макромолекулярные превращения, связанные со структурно-химическими превращениями остова. Однако необходимо отметить, что обычно в этих превращениях участвуют не только структурные единицы остова, но и функциональные группы.

Превращения надмолекулярных веществ за счет взаимодействий функциональных групп легли в основу создания метода молекулярного наслаивания [2, 3, 66, 67, 69–73]. На основе остовно-функциональной модели В. Б. Алесковским и С. И. Кольцовым была предложена классификация различных типов поверхностных и остовных реакций, проходящих с участием надмолекулярных соединений и представленных в развернутом виде в докторской диссертации С. И. Кольцова [74], а также в монографиях В. Б. Алесковского [2, 73].

Предложенная классификация позволила сгруппировать продукты превращений твердых веществ в функциональные и остовные ряды (см. таблицу), различающиеся молекулярной массой остова (гомологические ряды твердых соединений), а при неизменности остова — различным набором функциональных групп на поверхности (псевдоморфозы — генетические ряды твердых соединений).

Благодаря такому подходу большое разнообразие химических и структурных изменений в твердом теле относительно его идеального состава и химического строения обусловлено полиатомностью, остовно-функциональным строением и полинаправленностью превращений твердого вещества и может

## Функциональные и остовные ряды твердых веществ

Ряды твердых веществ	Формульное выражение
I. Функциональные ряды	
1. Ряд аналогов	$\dots - A_{n-s}(AB)_s - A_{n-s}(AC)_s - A_{n-s}(AD)_s - \dots$
2. Генетический ряд:	
а) замещения	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s}(AB)_{s-x}(AC)_x - \dots - A_{n-s}(AC)_s$
б) присоединения	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s}(AB)_{s-x}(AB \dots D)_x - \dots - A_{n-s}(AB \dots D)_s$
3. Изологический ряд	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s}(AB)_{s-x}(A^*)_x - \dots - A_{n-s}(A^*)_s$
II. Остовные ряды	
1. Гомологический ряд:	
а) макромолекул	$\dots - A_{n-2s}(AB)_s - A_{n-s}(AB)_s - A_n(AB)_s - A_{n+s}(AB)_s - \dots$
б) макрорадикалов	$\dots - A_{n-2s}(A^*)_s - A_{n-s}(A^*)_s - A_n(A^*)_s - A_{n+s}(A^*)_s - \dots$
2. Изоморфический ряд	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s-x}M_x(AB)_{s-y}(MB)_y - \dots$
3. Полиморфический ряд	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s-x}A'_x(AB)_{s-y}(A'B)_y - \dots - A'_{n-s}(A'B)_s$
4. Ряд внедрения	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s}[N]_x(AB)_s - \dots$

A — структурные единицы исходного остова; A' — структурные единицы того же состава, но образующие остов иного строения; M — структурные единицы нового химического состава; B, C, D — функционалы; A\* — поверхностный радикал; [N] — внедренные в остов атом или молекула.

быть описано с помощью реакций, протекающих в соответствии с законами стехиометрии (рис. 2). Важно отметить, что эти превращения связаны в единую систему, представляемую в виде конусоподобной фигуры (для нормального гомологического ряда) (рис. 3). Каждому члену гомологического ряда отвечает частица радиуса  $K_i$ , где  $K_i$  — количество структурных единиц, содержащихся в радиусе данной частицы, причем два соседних гомолога различаются на величину  $\Delta K = K_{i+1} - K_i = 1$ , т. е. на толщину одного монослоя структурных единиц. Из положений гомологической теории структурно-химических превращений твердых веществ об органической взаимосвя-

зи функциональных и остовных рядов следует вывод, что проведенные в определенной последовательности функциональные реакции могут быть использованы для получения на поверхности твердого вещества мономолекулярного слоя структурных единиц, связанного с остовом химическими связями.

Реакции с функциональными группами твердого тела начал изучать С. И. Кольцов, представив первые результаты по взаимодействию  $CCl_4$  с пористым кремнеземом в 1963 г. [77], а далее с галогенидами кремния, титана [78, 79] и др.

В 1960-е годы под руководством В. Б. Алесковского и С. И. Кольцова были выполнены исследова-

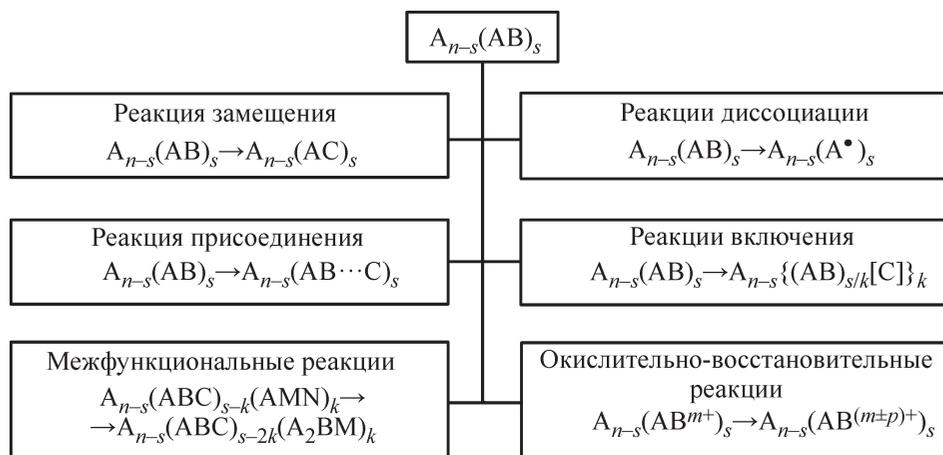


Рис. 2. Классификация функциональных превращений твердых веществ [75].\*

\* Перепечатано с разрешения СПбГТИ (ТУ) от 31.08.2021. Copyright 1987 СПбГТИ (ТУ).

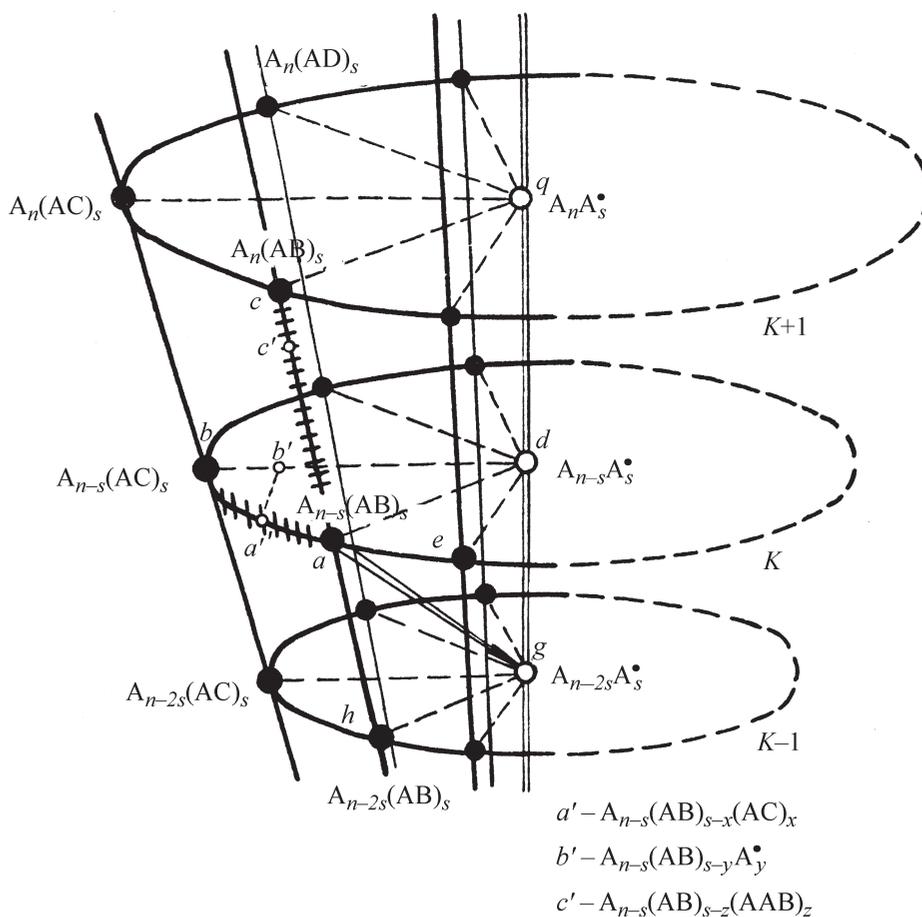


Рис. 3. Систематизация продуктов аналогичных превращений твердых веществ [76].\*

ния, развивающие и расширяющие представления о синтетических особенностях и возможностях метода молекулярного наслаивания: получены оксидные слои фосфора, кремния, титана, германия, двухкомпонентные титан-фосфороксидные структуры [78–83]. С помощью разработанной методики непрерывного контроля процесса молекулярного наслаивания прецизионным неdestructивным эллипсометрическим методом (позволяющим определять толщину синтезированного слоя с точностью до одного монослоя) продемонстрировано, что толщина оксидного слоя возрастает линейно с увеличением количества циклов реакций молекулярного наслаивания [84, 85].

Анализ полученных в 1960–1970-е годы экспериментальных данных свидетельствует о том, что методом молекулярного наслаивания можно как синтезировать на поверхности твердофазной матрицы наноструктуры различного химического состава (монослои, в том числе многокомпонентные, рис. 4, в),

так и осуществлять поэтапную химическую сборку поверхностных нано-, микро- и макроструктур путем многократного чередования химических реакций по заданной программе (рис. 4, а, б). Необходимо подчеркнуть, что главным требованием при проведении воспроизводимого синтеза методом молекулярного наслаивания является осуществление различных стадий взаимодействия реагентов ( $AC_4$ ,  $AB_4$ ,  $NB_4$ ,  $NC_4$ ,  $MC_4$ , рис. 4) с функциональными группами (ФГ) твердого тела (В, С, рис. 4) в условиях максимального удаления от равновесия.

Таким образом, в период с 1963 по 1976 г. были экспериментально продемонстрированы практически все синтетические возможности метода молекулярного наслаивания. В качестве подложек в большинстве работ (представлены в рассматриваемый период в журналах Журнал прикладной химии, Журнал общей химии, Журнал физической химии, Известия Академии наук СССР, Серия химическая, Неорганические материалы, Известия вузов. Химия и химическая технология) применяли: образцы пористых силикагелей с развитой удельной поверхностью [78–82, 86–102], аэрозоли

\* Перепечатано с разрешения СПбГТИ (ТУ) от 31.08.2021. Copyright 1992 СПбГТИ (ТУ).

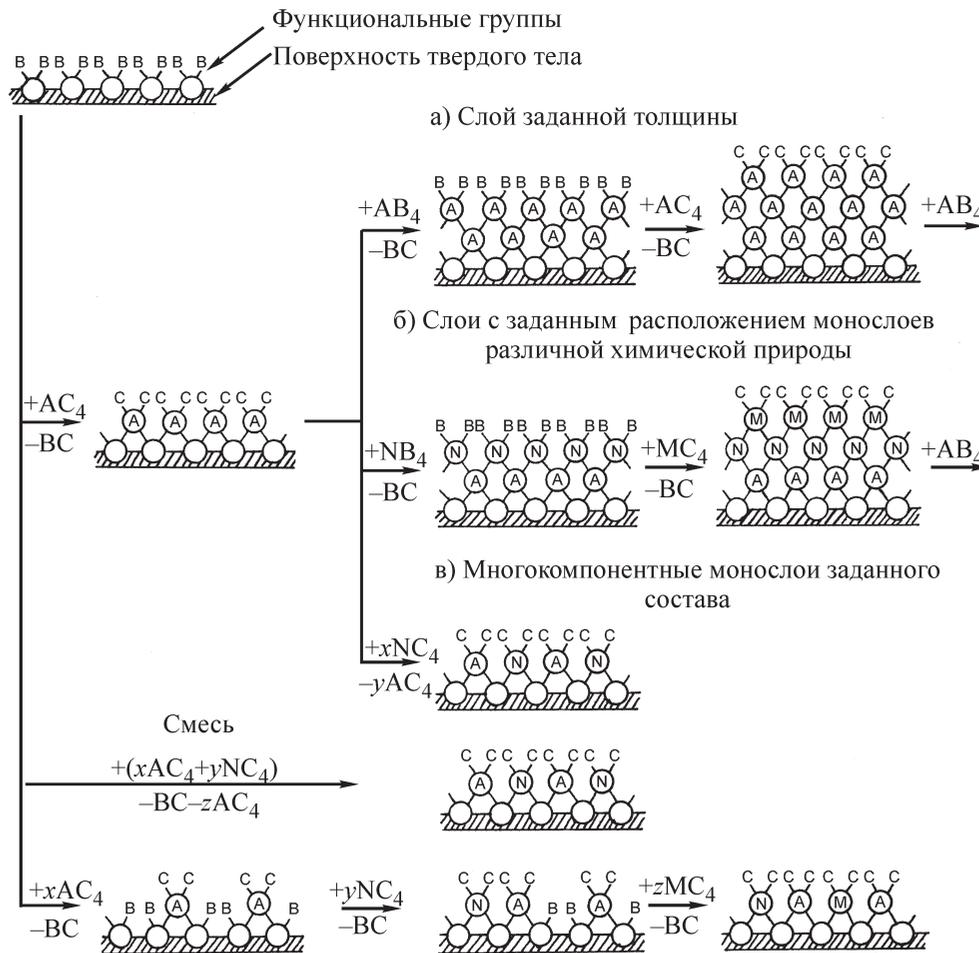


Рис. 4. Схемы процесса химической сборки наноструктур на поверхности твердого тела методом молекулярного наслаивания.

[103], кварцевые волокна [104], стеклосферы [105]; углеродные материалы — сажу [106, 107], алмазы [108, 109], углеродные волокна [106, 110]; полимеры [111, 112], а также пластины полупроводникового кремния [84, 85, 113], германия [113, 114], карбида кремния [113, 115], кварца [116]. Исходными реагентами служили преимущественно имеющие высокую упругость паров жидкие хлориды и оксохлориды титана [79, 80, 82, 84, 93, 104, 105, 110, 113, 116], ванадия [97, 98, 103], фосфора [89, 90, 92, 111, 112], хрома [96, 115], бора (бромид бора) [99, 100], кремния (различные силаны) [78, 85–88, 114], алюминия [95, 101], цинка [102], германия [80, 81, 91], олова [94], углерода [106–109]. В зависимости от химического состава синтезируемых слоев вторым реагентом были пары либо воды (при синтезе оксидных слоев), либо аммиака (нитридные слои), а при получении углеродных слоев проводили попеременную обработку подложки парами тетрахлорида углерода и метана [73].

Наряду с реакциями электрофильного замещения протона в составе функциональных групп в

процессах молекулярного наслаивания в 1973 г. в диссертационной работе А. А. Малыгина [117] были реализованы окислительно-восстановительные взаимодействия на поверхности (рис. 2), в ходе которых синтезированы многокомпонентные оксидные моно- и полислои, включающие P–Ti-, P–V-, Ti–Cr-, Cr–V-, Cr–P-содержащие оксидные и другие структуры [118–121].

В рассматриваемый период все экспериментальные исследования с использованием дисперсных и пористых матриц проводили на лабораторных установках периодического действия проточного типа при атмосферных условиях, в основе которых была схема, предложенная С. И. Кольцовым еще в начале 1960-х годов [2]. К началу 1970-х годов были разработаны и изготовлены вакуумные установки периодического действия для синтеза на моно- и поликристаллических матрицах, а в 1977 г. создано первое автоматизированное устройство для реализации процесса молекулярного наслаивания при пониженном давлении [56, 122].

Изучение каталитических, сорбционных, электрофизических, защитных свойств полученных методом молекулярного наслаивания продуктов различного химического состава и строения позволило выявить ряд важных закономерностей (структурно-размерных эффектов), связанных с количеством проводимых циклов молекулярного наслаивания [3, 25, 73]:

— эффект монослоя, т. е. резкое изменение свойств материала при нанесении слоев после 1–4 циклов молекулярного наслаивания;

— эффект перекрывания подложки, который характеризует полное физическое перекрывание поверхности матрицы после проведения не менее 4–6 циклов молекулярного наслаивания;

— эффект многокомпонентной системы;

— эффект взаимного согласования структуры поверхности подложки и наращиваемого слоя.

Таким образом, в период 1960–1970-х годов в СССР В. Б. Алесковским, С. И. Кольцовым и их учениками была создана мощная научно-экспериментальная база, внесшая заметный вклад в развитие представлений о твердых телах и путях их химических превращений, которая в дальнейшем легла в основу развития прикладных исследований и коммерциализации процессов молекулярного наслаивания.

### Развитие метода молекулярного наслаивания за рубежом

Исследования по синтезу твердых веществ методом молекулярного наслаивания, изначально реализованные исключительно в СССР в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета и Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова, с конца 1970-х годов начали проводить также зарубежные ученые. Появилось значительное число публикаций не только в СССР [123, 124], но и странах социалистического лагеря — Болгарии [5, 125], ГДР [6, 123, 126, 127], а также в Финляндии [4]. А с начала восьмидесятых годов [128] число публикаций по новому направлению росло в геометрической прогрессии (рис. 5).

Именно в эти годы был существенно расширен перечень твердофазных матриц, используемых в процессах молекулярного наслаивания. Наряду с галогенидами начали активно применять элементарноорганические прекурсоры [129], что позволило увеличить набор элементов, соединения которых можно синтезировать на поверхности. В это же время появились работы, связанные с прикладными исследованиями [130, 131], с разработкой технологического оборудования для реализации процесса молекулярного

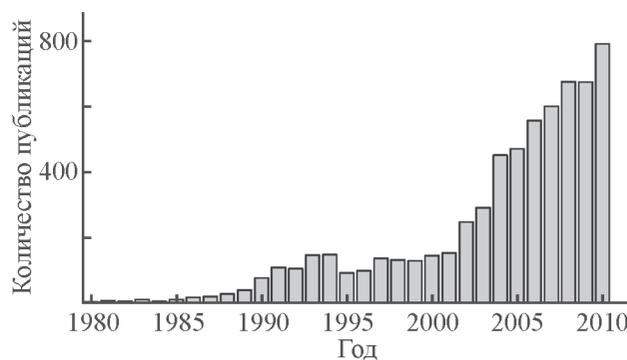


Рис. 5. Количество научных публикаций по технологии молекулярного наслаивания, публикуемых за год, с 1980 по 2010 год [29].\*

наслаивания [132, 133]; были созданы и внедрены в промышленность первые материалы, полученные по новой технологии [134].

В 1983–1984 гг. зарегистрированы патенты Т. Сунтола с соавторами по получению слоев сульфида цинка методом, которому было дано название «атомно-слоевое осаждение» [4]. В этом патенте в отличие от патента 1977 г. [135], где слой ZnS получали по технологии молекулярно-лучевой эпитаксии, были приведены реакции получения слоя сульфида цинка на стеклянной подложке путем ее многократной попеременной обработки парами  $ZnCl_2$  и  $H_2S$  с удалением после каждой стадии избытка реагентов и образовавшихся газообразных продуктов реакции, т. е. использованы принципы метода молекулярного наслаивания.

В 1983 г. А. Айдла с соавт. [136] описали принципы атомно-слоевого осаждения, которые фактически дословно повторяют принципы молекулярного наслаивания, изложенные в докторской диссертации С. И. Кольцова [74], а также представленные в более 20 кандидатских диссертаций и других публикациях задолго до 1983 г., например [2, 73]. К концу XX века учениками В. Б. Алесковского и С. И. Кольцова защищено около 100 кандидатских и около 10 докторских диссертаций, связанных с методом молекулярного наслаивания.

В дополнение к ранее использованным матрицам объектами исследования были синтетические алмазы, тантал, арсенид галлия, анодный оксид алюминия и титана, синтетические опалы, диспергированные слюды, фотоллюминофоры, фенолоформальдегидные и эпоксифенольные материалы, высокодисперсные оксиды кремния и цинка, углеродные материалы [57].

\* Перепечатано с разрешения AIP Publishing от 26.07.2021. Copyright 2013 AIP Publishing.

Результаты ранее проведенных фундаментальных и прикладных исследований легли в основу создания и организации в середине восьмидесятых годов производства новых практически полезных материалов. В СССР появились первые внедренные в промышленность продукты, полученные методом молекулярного наслаивания: промышленные силикагели, модифицированные по новой технологии фосфороксидными слоями (сорбент ФС-1-3 на пары воды, аминов, органических веществ [137–139]) и ванадийоксидным монослоем (сорбент-индикатор на пары воды ИВС-1 [140–142]). Новые сорбенты поставляются и в настоящее время на предприятия и используются для стабилизации газовой среды в герметичных изделиях авиаприборостроения и других отраслей [13, 143, 144].

Внедрение в промышленность новых материалов, созданных по технологии молекулярного наслаивания, дало толчок к разработке не только лабораторных, но и прообразов промышленных установок для реализации указанного процесса [145]. Следует отметить, что основное внимание при разработке технологического оборудования уделялось вакуумным установкам, использующимся в создании тонкопленочных структур в электронике и смежных направлениях [146].

Однако при использовании сыпучих материалов, когда существенное влияние на скорость процесса оказывает гидродинамический режим в системе газ–твердое, процесс молекулярного наслаивания необходимо реализовывать в установках проточного типа при атмосферном давлении. Например, синтез может быть осуществлен в условиях неподвижного или взвешенного слоя.

Среди работ, связанных с разработкой технологического оборудования на рассматриваемом этапе развития метода молекулярного наслаивания, можно выделить исследования В. Е. Дрозда по созданию вакуумных установок [57]. В 1980-е годы В. П. Толстым с соавторами были созданы новые установки проточного типа для обработки методом молекулярного наслаивания крупногабаритных изделий [147]. Тогда же В. Ф. Дергачевым с соавторами был разработан, изготовлен и испытан автоматизированный многосекционный аппарат для обработки сыпучих материалов в режиме взвешенного слоя [148]. В отличие от традиционных схем организации технологических процессов в аппаратах полунепрерывного действия, когда все стадии процесса проводили в одном реакционном пространстве, предложенный многосекционный аппарат предполагает разделение газовых потоков на отдельных стадиях синтеза в собствен-

ном реакторном блоке (рис. 6). Это обеспечивает проведение процесса в полунепрерывном режиме, существенно сокращая время проведения синтеза и исключая необходимость удаления реагентов и продуктов реакции из реакционного пространства.

Исследования в последнюю четверть XX века позволили продемонстрировать не только широкие синтетические возможности метода молекулярного наслаивания, но и реальность создания с его использованием инновационных материалов различного функционального назначения. Были разработаны технологические основы метода молекулярного наслаивания, его аппаратное оформление, осуществлены первые внедрения новых материалов в промышленность. В эти годы существенно расширилась геогра-

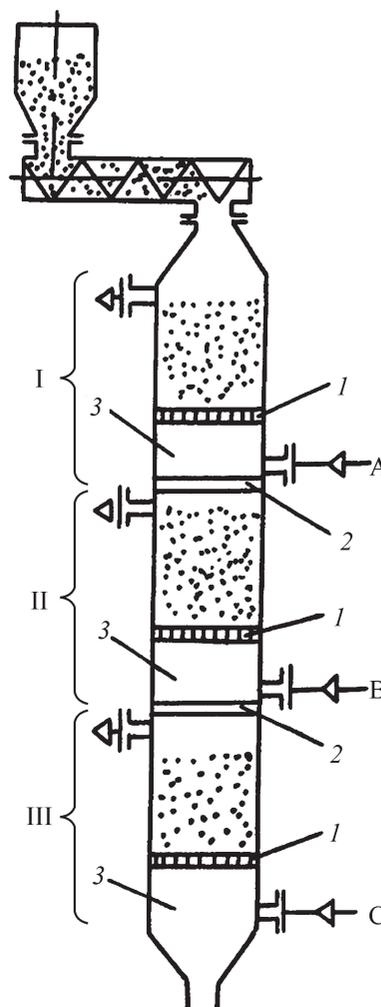


Рис. 6. Схема многосекционного химического реактора, непрерывного по газовой и полунепрерывного по твердой фазе.

1 — газораспределительная решетка, 2 — провальная изолирующая перегородка, 3 — газораспределительная царга.

фия молекулярного наслаивания (ALD): работы в указанном направлении проводятся фактически на всех континентах в таких странах, как Япония, Китай, Южная Корея, в странах Евросоюза, в США, Канаде, Бразилии и др. [29, 33, 56, 57, 128].

Таким образом, полученные к началу XXI века результаты исследований в области создания твердофазных материалов с использованием нанотехнологии на принципах метода молекулярного наслаивания не только имеют фундаментальное значение, но и свидетельствуют о перспективности применения нового прецизионного процесса в различных отраслях промышленности: микроэлектроника и смежные области, сорбционно-каталитические материалы, композиты, полимеры и др.

### Методы идентификации продуктов молекулярного наслаивания

Несмотря на то что в основе метода молекулярного наслаивания лежат принципы, гарантирующие формирование на поверхности твердых тел в процессе синтеза моно- и полислоев заданного состава и строения, а толщина образующегося нанопокрывтия определяется не временем подачи реагентов при прочих равных условиях, а производением постоянной роста (условно, это толщина покрытия после одного цикла молекулярного наслаивания) на количество циклов молекулярного наслаивания, необходима идентификация состава и строения целевого продукта с использованием физико-химических методов.

С момента появления в 1960-х годах первых работ в области направленного синтеза твердых веществ методом молекулярного наслаивания экспериментальное подтверждение факта протекания процесса и оценка состава формирующихся на поверхности матриц функциональных групп и тонких покрытий базировались на результатах химико-аналитических [82, 83] или гравиметрических [149–151] исследований. Развитие теории обработки спектральных данных и громадный скачок скорости обработки данных с внедрением доступной вычислительной техники позволили для оценки толщины и оптических характеристик покрытия использовать эллипсометрию [84, 85, 152–154]. Фазовый состав и зернистость покрытия (в виде размеров областей когерентного рассеяния) удавалось оценить только после проведения нескольких циклов молекулярного наслаивания и формирования слоя новой фазы толщиной, превышающей размеры ее элементарной кристаллической ячейки [80], что хорошо согласуется с эффектом перекрытия подложки. Распределение формиру-

ющихся на поверхности матрицы структур считали равномерным, а наличие аморфной составляющей в составе покрытия оценивали по изменению размеров областей когерентного рассеяния в ходе термообработки модифицированных материалов [101, 113] либо проводя количественные рентгенофазовые измерения с использованием внутреннего стандарта [155].

С появлением в научных лабораториях оборудования зондовой микроскопии для анализа сплошности и строения синтезируемого в ходе молекулярного наслаивания наноразмерного слоя все чаще применяют атомно-силовую микроскопию (АСМ) [156–167]. АСМ позволяет решать задачи идентификации протекания процессов химического модифицирования поверхности, а также оценки морфологии, толщины и локальных физико-химических свойств формирующегося в ходе молекулярного наслаивания конформного покрытия нанометровой толщины. АСМ-исследования применимы как к плоским объектам с неразвитой поверхностью, так и к высокодисперсным и высокопористым материалам, за исключением высокопористых материалов с нерегулярной поровой структурой [168].

Для оценки сорбционных и каталитических свойств продуктов синтеза (и соответственно прогнозирования функциональных свойств продуктов химической сборки) еще 1970-х годов используется электронная спектроскопия диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области спектра [116, 169, 170]. Разработанная в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте методика разделения спектров диффузного отражения на компоненты [171] позволяет не только качественно и количественно охарактеризовать координационное состояние поверхностных атомов [172], но и выявлять проявление структурных изменений на поверхности твердых материалов [173, 174].

### Заключение

В первой части обзора рассмотрены исторические аспекты создания и развития в XX веке нанотехнологии молекулярного наслаивания, базирующейся на «остовной» гипотезе В. Б. Алесковского. Анализ научных публикаций отечественных и зарубежных авторов подтверждает приоритет советско-российской научной школы под руководством В. Б. Алесковского и С. И. Кольцова, разработавших и экспериментально обосновавших принципы прецизионного химического синтеза. При этом на протяжении 1960–1970-х годов публикации в области молекулярного наслаивания принадлежали исключительно отечественным

ученым, и только с конца семидесятых годов XX века появляются первые зарубежные публикации в указанном направлении. А к началу XXI века работы по созданию материалов с использованием молекулярного наплавления проводились во всех промышленно развитых странах.

Развитие во второй половине XX века технологий и методик физико-химических исследований позволило контролировать протекание процесса синтеза и охарактеризовывать состав и физико-химические свойства наносимых покрытий, вплоть до одиночных монослоев.

Таким образом, к концу XX века сложилось динамично развивающееся направление в области нанотехнологий, базирующееся на принципах метода молекулярного наплавления, в рамках которого созданы продукты, внедренные в различных отраслях промышленности. Наиболее перспективным направлением коммерциализации технологии молекулярного наплавления является создание продуктов для микро-/нанoeлектроники, альтернативной энергетики, сорбции и катализа.

#### Финансирование работы

Подготовка обзора поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 20-13-50088).

#### Конфликт интересов

А. А. Малыгин является заместителем главного редактора Журнала прикладной химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### Информация об авторах

Соснов Евгений Алексеевич, к.х.н., доцент,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1639-9514>

Малков Анатолий Алексеевич, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9219-4759>

Малыгин Анатолий Алексеевич, д.х.н., проф.,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1818-7761>

#### Список литературы

- [1] Алесковский В. Б. Основная гипотеза и опыт приготовления некоторых активных твердых тел: Автореф. докт. дис. Л., 1952. 39 с.
- [2] Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. 140 с.
- [3] Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений. СПб: СПбГУ, 1996. 252 с.
- [4] Pat. FI 57975 C (Publ. 1980). Menetelmä ja laite yhdisteohutkalvojen kasvatuksessa — Förfarande och anordning vid uppbyggande av tuna föreingsfilmer; pat. U. S. 4413022 A (Publ. 1983). Method for performing growth of compound thin films; Пат. SU 1085510 A3 (опубл. 1984). Способ получения составной пленки и устройство для его осуществления.
- [5] Damyanov D., Mekhandzhiev D. Preparing metal oxide layers on a support by a molecular deposition reaction. I. Deposition of chromium oxide on silica gel // Изв. по химия Бълг. АН. 1976. Т. 9. № 2. С. 294–303.
- [6] Ольман Г. Окислительный катализ на окисных катализаторах, полученных молекулярным наплавлением // Изв. по химия Бълг. АН. 1980. Т. 18. № 1. С. 48–64.
- [7] Suntola T., Hyvarinen J. Atomic Layer Epitaxy // Annu. Rev. Mater. Sci. 1985. V. 15. N 1. P. 177–195. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.15.080185.001141>
- [8] Leskelä M., Ritala M. Atomic Layer Deposition (ALD): From precursors to thin film structures // Thin Solid Films. 2002. V. 409. N 1. P. 138–146. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7)
- [9] George S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview // Chem. Rev. 2010. V. 110. N 1. P. 111–131. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
- [10] Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials / Ed. by N. Pinna, M. Knez. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 435 p.
- [11] Atomic Layer Deposition (ALD): Fundamentals, Characteristics and Industrial Applications / Ed. by J. Valdez. Hauppauge, NY: Nova Sci. Publ., Inc., 2015. 175 p.
- [12] Pakkala A., Putkonen M. Atomic Layer Deposition // Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. William Andrew Publ., 2010. P. 364–391. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00008-9>
- [13] Малыгин А. А. Метод молекулярного наплавления: от фундаментальных исследований к коммерциализации // Рос. хим. журн. 2013. Т. LVII. № 6. С. 7–20.
- [14] Kääriäinen T., Cameron D., Kääriäinen M.-L., Sherman A. Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., Salem, MA: Scrivener Publ. LLC, 2013. 253 p.
- [15] Johnson R. W., Hultqvist A., Bent S. F. A brief review of Atomic Layer Deposition: From fundamentals to applications // Mater. Today. 2014. V. 17. N 5. P. 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>
- [16] Малыгин А. А. Функциональные наноматериалы типа «ядро-оболочка», синтезированные методом молекулярного наплавления // Наноматериалы:

- свойства и перспективные приложения / Отв. ред. А. Б. Ярославцев. М.: Книжный мир, 2014. С. 84–113.
- [17] *Hu L., Qi W., Li Y.* Coating strategies for Atomic Layer Deposition // *Nanotechnol. Rev.* 2017. V. 6. N 6. P. 527–547. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0149>
- [18] *Mackus A. J., Schneider J. R., MacIsaac C., Baker J. G., Bent S. F.* Synthesis of doped, ternary, and quaternary materials by Atomic Layer Deposition: A review // *Chem. Mater.* 2018. V. 31. N 4. P. 1142–1183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02878>
- [19] *Oviroh P. O., Akbarzadeh R., Pan D., Coetzee R. A. M., Jen T. C.* New development of Atomic Layer Deposition: Processes, methods and applications // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2019. V. 20. N 1. P. 465–496. <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694>
- [20] *Cai J., Han X., Wang X., Meng X.* Atomic Layer Deposition of two-dimensional layered materials: Processes, growth mechanisms, and characteristics // *Matter.* 2020. V. 2. N 3. P. 587–630. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.12.026>
- [21] *Nam T., Kim H.* Atomic Layer Deposition for nonconventional nanomaterials and their applications // *J. Mater. Res.* 2020. V. 35. N 7. P. 656–680. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.347>
- [22] *Parsons G. N., George S. M., Knez M.* Progress and future directions for Atomic Layer Deposition and ALD-based chemistry // *MRS Bull.* 2011. V. 36. N 11. P. 865–871. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.238>
- [23] *Poodt P., Cameron D. C., Dickey E., George S. M., Kuznetsov V., Parsons G. N., Roozeboom F., Sundaram G., Vermeer A.* Spatial Atomic Layer Deposition: A route towards further industrialization of Atomic Layer Deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2012. V. 30. N 1. ID 010802. <https://doi.org/10.1116/1.3670745>
- [24] *Shin S., Ham G., Jeon H., Park J., Jang W., Jeon H.* Atomic Layer Deposition: Overview and applications // *Korean J. Mater. Res.* 2013. V. 23. N 8. P. 405–422. <https://doi.org/10.3740/MRSK.2013.23.8.405>
- [25] *Малыгин А. А., Малков А. А., Соснов Е. А.* Структурно-размерные эффекты и их применение в системах «ядро-нанооболочка», синтезированных методом молекулярного наслаивания // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 11. С. 1939–1962 [*Malygin A. A., Malkov A. A., Sosnov E. A.* Structural-dimensional effects and their application in the «core-nanoshell» systems synthesized by the molecular layering // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. N 11. P. 1939–1962. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1971-9>].
- [26] *Subramanian A., Tiwale N., Nam C. Y.* Review of recent advances in applications of vapor-phase material infiltration based on Atomic Layer Deposition // *JOM.* 2019. V. 71. N 1. P. 185–196. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3141-4>
- [27] *Leskelä M., Ritala M.* Atomic Layer Deposition chemistry: Recent developments and future challenges // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. N 45. P. 5548–5554. <https://doi.org/10.1002/anie.200301652>
- [28] *Ishikawa K., Karahashi K., Honda M., Matsui M., Chang J. P., George S. M., Kessels W. M. M., Lee H. J., Tinck S., Um J. H., Tatsumi T., Higashi S., Kinoshita K.* Progress and prospects in nanoscale dry processes: How can we control Atomic Layer Reactions? // *Jpn J. Appl. Phys.* 2017. V. 56. ID 06HA02. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06HA02>
- [29] *Miikkulainen V., Leskelä M., Ritala M., Puurunen R. L.* Crystallinity of inorganic films grown by Atomic Layer Deposition: Overview and general trends // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. N 2. ID 021301. <https://doi.org/10.1063/1.4757907>
- [30] *Cremers V., Puurunen R. L., Dendooven J.* Conformality in Atomic Layer Deposition: Current status overview of analysis and modelling // *Appl. Phys. Rev.* 2019. V. 6. N 2. ID 021302. <https://doi.org/10.1063/1.5060967>
- [31] *Mackus A. J. M., Bol A. A., Kessels W. M. M.* The use of atomic layer deposition in advanced nanopatterning // *Nanoscale.* 2014. V. 6. N 19. P. 10941–10960. <https://doi.org/10.1039/C4NR01954G>
- [32] *Parsons G. N., Clark R. D.* Area-selective deposition: Fundamentals, applications, and future outlook // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. N 12. P. 4920–4953. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00722>
- [33] *Puurunen R. L.* Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum / water process // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. N 12. ID 121301. <https://doi.org/10.1063/1.1940727>
- [34] *Ponraj J. S., Attolini G., Bosi M.* Review on Atomic Layer Deposition and applications of oxide thin films // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2013. V. 38. N 3. P. 203–233. <https://doi.org/10.1080/10408436.2012.736886>
- [35] *Yun H. J., Kim H., Choi B. J.* Growth of aluminum nitride thin films by Atomic Layer Deposition and their applications: A review // *Korean J. Mater. Res.* 2019. V. 29. N 9. P. 567–577. <https://doi.org/10.3740/MRSK.2019.29.9.567>
- [36] *King D. M., Liang X., Weimer A. W.* Functionalization of fine particles using Atomic and Molecular Layer Deposition // *Powder Technol.* 2012. V. 221. P. 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.020>
- [37] *Adhikari S., Selvaraj S., Kim D.-H.* Progress in powder coating technology using Atomic Layer Deposition // *Adv. Mater. Interfaces.* 2018. V. 5. N 16. ID 1800581. <https://doi.org/10.1002/admi.201800581>
- [38] *Van Ommen J. R., Goulas A.* Atomic Layer Deposition on particulate materials // *Mater. Today Chem.* 2019. V. 14. ID 100183. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.08.002>
- [39] *Weimer A. W.* Particle Atomic Layer Deposition // *J. Nanopart. Res.* 2019. V. 21. N 1. ID 9. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4442-9>

- [40] *Li Z., Li J., Liu X., Chen R.* Progress in Enhanced Fluidization Process for particle coating via Atomic Layer Deposition // *Chem. Eng. Process.* 2020. V. 159. ID 108234. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108234>
- [41] *Cao K., Cai J., Shan B., Chen R.* Surface functionalization on nanoparticles via Atomic Layer Deposition // *Sci. Bull.* 2020. V. 65. N 8. P. 678–688. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.01.016>
- [42] *Hu Y., Lu J., Feng H.* Surface modification and functionalization of powder materials by Atomic Layer Deposition: A review // *RSC Adv.* 2021. V. 11. N 20. P. 11918–11942. <https://doi.org/10.1039/D1RA00326G>
- [43] *Zaera F.* The surface chemistry of thin film Atomic Layer Deposition (ALD) processes for electronic device manufacturing // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. N 30. P. 3521–3526. <https://doi.org/10.1039/B803832E>
- [44] *Atomic Layer Deposition for Semiconductors* / Ed. by C. S. Hwang. Boston, MA: Springer US, 2014. 263 p.
- [45] *Yoshimura T.* Thin-Film Organic Photonics. Molecular Layer Deposition and Applications. Taylor & Francis Group, LLC, 2011. 370 p.
- [46] *Marichy C., Pinna N.* Atomic Layer Deposition to materials for gas sensing applications // *Adv. Mater. Interfaces.* 2016. V. 3. N 21. ID 1600335. <https://doi.org/10.1002/admi.201600335>
- [47] *Atomic Layer Deposition in Energy Conversion Applications* / Ed. by J. Bachmann. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2017. 312 p.
- [48] *Park H. H.* Inorganic materials by Atomic Layer Deposition for perovskite solar cells // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. N 1. ID 88. <https://doi.org/10.3390/nano11010088>
- [49] *Yang Z., Zhang L., Liu J., Adair K., Zhao F., Sun Y., Wu T., Bi X., Amine K., Lu J., Sun X.* Atomic/Molecular Layer Deposition for energy storage and conversion // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. N 6. P. 3889–3956. <https://doi.org/10.1039/D0CS00156B>
- [50] *O'Neill B. J., Jackson D. H. K., Lee J., Canlas C., Stair P. C., Marshall C. L., Elam J. W., Kuech T. F., Dumesic J. A., Huber G. W.* Catalyst design with Atomic Layer Deposition // *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 3. P. 1804–1825. <https://doi.org/10.1021/cs501862h>
- [51] *Lu J., Elam J. W., Stair P. C.* Atomic Layer Deposition - Sequential self-limiting surface reactions for advanced catalyst «bottom-up» synthesis // *Surf. Sci. Rep.* 2016. V. 71. N 2. P. 410–472. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.03.003>
- [52] *Sundberg P., Karppinen M.* Organic and inorganic-organic thin film structures by Molecular Layer Deposition: A review // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014. V. 5. N 1. P. 1104–1136. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.123>
- [53] *Gregorczyk K., Knez M.* Hybrid nanomaterials through Molecular and Atomic Layer Deposition: Top down, bottom up, and in-between approaches to new materials // *Prog. Mater. Sci.* 2016. V. 75. P. 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.004>
- [54] *Meng X.* An overview of Molecular Layer Deposition for organic and organic–inorganic hybrid materials: Mechanisms, growth characteristics, and promising applications // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. N 35. P. 18326–18378. <https://doi.org/10.1039/C7TA04449F>
- [55] *Ashurbekova K., Ashurbekova K., Botta G., Yurkevich O., Knez M.* Vapor phase processing: A novel approach for fabricating functional hybrid materials // *Nanotechnology.* 2020. V. 31. N 34. ID 342001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8edb>
- [56] *Parsons G. N., Elam J. W., George S. M., Haukka S., Jeon H., Kessels W. M. M., Leskela M., Poodt P., Ritala M., Rossnagel S. M.* History of Atomic Layer Deposition and its relationship with the American Vacuum Society // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2013. V. 31. N 5. ID 050818. <https://doi.org/10.1116/1.4816548>
- [57] *Malygin A. A., Drozd V. E., Malkov A. A., Smirnov V. M.* From V. B. Aleskovskii's «Framework» Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition // *Chem. Vap. Deposition.* 2015. V. 21. N 10–12. P. 216–240. <https://doi.org/10.1002/cvde.201502013>
- [58] *Demmin J. C.* Assault on ITRS roadblocks led by Atomic Layer Deposition // *Solid State Technol.* 2001. V. 44. N 1. P. 70–72.
- [59] *Malygin A. A., Smirnov V. M.* Early work on Atomic Layer Deposition cited // *Solid State Technol.* 2002. V. 45. N 3. P. 14.
- [60] *Ahvenniemi E., Akbashev A. R., Ali S., Bechelany M., Berdova M., Boyadjiev S., Cameron D. C., Chen R., Chubarov M., Cremers V., Devi A., Drozd V., Elnikova L., Gottardi G., Grigoras K., Hausmann D. M., Hwang Ch.S., Jen Sh.-H., Kallio T., Kanervo J., Khmel'nitskiy I., Kim Do Han, Klibanov L., Koshtyal Yu., Krause A. O. I., Kuhs J., Karkkanen I., Kaariainen M.-L., Kaariainen T., Lamagna L., Lapicki A. A., Leskela M., Lipsanen H., Lyytinen J., Malkov A., Malygin A., Mennad A., Militzer Ch., Molarius J., Norek M., Ozgit-Akgun C., Panov M., Pedersen H., Piallat F., Popov G., Puurunen R. L., Rampelberg G., Ras R. H. A., Rauwel E., Roozeboom F., Sajavaara T., Salami H., Savin H., Schneider N., Seidel T. E., Sundqvist J., Suyatin D. B., Torndahl T., van Ommen J. R., Wiemer C., Ylivaara O.M.E., Yurkevich O.* Review Article: Recommended reading list of early publications on Atomic Layer Deposition — Outcome of the «Virtual Project on the History of ALD» // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2017. V. 35. N 1. ID 010801. <https://doi.org/10.1116/1.4971389>

- [61] Aarik J., Akbashev A. R., Bechelany M., Becker J. S., Berdova M., Cameron D., Drozd V. E., Dubourdieu C., Elam J., Elliott S., Gottardi G., Grigoras K., Kanervo J. M., Koshtyal Yu., Kaariainen M.-L., Kaariainen T., Lamagra L., Malkov A., Malygin A., Molarius J., Nikkola J., Ozgit-Akgun C., Pedersen H., Puurunen R. L., Pyymaki Perros A., Ras R. H. A., Roozeboom F., Sajavaara T., Savin H., Seidel T. E., Sundberg P., Sundqvist J., Tallarida M., van Ommen J. R., Wiemer C., Ylivaara O. M. E. On the Early History of ALD: Molecular Layering // 14th Int. Conf. on Atomic Layer Deposition (ALD 2014). Kyoto, 2014. P. 169.
- [62] Aarik J., Akbashev A. R., Bechelany M., Becker J. S., Berdova M., Cameron D., Drozd V. E., Dubourdieu C., Elam J., Elliott S., Gottardi G., Grigoras K., Kanervo J. M., Koshtyal Yu., Kaariainen M.-L., Kaariainen T., Lamagra L., Malkov A., Malygin A., Molarius J., Nikkola J., Ozgit-Akgun C., Pedersen H., Puurunen R. L., Pyymaki Perros A., Ras R. H. A., Roozeboom F., Sajavaara T., Savin H., Seidel T. E., Sundberg P., Sundqvist J., Tallarida M., van Ommen J. R., Wiemer C., Ylivaara O. M. E. Overview of Early Publications on Atomic Layer Deposition // 14th Int. Conf. on Atomic Layer Deposition (ALD 2014). Kyoto, 2014. P. 170.
- [63] Aarik J., Aav J., Ahvenniemi E., Akbashev A. R., Ali S., Bechelany M., Berdova M., Bodalyov I., Boyadjiev S., Cameron D., Chekurov N., Chen R., Chubarov M., Cremers V., Devi A., Drozd V. E., Elnikova L., Gottardi G., Goulas A., Grigoras K., Hausmann D., Hwang Ch. S., Jen Sh.-H., Junige M., Kallio T., Kanervo J., Khmel'nitskiy I., Kim D. H., Klibanov L., Koshtyal Yu., Krause O., Kuhs Ja., Kärkkäinen I., Kääriäinen M.-L., Kääriäinen T. O., Lamagna L., Łapicki A., Leskelä M., Lipsanen H., Malkov A., Malygin A., Mattelaer F., A Mennad., Miltzer Ch., Molarius Jy., Norek M., Ozgit-Akgun C., Panov M., Pedersen H., Peña L. F., Piallat F., Popov G., Puurunen R. L., Perros A. P., Rampelberg G., Ras R. H. A., Rauwel E., Roozeboom F., Sajavaara T., Salami H., Savin H., Schneider N., Seidel Th. E., Sundberg P., Sundqvist J., Suyatin D., Tallarida M., Törndahl T., Utriainen M., van Ommen J. R., Waechtler Th., Weckman T., Wiemer C., Yim J., Ylivaara O. M. E., Yurkevich O. Overview of doctoral theses on Atomic Layer Deposition collected in the Virtual Project on the History of ALD // EuroCVD 22 — Baltic ALD 16 Conf. Luxembourg, 2019. ID P. 1–13.
- [64] Puurunen R. L. Learnings from an Open Science Effort: Virtual Project on the History of ALD // ECS Trans. 2018. V. 86. N 6. P. 3–17. <https://doi.org/10.1149/08606.0003ecst>
- [65] Parsons G. N., Elam J. W., George S. M., Haukka S., Jeon H., Kessels W. M. M., Leskela M., Poodt P., Ritala M., Rossmagel S. M. Erratum: «History of Atomic Layer Deposition and its relationship with the American Vacuum Society» [J. Vac. Soc. Technol. A. V. 31. ID 050818 (2013)] // J. Vac. Soc. Technol. A. 2020. V. 38. N 3. ID 037001. <https://doi.org/10.1116/6.0000143>
- [66] Алесковский В. Б. Химия и технология твердых веществ // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 10. С. 2145–2157. [Aleskovskii V. B. Chemistry and technology of solids // J. Appl. Chem. USSR. 1974. V. 47. N 10. P. 2207–2217].
- [67] Алесковский В. Б. Химическая сборка материалов // Вестн. АН СССР. 1975. Т. 45. № 6. С. 48–52.
- [68] Алесковский В. Б. О химическом строении веществ, обладающих поглотительной способностью и каталитической активностью // Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 569–587.
- [69] Алесковский В. Б. Некоторые закономерности реакций высокомолекулярных соединений с низкомолекулярными соединениями. Л.: ЛЭТИ, 1963. Вып. 34 (4). 14 с.
- [70] Кольцов С. И. Синтез «многослойных» неорганических полимеров // Науч.-техн. конф. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1963. С. 27.
- [71] Алесковский В. Б., Кольцов С. И. Некоторые закономерности реакций молекулярного наслаивания // Науч.-техн. конф. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1965. С. 67.
- [72] Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Классификация химических превращений неорганических высокомолекулярных соединений // Науч.-техн. конф. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1967. С. 13–15.
- [73] Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978. 255 с.
- [74] Кольцов С. И. Синтез твердых веществ методом молекулярного наслаивания: Автореф. докт. дис. Л., 1971. 39 с.
- [75] Кольцов С. И. Состав и химическое строение твердых веществ. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1987. 84 с.
- [76] Кольцов С. И. Реакции молекулярного наслаивания. СПб: СПбТИ, 1992. 63 с.
- [77] Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Силикагель, его строение и химические свойства. Л.: Госхимиздат, 1963. 96 с.
- [78] Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Влияние степени дегидратации силикагеля на механизм гидролиза на нем трихлорсилана // ЖФХ. 1967. Т. 41. № 3. С. 665–666 [Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Effect of degree of dehydration of silica gel on mechanism of hydrolysis of trichlorosilane // J. Phys. Chem. USSR. 1967. V. 41. N 3. P. 336–337].
- [79] Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Влияние степени дегидратации силикагеля на механизм гидролиза

- адсорбированного четыреххлористого титана // ЖФХ. 1968. Т. 42. № 5. С. 1210–1214 [Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Effect of degree of dehydration of silica gel on mechanism of hydrolysis of adsorbed titanium tetrachloride // J. Phys. Chem. USSR. 1968. V. 42. N 5. P. 630–632].
- [80] Шевяков А. М., Кузнецова Г. Н., Алесковский В. Б. Взаимодействие тетрахлоридов титана и германия с гидратированным кремнеземом // Химия высокотемпературных материалов. Л.: Наука, 1967. С. 149–155.
- [81] Кольцов С. И., Алесковский В. Б., Кузнецова Г. Н., Рослякова Н. Г. Реакция тетрахлорида германия с силикагелем // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 8. С. 1509–1510 [Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B., Kuznetsova G. N., Roslyakova N. G. Reaction of germanium tetrachloride with silica gel // Inorg. Mater. 1967. V. 3. N 8. P. 1318–1319].
- [82] Кольцов С. И. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого титана с силикагелем // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 5. С. 1023–1028 [Kol'tsov S. I. Preparation and investigation of the products of interaction between titanium tetrachloride and silica gel // J. Appl. Chem. USSR. 1969. V. 42. N 5. P. 975–979].
- [83] Кольцов С. И., Волкова А. Н., Алесковский В. Б. Получение и исследование химического состава продуктов последовательной хемосорбции хлоридов титана и фосфора на поверхности силикагеля // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 5. С. 1028–1034 [Kol'tsov S. I., Volkova A. N., Aleskovskii V. B. Preparation and investigation of the chemical composition of the products formed by successive chemisorption of titanium and phosphorus chlorides on the surface of silica gel // J. Appl. Chem. USSR. 1969. V. 42. N 5. P. 980–984].
- [84] Свешникова Г. В., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Изучение взаимодействия четыреххлористого титана с гидроксильной поверхностью монокристаллов кремния // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 2. С. 430–431 [Sveshnikova G. V., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Interaction of titanium tetrachloride with hydroxylated silicon surfaces // J. Appl. Chem. USSR. 1970. V. 43. N 2. P. 432–434].
- [85] Свешникова Г. В., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Синтез слоя двуокиси кремния заданной толщины на поверхности кремния методом молекулярного наслаивания // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 5. С. 1150–1152 [Sveshnikova G. V., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Formation of a silica layer of predetermined thickness on silicon by the molecular-layering method // J. Appl. Chem. USSR. 1970. V. 43. N 5. P. 1155–1157].
- [86] Кольцов С. И. Изучение взаимодействия трихлорсилана с силикагелем // ЖПХ. 1965. Т. 38. № 6. С. 1384 [Kol'tsov S. I. Interaction of trichlorosilane with silica gel // J. Appl. Chem. USSR. 1965. V. 38. N 6. P. 1352].
- [87] Кольцов С. И., Кузнецова Г. Н., Алесковский В. Б. Свойства диоксохлорсилановых групп на поверхности кремнезема // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 5. С. 894–895 [Kol'tsov S. I., Kuznetsova G. N., Aleskovskii V. B. Properties of dioxochlorosilane groups on the surface of silica // Inorg. Mater. 1967. V. 3. N 5. P. 800–801].
- [88] Кольцов С. И., Кузнецова Г. Н., Алесковский В. Б. Изучение стехиометрии продуктов реакции трихлорсилана с функциональными группами поликремнекислоты // ЖПХ. 1967. Т. 40. № 12. С. 2774–2777 [Kol'tsov S. I., Kuznetsova G. N., Aleskovskii V. B. Study of the stoichiometry of the products formed in the reaction of trichlorosilane with the functional groups of polysilicic acid // J. Appl. Chem. USSR. 1967. V. 40. N 12. P. 2644–2646].
- [89] Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Исследование взаимодействия треххлористого фосфора с силикагелем // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5. № 1. С. 178–179 [Volkova A. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Study of the interaction between phosphorus trichloride and silica gel // Inorg. Mater. 1969. V. 5. N 1. P. 178–179].
- [90] Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Взаимодействие треххлористого фосфора с силикагелем // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 3. С. 247–249.
- [91] Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого германия с силикагелем // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 9. С. 1950–1956 [Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Preparation and investigation of products formed by interaction of germanium tetrachloride with silica gel // J. Appl. Chem. USSR. 1969. V. 42. N 9. P. 1838–1842].
- [92] Кольцов С. И., Волкова А. Н., Алесковский В. Б. Исследование взаимодействия треххлористого фосфора с гидратированной поверхностью фосфорсодержащего кремнезема // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 12. С. 1633–1636.
- [93] Кольцов С. И. Изменение структуры силикагеля при формировании на его поверхности слоя двуокиси титана // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 9. С. 1956–1959 [Kol'tsov S. I. Changes in the structure of silica gel during formation of a layer of titanium dioxide on its surface // J. Appl. Chem. USSR. 1970. V. 43. N 9. P. 1976–1979].
- [94] Рачковский Р. Р., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Изучение взаимодействия четыреххлористого олова с силикагелем // ЖНХ. 1970. Т. 15. № 11. С. 3158 [Rachkovskii R. R., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Reaction of tin tetrachloride with silica gel // J. Inorg. Chem. USSR. 1970. V. 15. N 11. P. 1646–1647].

- [95] Копылов В. Б., Волкова А. Н., Кольцов С. И., Смирнов В. М., Алесковский В. Б. Взаимодействие хлористого алюминия с силикагелем // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. № 6. С. 957–959.
- [96] Волкова А. Н., Малыгин А. А., Смирнов В. М., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. О взаимодействии хлористого хромила с силикагелем // ЖОХ. 1972. Т. 42. № 7. С. 1431–1434 [Volkova A. N., Malygin A. A., Smirnov V. M., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Interaction between chromyl chloride and silica gel // J. Gen. Chem. USSR. 1972. V. 42. N 7. P. 1422–1424].
- [97] Кольцов С. И., Малыгин А. А., Волкова А. Н., Алесковский В. Б. Влияние степени гидроксирования поверхности кремнезема на хемосорбцию хлорокси ванадия // ЖФХ. 1973. Т. 47. № 4. С. 988–991 [Kol'tsov S. I., Malygin A. A., Volkova A. N., Aleskovskii V. B. Effect of degree of hydroxylation of silica chemisorption of vanadyl trichloride // J. Phys. Chem. USSR. 1973. V. 47. N 4. P. 558–560].
- [98] Малыгин А. А., Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. О взаимодействии оксихлорида ванадия (V) с кремнеземом // ЖОХ. 1973. Т. 43. № 11. С. 1436–1440 [Malygin A. A., Volkova A. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Reaction of vanadyl trichloride with silica // J. Gen. Chem. USSR. 1973. V. 43. N 11. P. 1426–1429].
- [99] Ухова Т. В., Волкова А. Н., Малыгин А. А., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Исследование реакции бромид бора с кремнеземом // ЖФХ. 1974. Т. 48. № 6. С. 1565–1566 [Ukhova T. V., Malygin A. A., Volkova A. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Reaction of boron bromide with silica // J. Phys. Chem. USSR. 1974. V. 48. N 6. P. 1565–1566].
- [100] Ухова Т. В., Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Взаимодействие бромид бора с силикагелем // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. № 6. С. 795–797.
- [101] Кольцов С. И., Копылов В. Б., Смирнов В. М., Алесковский В. Б. Синтез и исследование алюминий-кислородных слоев на поверхности кремнезема // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 3. С. 516–519 [Kol'tsov S. I., Kopylov V. B., Smirnov V. M., Aleskovskii V. B. Synthesis and investigation of aluminum-oxygen layers on the surface of silica // J. Appl. Chem. USSR. 1976. V. 49. N 3. P. 525–528].
- [102] Степанова Н. А., Смирнов В. М., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Изучение взаимодействия хлорида цинка с силикагелем // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 2. С. 465 [Stepanova N. A., Smirnov V. M., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Study of the reaction between zinc chloride and silica gel // J. Appl. Chem. USSR. 1977. V. 50. N 2. P. 450].
- [103] Пак В. Н. Строение поверхностных комплексов, полученных в результате взаимодействия  $\text{VOCl}_3$  с силикагелем и аэросилом // ЖФХ. 1976. Т. 50. № 6. С. 1404–1407 [Pak V. N. Structure of surface complexes obtained by reaction of  $\text{VOCl}_3$  with silica and aerosil // J. Phys. Chem. USSR. 1976. V. 50. N 6. P. 1404–1407].
- [104] Кухарская Э. В., Макарская В. М., Цветкова М. Н., Кольцов С. И., Воронков М. Г. Защита стеклянных и кварцевых волокон титаноксидными покрытиями // ЖПХ. 1980. Т. 53. № 9. С. 2086–2088 [Kukharskaya E. V., Makarskaya V. M., Tsvetkova M. N., Koltsov S. I., Voronkov M. G. Protection of glass and quartz fibers by titanium oxide coatings // J. Appl. Chem. USSR. 1980. V. 53. N 9. P. 1546–1548].
- [105] Цветкова М. Н., Малыгин А. А., Кольцов С. И. Синтез и исследование титаноксидных покрытий на поверхности стеклянных микросфер // ЖПХ. 1980. Т. 53. № 6. С. 1226–1229 [Tsvetkova M. N., Malygin A. A., Koltsov S. I. Synthesis and examination of titanium oxide coatings on glass microspheres // J. Appl. Chem. USSR. 1980. V. 53. N 6. P. 952–954].
- [106] Кольцов С. И., Малков А. А., Смирнов Е. П., Алесковский В. Б. Химическая гомогенизация поверхности углерода // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 6. С. 1242–1244 [Kol'tsov S. I., Malkov A. A., Smirnov E. P., Aleskovskii V. B. Chemical homogenization of carbon surfaces // J. Appl. Chem. USSR. 1976. V. 49. N 6. P. 1277–1280].
- [107] Ковальков В. И., Смирнов Е. П., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Синтез протонодонорных ОН-групп на поверхности высокодисперсного углерода // ЖОХ. 1976. Т. 46. № 9. С. 2151–2152 [Koval'kov V. I., Smirnov E. P., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Synthesis of proton-donor OH-groups on the surface of highly dispersed carbon // J. Gen. Chem. USSR. 1976. V. 46. N 9. P. 2069–2070].
- [108] Смирнов Е. П., Гордеев С. К., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Синтез галоид-функциональных групп на поверхности алмаза // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 11. С. 2572–2577 [Smirnov E. P., Gordeev S. K., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Synthesis of halide functional groups on the surface of diamond // J. Appl. Chem. USSR. 1978. V. 51. N 11. P. 2451–2455].
- [109] Смирнов Е. П., Гордеев С. К., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Синтез гидридфункциональных групп на поверхности алмаза // ЖПХ. 1979. Т. 52. № 1. С. 199–201 [Smirnov E. P., Gordeev S. K., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Synthesis of hydride functional groups on the surface of diamond // J. Appl. Chem. USSR. 1979. V. 52. N 1. P. 176–178].
- [110] Малков А. А., Кольцов С. И., Ивин В. Д., Смирнов Е. П., Алесковский В. Б. Влияние модифицирования поверхности углеродных волокон титаноксидными группами на их реакцию

- способность // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 7. С. 1624–1626 [Malkov A. A., Kol'tsov S. I., Ivin V. D., Smirnov E. P., Aleskovskii V. B. Effect of surface modification of carbon fibers with titanium oxide groups on their reactivity // J. Appl. Chem. USSR. 1976. V. 49. N 7. P. 1650–1652].
- [111] А. с. SU 801538 А1 (опубл. 1980). Способ получения огнестойкого пенопласта.
- [112] Барсова В. В., Кольцов С. И., Малыгин А. А., Трифонов С. А. Влияние фосфорсодержащих добавок на свойства пенопласта марки ПЭН-И // Пласт. массы. 1981. № 7. С. 59.
- [113] Кольцов С. И., Дрозд В. Е., Редрова Т. А., Алесковский В. Б. Исследование структуры титаноксидных слоев, синтезированных методом молекулярного наслаивания на поверхности монокристаллических подложек // ДАН СССР. 1977. Т. 235. № 5. С. 1090–1092 [Kol'tsov S. I., Drozd V. E., Redova T. A., Aleskovskii V. B. Investigation of the structure of titanium oxide layers synthesized by molecular stratification on the surface of single-crystal backings // Dokl. Phys. Chem. 1977. V. 235. P. 794–796].
- [114] Еремеева М. А., Нечипоренко А. П., Кузнецова Г. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Исследование сверхтонких окисных пленок SiO<sub>2</sub> на поверхности монокристаллического германия // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 10. С. 2332–2333 [Eremeeva M. A., Nechiporenko A. P., Kuznetsova G. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Investigation of ultrathin SiO<sub>2</sub> films on the surface of single-crystal germanium // J. Appl. Chem. USSR. 1974. V. 47. N 10. P. 2390–2391].
- [115] Кольцов С. И., Гаршин А. П., Малыгин А. А., Карасева М. Исследование продуктов взаимодействия хлористого хромилла с карбидом кремния // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 2. С. 168–171.
- [116] Пак В. Н., Вентов Н. Г., Кольцов С. И. Электронные спектры сверхтонких титаноокислородных пленок на поверхности кварца // ТЭХ. 1974. Т. 10. № 5. С. 711–713 [Pak V. N., Ventov N. G., Kol'tsov S. I. The electronic spectrum of ultra thin titanium oxide films on the surface of quartz // Theor. Exp. Chem. 1974. V. 10. N 5. P. 711–713].
- [117] Малыгин А. А. Взаимодействие оксихлоридов ванадия, хрома и фосфора с силикагелем — реакции молекулярного наслаивания: Автореф. канд. дис. Л., 1973. 21 с.
- [118] Волкова А. Н., Малыгин А. А., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Изучение взаимодействия хромсодержащего силикагеля с треххлористым фосфором // ЖОХ. 1975. Т. 44. № 1. С. 3–7 [Volkova A. N., Malygin A. A., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Interaction of chromium-containing silica gel with phosphorus trichloride // J. Gen. Chem. USSR. 1975. V. 44. N 1. P. 3–7].
- [119] Волкова А. Н., Малыгин А. А., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. О химическом составе продуктов взаимодействия фосфор (III) и фосфор (V) содержащих кремнеземов с оксихлоридом ванадия // ЖНХ. 1975. Т. 20. № 10. С. 2695–2698 [Volkova A. N., Malygin A. A., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Chemical composition of reaction products of silicon-containing phosphorus (III) and silicon-containing phosphorus (V) with vanadium oxochloride // J. Inorg. Chem. USSR. 1975. V. 20. N 10. P. 2695–2698].
- [120] Малыгин А. А., Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Изучение окислительно-восстановительных реакций треххлористого фосфора и оксихлорида ванадия(V) с ванадий(V)- и фосфор(III)-содержащими силикагелями // ЖОХ. 1976. Т. 46. № 10. С. 2166–2169 [Malygin A. A., Volkova A. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Oxidation-reduction reactions of phosphorus trichloride and vanadyl(V) chloride with vanadium(V)- and phosphorus(III)-containing silica gels // J. Gen. Chem. USSR. 1976. V. 46. N 10. P. 2085–2088].
- [121] Малыгин А. А., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. О химическом составе хром-фосфорсодержащего кремнезема, синтезированного методом молекулярного наслаивания // ЖОХ. 1980. Т. 50. № 12. С. 2633–2636 [Malygin A. A., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Chemical composition of silica containing chromium and phosphorus synthesized by the molecular-stratification method // J. Gen. Chem. USSR. 1980. V. 50. N 12. P. 2121–2123].
- [122] Алесковский В. Б., Дрозд В. Е., Губайдуллин В. И., Романьчев А. И. Получение тонких пленок соединений постоянного состава типа A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> методом химической сборки // ДАН СССР. Сер. Химия. 1986. Т. 291. № 1. С. 136–139 [Aleskovskii V. B., Drozd V. E., Gubaidullin V. I., Romanichev A. I. Deposition of A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> thin solid films with constant composition by method of chemical assembly // Dokl. Akad. Nauk SSSR. Serija: Khimija. 1986. V. 291. N 1. P. 136–139].
- [123] Халиф В. А., Аптекарь Е. Л., Крылов О. В., Ольман Г. Теплоты адсорбции кислорода на окиси ванадия, нанесенной на аэросил методом молекулярного наслаивания // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 4. С. 1055–1059.
- [124] Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980. 245 с.
- [125] Близняков Г. М., Петров К. О некоторых морфологических особенностях покрытий, полученных реакцией молекулярного наслаивания — одно-

- мерная модель // Докл. Българ. АН. 1974. Т. 27. № 3. С. 365–368.
- [126] Hanke W., Bienert R., Jerschke H.-G. Untersuchungen an katalytisch aktiven oberflächenverbindungen. I. Herstellung und untersuchung von Vanadinoxid-Phasen auf SiO<sub>2</sub> // Z. anorg. allgem. Chem. 1975. Bd 414. N 2. S. 109–129. <https://doi.org/10.1002/zaac.19754140203>
- [127] Öhlmann G. Oxidische Cluster und Oberflächenverbindungen des Vanadiums auf SiO<sub>2</sub> als heterogene Katalysatoren in Oxidationsreaktionen // Z. für Chemie. 1984. Bd 24. N 5. S. 161–169. <https://doi.org/10.1002/zfch.19840240502>
- [128] Suntola T. Atomic Layer Epitaxy // Mater. Sci. Rep. 1989. V. 4. N 5. P. 261–312. [https://doi.org/10.1016/S0920-2307\(89\)80006-4](https://doi.org/10.1016/S0920-2307(89)80006-4)
- [129] Putkonen M., Niinistö L. Organometallic precursors for Atomic Layer Deposition // Precursor Chemistry of Advanced Materials. CVD, ALD and Nanoparticles / Ed. by R. A. Fischer. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 125–145. <https://doi.org/10.1007/b136145>
- [130] Sneh O., Clark-Phelps R. B., Londergan A. R., Winkler J., Seidel T. E. Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing // Thin Solid Films. 2002. V. 402. N 1–2. P. 248–261. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01678-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01678-9)
- [131] Niinistö L., Paeivaesari J., Niinistö J., Putkonen M., Nieminen M. Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials // Phys. Status Solidi A. 2004. V. 201. N 7. P. 1443–1452. <https://doi.org/10.1002/pssa.200406798>
- [132] Ylilampi M. Mass transport in Atomic Layer Deposition carrier gas reactors // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. N 7. P. 2474–2479. <https://doi.org/10.1149/1.2044323>
- [133] Skarp J. I., Soininen P. J., Soininen P. T. ALE-reactor for large area depositions // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 112. P. 251–254. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)01000-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)01000-8)
- [134] Hart J. A., Lenway S. A., Murtha T. A history of electroluminescent displays. Bloomington, IN: Indiana Univ., 1999. 19 p.
- [135] Pat. FI 52359 C (publ. 1977). Menetelmä ja laite yhdisteohutkalvojen kasvattamiseksi; Pat. U.S. 4058430 A (publ. 1977). Method for producing compound thin films; Пат. SU 810085 A3 (опубл. 1981). Способ получения составных пленок неорганических соединений.
- [136] Айда А. К., Таммик А.-А. А. О новом методе изготовления тонкопленочных электролюминесцентных структур // Учен. зап. Тартуск. ун-та. Вып. 655. Тарту, 1983. С. 120–129.
- [137] А. с. SU 997795 A1 (опубл. 1983). Способ получения адсорбента паров воды.
- [138] А. с. SU 1219132 A (опубл. 1986). Способ получения адсорбента паров воды.
- [139] А. с. SU 1344400 A2 (опубл. 1987). Способ получения адсорбента паров воды.
- [140] А. с. SU 1551648 A1 (опубл. 1990). Способ получения ванадийсодержащего индикаторного силикагеля.
- [141] Малыгин А. А. Синтез и исследование физико-химических свойств ванадийсодержащего кремнезема — индикатора влажности // Химия и технология неорган. материалов. Ставрополь: РТП ВНИИЛ, 1982. Вып. 23. С. 24–28.
- [142] А. с. SU 1018710 A (опубл. 1983). Способ получения ванадийсодержащего силикагеля.
- [143] Дергачев В. Ф., Кольцов С. И., Малков А. А., Малыгин А. А. Стабилизация внутренней среды приборов типа ПГ-1В // Технология авиационного приборо- и агрегатостроения. М.: МАП, 1984. Вып. 2. С. 50–52.
- [144] Зорин В. Я., Лушкина Т. Л., Малыгин А. А., Шевченко Г. К. Материалы — сорбенты для стабилизации газовой среды микросборок // Электрон. пром-сть. 1992. № 3. С. 51–54.
- [145] Лысцов А. И., Щербин Н. И. Модификация поверхности диоксида титана методом молекулярного наслаивания // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1982. № 6. С. 14–16.
- [146] Raaijmakers I. J. Current and future applications of ALD in micro-electronics // ECS Trans. 2011. V. 41. N 2. P. 3–17. <https://doi.org/10.1149/1.3633649>
- [147] А. с. SU 1359261 A1 (опубл. 1987). Устройство для синтеза оксидных покрытий.
- [148] Кольцов С. И., Кучеров С. В., Дергачев В. Ф., Малыгин А. А., Протодьяконов И. О., Юленец Ю. П. Многосекционный колонный реактор // Хим. и нефт. машиностроение, науч.-техн. реферат. сб. Вып. 6. М.: МХП, 1983. С. 1–2.
- [149] Толмачев В. А. Исследование возможности применения гравиметрического метода для изучения процесса молекулярного наслаивания на дисперсных кремнеземных образцах // ЖПХ. 1982. Т. 55. № 6. С. 1410–1412 [Tolmachev V. A. Possibility of the use of a gravimetric method for studying the process of molecular layering in disperse silica samples // J. Appl. Chem. USSR. 1982. V. 55. N 6. P. 1298–1299].
- [150] Толмачев В. А., Окатов М. А. Исследования процесса синтеза сверхтонких слоев титанооксида в пористом стекле // Опт.-мех. пром-сть. 1983. № 2. С. 38–41 [Tolmachev V. A., Okatov M. A. Investigation of the synthesis process and properties of titanium-oxide films, formed by molecular deposition method // Sov. J. Opt. Technol. 1983. V. 50. N 11. P. 706–708].

- [151] Романычев А. И. Адсорбционные взаимодействия в процессе роста пленок сульфидов цинка и кадмия // ЖПХ. 1992. Т. 65. № 12. С. 2672–2676 [Romanychev A. I. Adsorption interactions in growth process of films of zinc and cadmium sulfides // Russ. J. Appl. Chem. 1992. V. 65. N 12. P. 2672–2676].
- [152] Кольцов С. И., Громов В. К., Алесковский В. Б. Исследование методом иммерсионной эллипсометрии системы монокристаллический кремний — сверхтонкий слой оксида титана, синтезированный методом молекулярного наслаивания // Эллипсометрия — метод исследования поверхности / Отв. ред. А. В. Ржанов. Новосибирск: Наука, 1983. С. 70–73.
- [153] Громов В. К., Кольцов С. И. Аномальное поведение эллипсометрических параметров системы подложка — титанкислородный слой, наблюдаемое в процессе синтеза слоя методом молекулярного наслаивания на поверхности диэлектриков, полупроводников, металлов // Эллипсометрия — метод исследования поверхности / Отв. ред. А. В. Ржанов. Новосибирск: Наука, 1983. С. 73–76.
- [154] Кольцов С. И., Яковлев А. С., Бухалов Л. Л. Сверхтонкие слои титанооксида на поверхности кремния и эллипсометрическое исследование границы сопряжения их структур // Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. № 5. С. 75–81.
- [155] Коштыл Ю. М., Малков А. А., Малыгин А. А. Влияние температуры на формирование титаноксидных структур на мелкопористом кремнеземе // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 1. С. 43–50 [Koshtyal Y. M., Malkov A. A., Malygin A. A. Temperature influence on the formation of titanium-oxide structures on finely porous silica // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. N 1. P. 41–48. <https://doi.org/10.1134/S1070363211010075>].
- [156] Дорофеев В. П., Соснов Е. А., Малыгин А. А. Исследование методами СЗМ и эллипсометрии начальных стадий формирования нанопленок оксидов титана и олова на Si/SiO<sub>2</sub> // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 2. С. 55–60.
- [157] Marin E., Lanzutti A., Andreatta F., Lekka M., Guzman L., Fedrizzi L. Atomic Layer Deposition: State-of-the-art and research/industrial perspectives // Corros. Rev. 2009. V. 29. N 5–6. P. 191–208. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2011.010>
- [158] Kääriäinen M.-L., Kääriäinen T. O., Cameron D. C. Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties // Thin Solid Films. 2009. V. 517. N 24. P. 6666–6670. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.001>
- [159] Lanza M. A review on resistive switching in high-k dielectrics: A nanoscale point of view using Conductive Atomic Force Microscope // Materials. 2014. V. 7. N 3. P. 2155–2182. <https://doi.org/10.3390/ma7032155>].
- [160] Liu R., Han L., Huang Zh., Ferrer I. M., Smets A. H. M., Zeman M., Brunschwigg B. S., Lewis N. S. A low-temperature synthesis of electrochemical active Pt nanoparticles and thin films by Atomic Layer Deposition on Si(111) and glassy carbon surfaces // Thin Solid Films. 2015. V. 586. P. 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.018>
- [161] Wang W.-N., Wu F., Myung Y., Niedzwiedzki D. M., Im H. S., Park J., Banerjee P., Biswas P. Surface engineered CuO nanowires with ZnO islands for CO<sub>2</sub> photoreduction // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. N 10. P. 5685–5692. <https://doi.org/10.1021/am508590j>
- [162] Edy R., Zhao Y., Huang G. S., Shi J. J., Zhang J., Solovev A. A., Mei Y. TiO<sub>2</sub> nanosheets synthesized by atomic layer deposition for photocatalysis // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2016. V. 26. N 5. P. 493–497. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.08.010>
- [163] Yersak A. S., Lewis R. J., Tran J., Lee Y.-Ch. Characterization of thin film dissolution in water with in situ monitoring of film thickness using reflectometry // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. N 27. P. 17622–17630. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03606>
- [164] Piltaver I. K., Peter R., Šarić I., Salamon K., Badovinac I. J., Koshmak K., Nannarone S., Marion I. D., Petravić M. Controlling the grain size of polycrystalline TiO<sub>2</sub> films grown by Atomic Layer Deposition // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 419. P. 564–572. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.146>
- [165] Zhuiykov S., Hyde L., Hai Zh., Akbari M. K., Kats E., Detavernier Ch., Xue Ch., Xu H. Atomic Layer Deposition-enabled single layer of tungsten trioxide across a large area // Appl. Mater. Today. 2017. V. 6. P. 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.12.004>
- [166] Huang Y., Liu L., Zhao W., Chen Y. Preparation and characterization of molybdenum disulfide films obtained by one-step Atomic Layer Deposition method // Thin Solid Films. 2017. V. 624. P. 101–105. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.015>
- [167] Lee N., Choi H., Park H., Choi Y., Yuk H., Lee J., Jeon H. Investigation of the growth of few-layer SnS<sub>2</sub> thin films via Atomic Layer Deposition on an O<sub>2</sub> plasma-treated substrate // Nanotechnology. 2020. V. 31. N 26. ID 265604. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8041>
- [168] Соснов Е. А., Кочеткова А. С. Возможности атомно-силовой микроскопии для исследования продуктов молекулярного наслаивания // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 5. С. 3–16. <https://doi.org/10.1134/S0207352819010189>

- [*Sosnov E. A., Kochetkova A. S.* Atomic Force Microscopy for studies of Molecular Layering products // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2018. V. 12. N 6. P. 1310–1322. <https://doi.org/10.1134/S102745101901018X>].
- [169] *Пак В. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.* Спектр диффузного отражения поверхности титансодержащего кремнезема // *ТЭХ.* 1973. Т. 9. № 4. С. 567–569 [*Pak V. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B.* The diffuse reflection spectrum of the surface of titanium-containing silica // *Theor. Exp. Chem.* 1973. V. 9. N 4. P. 567–569].
- [170] *Пак В. Н.* Строение поверхностных комплексов, полученных в результате взаимодействия  $\text{VOCl}_3$  с силикагелем и аэросилами // *ЖФХ.* 1976. Т. 50. № 6. С. 1404–1406 [*Pak V. N.* Structure of surface complexes formed by the interaction of  $\text{VOCl}_3$  with silica gel and aerosil // *J. Phys. Chem USSR.* 1976. V. 50. N 6. P. 1404–1407].
- [171] *Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.* Новый вариант обработки электронных спектров диффузного отражения // *ЖФХ.* 2009. Т. 83. № 4. С. 746–752 [*Sosnov E. A., Malkov A. A., Malygin A. A.* A new approach to processing Electronic Diffuse Reflectance Spectra // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 83. N 4. P. 642–648. <https://doi.org/10.1134/S0036024409040219>].
- [172] *Sosnov E. A., Malkov A. A.* Electronic Spectroscopy of Diffuse Reflection — A promising method for quantifying the coordination states of the atoms in the superficial layer of dispersed materials // *Optical Spectroscopy: Technology, Properties and Performance* / Ed. by N. Tomozeiu. New York, USA: Nova Sci. Publ., 2014. P.149–171.
- [173] *Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.* Строение продуктов хемосорбции  $\text{TiCl}_4$  на поверхности пористого кремнезема в процессе парофазного гидролиза // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. № 6. С. 1008–1014 [*Sosnov E. A., Malkov A. A., Malygin A. A.* Structure of the products of  $\text{TiCl}_4$  chemisorption on the surface of porous silica in the process of vapor-phase hydrolysis // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. N 6. P. 1176–1182. <https://doi.org/10.1134/S10703632100602>].
- [174] *Малков А. А., Кукушкина Ю. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А.* Синтез титаноксидных наноструктур методом молекулярного наслаивания на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 12. С. 1303–1310. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2012012X> [*Malkov A. A., Kukushkina Yu. A., Sosnov E. A., Malygin A. A.* Growth of titanium oxide nanostructures on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  by Atomic Layer Deposition // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. N 12. P. 1234–1241. <https://doi.org/10.1134/S0020168520120122>].
-

## ТЕПЛОВАЯ СТРУКТУРА ВОЛНЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ $\text{CaH}_2$ В ПОТОКЕ СМЕСИ $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$

© А. Ю. Лашков<sup>1</sup>, А. Д. Буланов<sup>1,2</sup>, О. Ю. Трошин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН,  
603951, г. Нижний Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина, д. 49

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н. И. Лобачевского,  
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23  
E-mail: lashkov@ihps-nnov.ru

Поступила в Редакцию 19 февраля 2021 г.

После доработки 21 июля 2021 г.

Принята к публикации 10 августа 2021 г.

*Проведено исследование встречной и спутной волн фильтрационного горения гидрида кальция в потоке смеси тетрафторида кремния и водорода при массовой доле тетрафторида кремния 0.8, 0.85, 0.9, 0.98. Построены пространственные профили волн горения, с помощью которых установлена тепловая структура встречной и спутной волн и определена ширина каждой зоны в волне горения для различного состава газовой смеси. Ширина зоны реакции с ростом концентрации газа-реагента в потоке во встречной волне увеличивается, а в спутной волне уменьшается. Структура встречной волны соответствует переходной волне горения, а структура спутной волны – нормальной волне горения.*

Ключевые слова: *тепловая структура волны; ширина зоны реакции; пространственный профиль*  
DOI: 10.31857/S004446182108003X

Теория фильтрационного горения изучает волны с различной тепловой структурой [1–5]. В волне реакции выделяют три основные зоны: предпламенная зона, где в результате межфазного теплообмена происходит интенсивное тепловыделение, но химическая реакция еще не идет; зона реакции, в которой происходит взаимодействие реагентов с выделением тепла; зона остывания продуктов реакции, где химическое взаимодействие не идет и температура снижается [1]. В некоторых процессах, протекающих в спутном потоке газа, между зоной реакции и зоной продуктов формируется зона догорания, где, как и в зоне реакции, идет взаимодействие реагентов, но менее интенсивно, и тепловыделение в зоне догорания не оказывает существенного влияния на процесс. По ширине зона догорания может превосходить зону реакции и предпламенную зону [2, 3].

По расположению холодной и нагретой зон относительно зоны реакции волны горения разделяют на два основных типа: нормальная — рост температуры от начального значения до максимума происходит бы-

стрее, чем снижение от максимума до начального значения, предпламенная зона и зона реакции сопоставимы по размерам; инверсная — рост температуры, формирование предпламенной зоны, размер которой превышает размер зоны реакции, и резкое снижение температуры до начального значения по окончании реакции [3, 4]. Температура в предпламенной зоне инверсной волны может быть равна температуре в зоне реакции, но химическое взаимодействие здесь не происходит, так как активный газ полностью расходуется в зоне реакции. Существуют волны с переходной структурой, когда нагрев до максимума и остывание до начального значения происходят с примерно одинаковой скоростью [5].

Процессы горения протекают в узких и широких зонах реакции. Горение с узкими зонами реакции, когда ширина предпламенной зоны много больше ширины зоны реакции, характерно для смесей газов [6]. Узкой называется зона реакции, ширина которой меньше кондуктивной ширины, где теплоперенос осуществляется только за счет теплопроводности

твердой фазы. Горение гетерогенных составов твердое–твердое, твердое–газ и т. д. протекает в широкой зоне реакции, ширина которой больше кондуктивной ширины и сопоставима с шириной предпламенной зоны. Теплоперенос в широкой зоне реакции наряду с теплопроводностью осуществляется за счет фильтрации газа [1, 7, 8]. Авторы [8] исследовали пространственные профили горения смесей порошков металлов (Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, Mo) с бором и установили, что горение во всех случаях протекает с широкими зонами реакции. В [9, 10] показано, что ведущими факторами формирования широкой зоны реакции являются фильтрационный перенос тепла и автоторможение реакции твердофазными продуктами.

Взаимодействие  $\text{SiF}_4$  и  $\text{CaH}_2$  в режиме фильтрационного горения изучалось в работах [11–13], но вопрос о тепловой структуре волны горения не рассматривался.

Цель работы — определение тепловой структуры волны фильтрационного горения  $\text{CaH}_2$  в потоке смеси  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$  и относительной ширины зоны реакции в зависимости от массовой доли газа-реагента.

### Экспериментальная часть

Эксперименты по взаимодействию газообразного  $\text{SiF}_4$  и порошкообразного  $\text{CaH}_2$  в режиме фильтрационного горения проводили в проточном реакторе по методике, описанной в [11]. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{SiF}_4$ , полученный в Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН по методике, описанной в [14], а также изготовленный в АО «ПО «Электрохимический завод», сертификат качества 53/5937, и  $\text{CaH}_2$ , полученный в Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН по методике [15]. В цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 120 см и диаметром 5 см, внутри которого коаксиально расположена стальная труба диаметром 1.4 см с шестью хромель-копелевыми термопарами, расстояние между которыми 20 см, засыпали порошок  $\text{CaH}_2$  (фракция 0.4–0.6 мм, насыпная плотность —  $1.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) и в направлении снизу вверх пропускали поток смеси газов ( $\text{SiF}_4$  — газ-реагент,  $\text{H}_2$  — газ-носитель) со скоростью 320–380 мл·мин<sup>-1</sup>. Реакцию инициировали с помощью резистивной печи, расположенной вверху реактора в месте нахождения хромель-копелевой термопары № 5. Сигналы с термопар обрабатывались аналого-цифровым преобразователем ADAM-4520 и поступали в память компьютера. По окончании эксперимента строили термограмму процесса с помощью программы OriginPro-7.0 [11].

Взаимодействие реагентов протекает по реакции (1) сначала во встречной волне (распространение волны горения происходит навстречу потоку газа-реагента сверху вниз в реакторе), а затем в спутной волне (волна горения распространяется вверх по реактору совместно с потоком газообразного реагента). Эксперименты проводили при массовой доле  $\text{SiF}_4$  в смеси 0.8, 0.85, 0.9, 0.98.

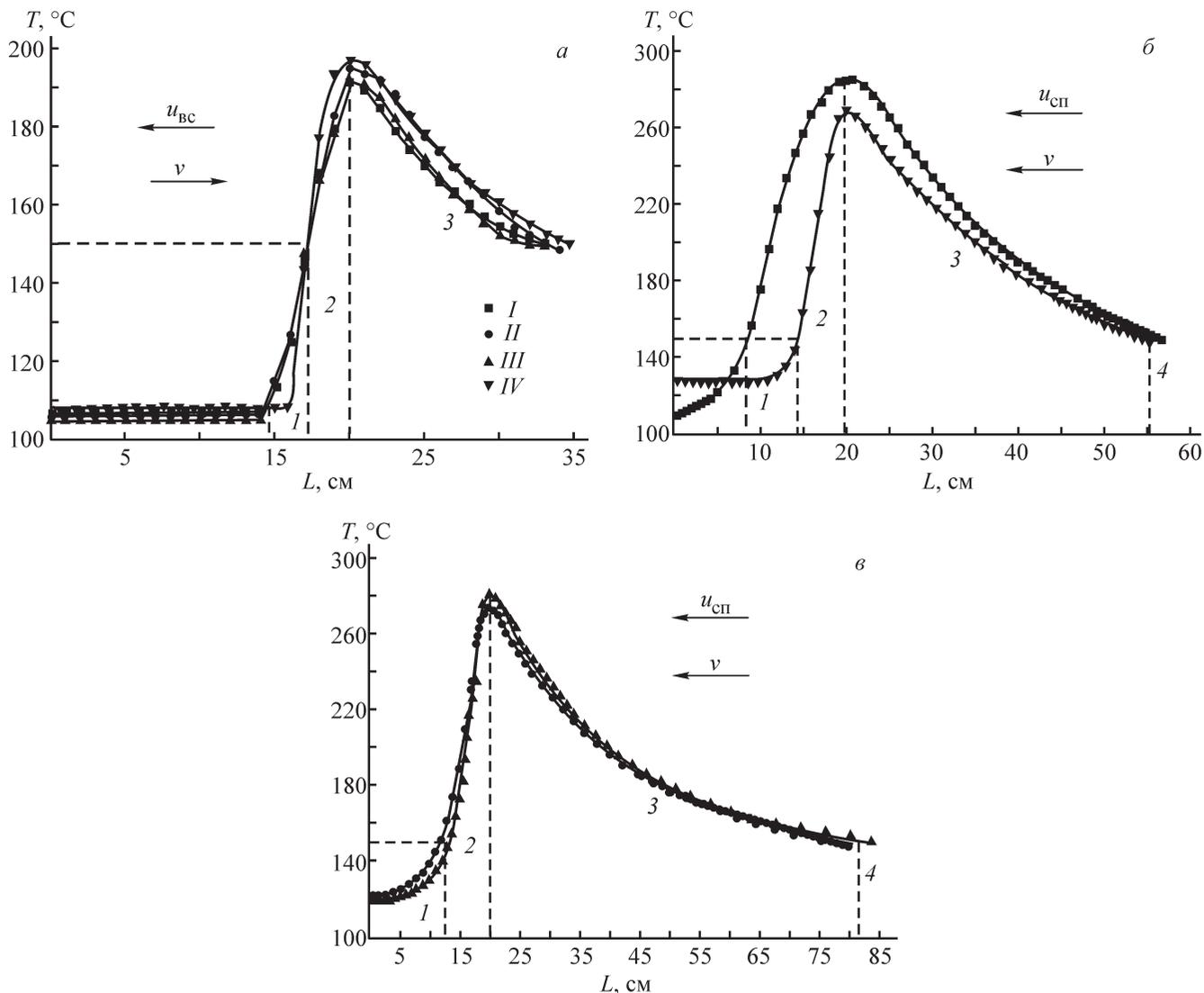


Зная линейную скорость распространения волны реакции, расстояние между соседними термопарами и значение температуры в волне в определенный момент времени, с помощью программы OriginPro-8 строили пространственный профиль волны горения — распределение температуры в волне горения по длине реактора.

### Обсуждение результатов

Встречная волна (см. рисунок, *a*) состоит из трех зон: предпламенной зоны, зоны реакции и зоны остывания твердофазных продуктов. В предпламенной зоне (см. рисунок, *a*, зона 1), ширина которой ограничена моментом заметного роста температуры (105–110°C) и начальной температурой реакции (150°C), происходит разогрев твердой фазы за счет тепла, поступающего из зоны реакции, но химическая реакция еще не идет.

В зоне реакции (см. рисунок, *a*, зона 2) по достижении 150°C происходит взаимодействие реагентов, сопровождающееся интенсивным тепловыделением, в результате которого температура достигает максимума 200°C. Зона реакции сопоставима по ширине с предпламенной зоной (3 см), и после начала реакции не наблюдается резких скачков температуры, что говорит об устойчивости волны горения и процесса в целом.  $\text{SiF}_4$  полностью расходуется в зоне реакции, превращаясь в моносилан ( $\text{SiH}_4$ ), который потоком водорода через остывающую твердую фазу (см. рисунок, *a*, зона 3) выводится из реактора, а твердая фаза остывает. Ширина зоны реакции не зависит от массовой доли реагента в потоке смеси газов (см. рисунок, *a*), однако при массовой доле  $\text{SiF}_4$  в смеси 0.98 наблюдается более резкий рост температуры, и предпламенная зона оказывается меньше по размеру, чем при массовых долях  $\text{SiF}_4$  0.8, 0.85 и 0.9. Вследствие более интенсивного тепловыделения растет линейная скорость распространения волны реакции [13], и времени на разогрев прилегающих слоев  $\text{CaH}_2$  требуется меньше, температура растет быстрее.



Пространственные профили волны горения  $\text{CaH}_2$  в  $\text{SiF}_4$ .

$v$  — направление движения потока смеси газов;  $u_{\text{вс}}$  — скорость распространения встречной волны;  $u_{\text{сп}}$  — скорость распространения спутной волны.

*a* — встречная волна (1 — предпламенная зона, 2 — зона реакции, 3 — зона продуктов реакции), массовая доля  $\text{SiF}_4$  в потоке смеси: I — 0.8, II — 0.85, III — 0.9, IV — 0.98; *б* — спутная волна (1 — предпламенная зона, 2 — зона реакции, 3 — зона догорания, 4 — зона твердофазных продуктов реакции), массовая доля  $\text{SiF}_4$  в потоке смеси: I — 0.8, II — 0.98; *в* — спутная волна (1 — предпламенная зона, 2 — зона реакции, 3 — зона догорания, 4 — зона твердофазных продуктов реакции), массовая доля  $\text{SiF}_4$  в потоке смеси: II — 0.85, III — 0.9.

После прохождения встречной волны происходит «отражение» волны горения от торца реактора, и в реакторе формируется и самораспространяется спутная волна горения (см. рисунок, б, в), которая по структуре и размеру зон отличается от встречной. Предпламенная зона и зона реакции в спутной волне в 2–4 раза больше, чем во встречной. Выделяющееся при химической реакции тепло фильтрующимся газовым потоком переносится из зоны реакции в прилегающие слои твердой фазы, нагревая их. При увеличении содержания газа-реагента в потоке смеси

растет линейная скорость волны горения [13], тепловыделение интенсифицируется, прогревая более широкий слой твердой фазы — ширина зоны 1 (см. рисунок, б, в) увеличивается. Но при этом нагрев от начальной температуры реакции до максимальной происходит быстрее, и с ростом содержания  $\text{SiF}_4$  в потоке ширина зоны 2 уменьшается.

В спутной волне к трем вышеупомянутым зонам добавляется зона 4 — зона догорания, которая находится между зоной реакции и зоной твердофазных продуктов (см. рисунок, б, в, зона 3) и по ширине

в несколько раз превосходит зоны 1 и 2. Заметного влияния на линейную скорость распространения волны эта зона не оказывает, но ввиду большого размера и высокой температуры в ней взаимодействуют значительные количества исходных веществ. Выделяющееся в зоне догорания тепло поступает в зону реакции, повышая в ней температуру, поэтому максимальная температура во фронте спутной волны выше, чем во фронте встречной.

Для того чтобы определить, широкой или узкой является зона реакции рассматриваемого процесса, необходимо определить относительную ширину зоны реакции [8]:

$$\Delta = \frac{L}{L_k}, \quad (2)$$

$$L_k = \frac{\bar{\alpha}}{u}, \quad (3)$$

$$\alpha = lu, \quad (4)$$

где  $\Delta$  — относительная ширина зоны реакции,  $L$  — экспериментальная ширина зоны реакции,  $L_k$  — расчетная кондуктивная ширина зоны реакции,  $\bar{\alpha}$  — средняя температуропроводность твердой фазы,  $u$  — скорость распространения волны горения,  $\alpha$  — температуропроводность твердой фазы при различной скорости распространения волны горения,  $l$  — экспериментальная ширина предпламенной зоны.

Если относительная ширина зоны реакции больше единицы — зона широкая [1, 8]. Во встречной волне изменение величины  $\Delta$  прямо пропорционально изменению доли  $\text{SiF}_4$  в смеси (табл. 1), а в спутной волне изменение относительной ширины зоны реакции обратно пропорционально концентрации газа-реагента (табл. 2). Во встречной волне влияние фильтрационного переноса тепла в зону реакции растет с увеличением содержания  $\text{SiF}_4$  ввиду увеличения его содержания в предпламенной зоне, а в спутной волне — падает, так как повышется концентрация тепла в зоне реакции и возрастает роль кондуктив-

Таблица 1

Значения расчетных и экспериментальных параметров встречной волны горения  $\text{CaH}_2$  в потоке  $\text{SiF}_4$ 

Параметр	Значение			
Массовая доля газа-реагента в смеси $a_0$	0.8	0.85	0.9	0.98
Скорость распространения волны горения $u \cdot 10^2, \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$	1.15	1.27	1.42	1.80
Температуропроводность твердой фазы при различной скорости распространения волны горения $\alpha \cdot 10^2, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	3.45	3.81	4.26	1.80
Средняя температуропроводность твердой фазы $\bar{\alpha} \cdot 10^2, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	3.33			
Экспериментальная ширина предпламенной зоны $l, \text{см}$	3	3	3	1
Расчетная кондуктивная ширина зоны реакции $L_k, \text{см}$	2.90	2.62	2.35	1.85
Экспериментальная ширина зоны реакции $L, \text{см}$	3	3	3	3
Относительная ширина зоны реакции $\Delta$	1.03	1.15	1.28	1.62

Таблица 2

Значения расчетных и экспериментальных параметров спутной волны горения  $\text{CaH}_2$  в потоке  $\text{SiF}_4$ 

Параметр	Значение			
Массовая доля газа-реагента в смеси $a_0$	0.8	0.85	0.9	0.98
Скорость распространения волны горения $u \cdot 10^2, \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$	1.11	1.20	1.22	1.28
Температуропроводность твердой фазы при различной скорости распространения волны горения $\alpha \cdot 10^2, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	8.88	7.20	6.10	3.84
Средняя температуропроводность твердой фазы $\bar{\alpha} \cdot 10^2, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	6.51			
Экспериментальная ширина предпламенной зоны $l, \text{см}$	8	6	5	3
Расчетная кондуктивная ширина зоны реакции $L_k, \text{см}$	5.86	5.43	5.34	5.09
Экспериментальная ширина зоны реакции $L, \text{см}$	12	8	7	6
Относительная ширина зоны реакции $\Delta$	2.05	1.50	1.31	1.18

ного механизма теплопередачи. Следует отметить, что при массовой доле  $\text{SiF}_4$  0.8 при распространении встречной волны перенос тепла практически полностью осуществляется за счет теплопроводности исходной твердой фазы, но при распространении спутной волны возрастает роль конвективного переноса тепла, чем и объясняется существенное увеличение ширины зоны реакции в спутной волне относительно встречной. При массовой доле  $\text{SiF}_4$  0.98 в потоке газов роль фильтрации в переносе тепла при переходе от встречной волны к спутной уменьшается в результате увеличения теплопотерь в окружающую среду.

Для определения структуры волны горения необходимо определить величину параметра  $\delta$  [9]:

$$\delta_{\text{вс}} = \frac{\mu_r c_r}{a_0 c_0}, \quad (5)$$

$$\delta_{\text{сп}} = \frac{\mu_r c_r}{a_0 c_{\text{п}} \mu_{\text{п}}}, \quad (6)$$

где  $\delta_{\text{вс}}$ ,  $\delta_{\text{сп}}$  — безразмерные параметры, определяющие структуру встречной и спутной волн соответственно ( $\delta > 0$ );  $\mu_r$ ,  $\mu_{\text{п}}$  — безразмерные стехиометрические коэффициенты расхода газа-реагента и образования конденсированного продукта на 1 г исходного твердого вещества;  $c_r$ ,  $c_0$ ,  $c_{\text{п}}$  — удельная теплоемкость исходной газовой смеси, исходного твердого реагента и твердофазных продуктов реакции ( $\text{кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ );  $a_0$  — массовая доля газа-реагента в смеси.

При  $0 < \delta < 1$  скорость фильтрационного переноса тепла меньше линейной скорости движения волны горения, и выделившееся тепло скапливается в основном за волной (нормальная структура волны горения), а при  $\delta > 1$  скорость фильтрации больше скорости волны, и тепло в основном концентрируется перед волной (инверсная структура волны горения). При  $\delta = 1$  выделяющееся при горении тепло полностью концентрируется в зоне реакции [4, 16].

Структура встречной волны соответствует инверсной структуре волны горения, что следует из расчетных значений  $\delta_{\text{вс}}$  (табл. 3). На практике широкой предпламенной зоны с температурой, близкой к

максимальной температуре во фронте горения и превышающей по размеру зону реакции, не наблюдается. Не происходит и резкого остывания или закаливания конденсированных продуктов реакции, характерных для процессов горения с инверсной структурой волны. Это связано с тем, что выделяющееся в реакции тепло частично уносится потоком смеси газа-носителя и образовавшегося  $\text{SiH}_4$ . Экспериментально наблюдаемая встречная волна по структуре является переходной.

Структура спутной волны как по расчетным, так и по экспериментальным данным соответствует нормальной структуре волны горения.

Согласно расчету, с увеличением доли активного газа в потоке смеси концентрация тепла в зоне догорания и размер этой зоны должны увеличиваться. Однако в опыте такая закономерность не прослеживается (см. рисунок, б, в). Согласование расчетных и экспериментальных данных наблюдается только при повышении массовой доли газа-реагента с 0.8 (см. рисунок, б) до 0.85 (см. рисунок, в). При повышении доли  $\text{SiF}_4$  до 0.9 (см. рисунок, в) ширина зоны догорания не изменяется. В том случае, когда массовая доля активного газа в смеси равна 0.98 (см. рисунок, б), увеличивается концентрация тепла в зоне реакции, ширина зоны догорания и предпламенной зоны уменьшается, но заметного роста максимальной температуры во фронте реакции не наблюдается из-за роста теплопотерь в окружающее пространство.

В работе [13] были опубликованы результаты измерения максимальной температуры во фронте реакции и линейной скорости распространения волны горения в диапазоне концентраций  $\text{SiF}_4$  0.8–0.98. В соответствии с этими данными для достижения максимально возможного выхода  $\text{SiH}_4$  и степени превращения  $\text{CaH}_2$  относительная ширина зоны реакции во встречной волне должна быть  $\Delta \approx 1$ , а в спутной волне —  $\Delta \geq 1.5$ . При этом структура встречной волны будет стремиться к структуре инверсной волны горения, а спутная волна будет иметь структуру нормальной волны горения.

Таблица 3

Значения параметра  $\delta$  для встречной и спутной волн горения  $\text{CaH}_2$  в потоке смеси  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$  с различной массовой долей газа-реагента

Параметр	Массовая доля $\text{SiF}_4$ в смеси с $\text{H}_2$			
	0.8	0.85	0.9	0.98
Безразмерный параметр, определяющий структуру встречной волны, $\delta_{\text{вс}}$	5.57	4.21	2.98	1.32
Безразмерный параметр, определяющий структуру спутной волны, $\delta_{\text{сп}}$	0.21	0.16	0.09	0.05

## Выводы

Встречная волна фильтрационного горения  $\text{CaH}_2$  в потоке смеси  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$  состоит из трех зон: предпламенной зоны, зоны реакции и зоны продуктов реакции. Спутная волна состоит из четырех зон: предпламенной зоны, зоны реакции, зоны догорания и зоны продуктов реакции. Встречная волна имеет структуру переходной волны горения, а спутная волна имеет структуру нормальной волны горения.

При увеличении массовой доли  $\text{SiF}_4$  в смеси с водородом в интервале 0.8–0.98 относительная ширина зоны реакции во встречной волне увеличивается от 1.03 до 1.62, а в спутной волне уменьшается от 2.05 до 1.18. Горение  $\text{CaH}_2$  в потоке смеси  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$  в указанном интервале массовых долей  $\text{SiF}_4$  протекает в широких зонах реакции как во встречной, так и в спутной волне.

## Финансирование работы

Работа выполнена по Программе НИР госзадания № 0095-2019-0008.

## Конфликт интересов

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

## Информация об авторах

Лашков Артем Юрьевич, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9927-6263>

Буланов Андрей Дмитриевич, д.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5717-0527>

Трошин Олег Юрьевич, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6996-1561>

## Список литературы

- [1] Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции // ДАН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С.1139–1142.
- [2] Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998. С. 288–301.
- [3] Алдушин А. П., Мержанов А. Г. // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах / Под ред. Ю. Ш. Матроса. Новосибирск: Наука, 1988. С. 9–34.
- [4] Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Инверсия структуры волны горения в пористой среде при продуве газа // ДАН СССР. 1979. Т. 249. № 3. С.585–589.
- [5] Салганский Е. А., Фурсов В. П., Глазов С. В., Салганская М. В., Манелис Г. Б. Модель воздушной газификации твердого горючего в фильтрационном режиме // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С.44–50 [Salganskii E. A., Fursov V. P., Glazov S. V., Salganskaya M. V., Manelis G. B. Model of air gasification of a solid fuel in a filtration regime // Combust. Explos. Shock Waves. 2003. V. 39. N 1. P. 37–42. <https://doi.org/10.1023/A:1022193117840>].
- [6] Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Теория теплового распространения пламени // ЖФХ. 1938. Т. 12. № 1. С.100–105.
- [7] Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонентов через слой тугоплавкого продукта // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8. № 2. С. 202–212.
- [8] Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 1. С. 79–90.
- [9] Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // ДАН СССР. 1978. Т. 241. № 1. С.72–75.
- [10] Гольдшлегер У. И., Шафирович Е. Я. Режимы горения магния в оксидах углерода. 2. Горение в  $\text{CO}$  // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36. № 2. С. 67–73 [Gol'dshleger U. I., Shairovich E. Ya. Combustion regimes of magnesium in carbon oxides. 2. Combustion in  $\text{CO}$  // Combust. Explos. Shock Waves. 2000. V. 36. N 2. P. 220–226. <https://doi.org/10.1007/BF02699364>].
- [11] Буланов А. Д., Михеев В. С., Трошин О. Ю., Лашков А. Ю. Взаимодействие тетрафторида кремния и гидрида кальция в форме распространяющейся волны реакции // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 1. С. 11–15 [Bulanov A. D., Mikheev V. S., Troshin O. Yu., Lashkov A. Yu. Reaction of silicon tetrafluoride with calcium hydride as a propagating wave // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. N 1. P. 6–10. <https://doi.org/10.1134/S0036023608010026>].
- [12] Лашков А. Ю., Буланов А. Д., Трошин О. Ю. Процесс фильтрационного горения тетрафторида кремния и гидрида кальция для получения моносилана // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 9. С.981–984. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16090104> [Lashkov A. Yu., Bulanov A. D., Troshin O. Yu. Filtration combustion of silicon tetrafluoride and calcium hydride for the preparation of monosilane // Inorg. Mater. 2016. V. 52. N 9. P. 915–918. <https://doi.org/10.1134/S0020168516090107>].
- [13] Лашков А. Ю., Буланов А. Д., Трошин О. Ю. Зависимость параметров волны горения  $\text{CaH}_2$  в  $\text{SiF}_4$  от концентрации реагента потоке газовой смеси // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 2. С. 146–152. <https://doi.org/10.31857/S004446182102002X>

- [Lashkov A. Yu., Bulanov A. D., Troshin O. Yu. An effect of the reagent concentration in the flow of a gas mixture on the parameters of the combustion wave of  $\text{CaH}_2$  in  $\text{SiF}_4$  // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 2. P. 136–142. <https://doi.org/10.1134/S1070427221020026>].
- [14] Буланов А. Д., Пряхин Д. А., Балабанов В. В. Получение высокочистого тетрафторида кремния термическим разложением  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 9. С. 1433–1435 [Bulanov A. D., Pryakhin D. A., Balabanov V. V. Preparation of high-purity silicon tetrafluoride by thermal dissociation  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  // Russ. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. N 9. P. 1393–1395. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000012654.22326.e5>].
- [15] Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Балабанов В. В. Синтез высокочистого гидрида кальция // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 6. С. 887–889 [Bulanov A. D., Troshin O. Yu., Balabanov V. V. Synthesis of high-purity calcium hydride // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. N 6. P. 875–877. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000044107.80122.61>].
- [16] Ваганов Д. А., Шатунова Е. Н., Перегудов Н. И., Самойленко Н. Г. Закономерности фильтрационного воспламенения // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 4. С. 44–48 [Vaganov D. A., Shatunova E. N., Peregudov N. I., Samoilenko N. G. Laws of filtration ignition // Combust. Explos. Shock Waves. 2002. V. 38. N 4. P. 417–421. <https://doi.org/10.1023/A:1016203014164>].
-

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРОЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ФОРМИРУЕМЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© Ю. Хаттаб<sup>1</sup>, С. Е. Александров<sup>1</sup>, В. В. Федоров<sup>1,2</sup>, О. Ю. Коваль<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ),  
195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет  
им. Ж. И. Алферова РАН,  
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д. 8, к. 3  
E-mail: yossef.Physics@gmail.Com

Поступила в Редакцию 2 июля 2021 г.

После доработки 7 июля 2021 г.

Принята к публикации 13 августа 2021 г.

*Слои дисульфида молибдена формировали химическим осаждением из газовой фазы в системе  $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-H}_2\text{S}$  в интервале температур 250–850°C при давлении в реакторе 67 Па. Для исследования строения и состава осаждаемых продуктов применяли растровую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ, фотоэлектронную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света. Установлено, что полученные слои состоят из вертикально расположенных нанолепестков  $\text{MoS}_2$ , под которыми на подложке сформирован горизонтальный слой  $\text{MoS}_2$ . Повышение температуры осаждения приводит как к изменению геометрических характеристик элементов пленки, так и существенному изменению строения и состава получаемых продуктов. Осаждаемый материал состоит из двух кристаллических модификаций  $\text{MoS}_2$  (2H и 3R), с повышением температуры осаждения доля фазы 3R растет. Слои, осажденные в интервале температур 400–500°C, имели состав, близкий к стехиометрическому.*

Ключевые слова: химическое осаждение из газовой фазы; дисульфид молибдена; вертикальные нанолепестки; температура осаждения

DOI: 10.31857/S0044461821080041

Среди различных халькогенидов переходных металлов  $\text{MoS}_2$  представляет особый интерес в связи с тем, что может быть сформирован в виде сверхтонких двумерных слоистых кристаллических пленок, обладающих уникальными электрофизическими свойствами.  $\text{MoS}_2$  характеризуется структурой, которую можно описать как чередующиеся пакеты, состоящие из двух атомных плоскостей серы, между которыми находится плоскость, образованная атомами молибдена. В плоскостях обоих типов атомы размещены по узлам плоской гексагональной сетки. Атомы серы и молибдена в таких пакетах прочно скреплены ковалентными связями, а взаимодействие между самими пакетами осуществляется посредством слабых сил Ван-дер-Ваальса [1]. Именно благода-

ря такой структуре дисульфид молибдена обладает уникальными физическими и химическими свойствами.

Монослои  $\text{MoS}_2$ , состоящие из одного пакета S—Mo—S, или слои, образованные несколькими пакетами S—Mo—S, использованы для создания полевых транзисторов, характеризующихся высокой подвижностью носителей заряда, достигающей  $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  при комнатной температуре [2], изготовления приборов на гибких полимерных подложках [3, 4]. Кроме того, двумерные пленки дисульфида молибдена представляют большой интерес для использования в солнечных элементах [5, 6], фотоэлектрических преобразователях [7, 8], термоэлектрических [9] и электрохромных устройствах [10].

Для использования в приборах тонкие пленки  $\text{MoS}_2$  должны характеризоваться высокой степенью чистоты, иметь однородную и совершенную кристаллическую структуру, а также характеризоваться равномерным распределением толщины по площади подложки. К настоящему времени с большим либо меньшим успехом для формирования совершенных пленок  $\text{MoS}_2$  находят применение такие методы, как механическая [11] или электрохимическая [12] эксфолиация пакетов  $\text{S—Mo—S}$  с поверхности объемного кристалла, пересублимация [13], импульсное лазерное напыление [14] и некоторые другие. Однако наиболее высококачественные тонкие пленки дисульфида молибдена, состоящие из двумерных зерен большого размера, могут быть получены термоактивированным химическим осаждением из газовой фазы [15–18].

Для реализации процессов химического осаждения из газовой фазы могут использоваться неорганические молибденсодержащие реагенты (оксиды молибдена [19], тиомолибдат аммония [20]), однако, имея в виду более высокую надежность контроля состава реакционной газовой фазы в зоне осаждения, предпочтение следует отдать использованию металлоорганических соединений молибдена, среди которых наиболее широко применяется  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , несмотря на его невысокую летучесть. Среди соединений серы газообразный сероводород интересен в связи с удобством измерения и контроля его расхода, однако высокая токсичность  $\text{H}_2\text{S}$  является основанием для поиска возможности использования таких соединений серы, как  $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2]$  [21],  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  [22]. Вместе с тем следует ожидать существенных загрязнений осаждаемого материала разнообразными углерод-водородсодержащими фрагментами при использовании этих реагентов.

Независимо от системы используемых реагентов наиболее существенное влияние на строение пленок  $\text{MoS}_2$ , формируемых при химическом осаждении из газовой фазы, оказывает температура подложки, так как определяет соотношение между плотностью образующихся на поверхности зародышей и скоростью их разрастания. Например, в работе [23] показано, что оптимальные температуры подложки для роста пленок  $\text{MoS}_2$  в системе  $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{—}[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2]$ , составляют 785–905°C, так как при более низких температурах резко возрастает плотность образующихся центров зарождения кристаллитов, а при более высоких — осаждаемый материал содержит значительные количества углерода. При осаждении пленок в парах  $\text{MoO}_3$  и  $\text{S}$  установлено, что увеличение температуры подложки до 1000°C подавляет процесс зародышеобразования и приводит к формированию пленки,

состоящей из монокристаллических двумерных зерен большой площади [24].

Результаты исследования процесса химического осаждения из газовой фазы в системе  $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{—H}_2\text{S}$  [23] свидетельствуют об изменении формы зерен  $\text{MoS}_2$  от многоугольников до треугольников при повышении температуры сапфировой подложки. Авторы сделали предположение о том, что в интервале температур 650–700°C процесс лимитируется поверхностными реакциями, причем повышение температуры сопровождается быстрым ростом размеров зерен, а в области температур 700–750°C процесс протекает в условиях диффузионного режима, при которых размер кристаллитов практически не увеличивается. При температурах выше 850°C зарождение кристаллитов затруднено из-за существенной десорбции адатомов реагентов. Эти данные находятся в противоречии с данными работы [25].

Цель работы — изучение влияния температуры осаждения на состав, морфологию и строение пленок дисульфида молибдена, формируемых химическим осаждением из газовой фазы в системе реагентов  $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{—H}_2\text{S}$ .

### Экспериментальная часть

Осаждение пленок дисульфида молибдена осуществлялось в горизонтальном кварцевом реакторе с горячими стенками, обогреваемыми нагревателем резистивного типа. В качестве реагентов использовались карбонил молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (ООО «ПиВи», ТУ 6-02-968–74) и сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  (х.ч., ООО «Мониторинг»). Порошок  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  помещали в испаритель и нагревали до 30°C для достижения концентрации паров карбонила, обеспечивающей осаждение материала с приемлемыми скоростями. Для предотвращения конденсации паров карбонила молибдена в газовой магистрали, предназначенной для его доставки в реакционный объем, магистраль нагревали ленточными нагревателями до 150°C. Аргон (ВЧ, ООО «Мониторинг») использовался в качестве газа-носителя паров  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

Во всех экспериментах давление в реакторе поддерживалось на уровне 67 Па. Перед началом процессов осаждения реактор вакуумировался до этого давления, затем температура нагревательного устройства увеличивалась до заданного значения со скоростью 25 град·мин<sup>-1</sup> при одновременной продувке реактора газом-носителем  $\text{Ar}$ , далее осуществлялась выдержка в течение 30 мин. Расход газа-носителя паров  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  во всех экспериментах составлял 10 мл·мин<sup>-1</sup> и измерялся электронными расходомерами.

рами с точностью 5%. Расход  $\text{H}_2\text{S}$  поддерживался на уровне  $10 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$  с точностью 1%. Осаждение пленок  $\text{MoS}_2$  осуществляли в интервале температур  $250\text{--}850^\circ\text{C}$ , точность поддержания температуры составляла  $10^\circ\text{C}$ .

В качестве подложек использовались монокристаллические пластины кремния марки КЭФ-4,5 (ОАО ПХМЗ) с ориентацией (111), а также кремниевые подложки с нанесенным слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 100 нм. Перед осаждением поверхность подложек с целью дополнительной очистки подвергалась последовательной обработке в ацетоне (ОП-2 ос.ч. 9-5, АО «Экос-1»), этиловом спирте (х.ч., Merck) и промывке в дистиллированной воде (двойная перегонка в кварцевой аппаратуре), после чего подложки осушали в потоке азота (в.ч., ООО «Мониторинг»).

Морфологию и состав осажденных пленок изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ, Supra 55 VP). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (SPES HAS 3500) была использована для выполнения химического анализа. Присутствие кристаллических фаз выявляли с помощью дифракции рентгеновских лучей [SuperNova, Agilent Technology,  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )]. Для оценки относительного содержания кристаллических фаз 3R и 2H использовали программу HighScore Plus 3.0, основанную на методе уточнения Ритвельда, позволяющую рассчитать фазовый состав на основе соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов. Данные для структурных моделей  $\text{MoS}_2$  для 2H ( $P63/mmc$ ) и 3R ( $R3mH$ ) модификаций были взяты из базы данных неорганических кристаллов (записи 49801 и 38401 для  $\text{MoS}_2$ ). Все параметры структуры, кроме параметров решетки, оставались постоянными. Профили пиков были описаны в рамках подхода, используемого при моделировании приборной функции для геометрии расходящегося пучка с учетом феноменологической модели Стивенса [26].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены при комнатной температуре на микрорамановском спектрометре Horiba LabRam HR800, оснащенный CCD-детектором в геометрии обратного рассеяния. В качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер с диодной накачкой и длиной волны излучения  $\lambda = 532 \text{ нм}$  (2.331 эВ) в непрерывном режиме. Использовался объектив  $\times 20$ , диаметр пятна возбуждающего лазера составлял  $\sim 5 \pm 0.5 \text{ мкм}$ , размер области подложки, с которой собирался анализируемый сигнал, — квадрат со стороной  $5.5 \pm 0.5 \text{ мкм}$ . Плотность мощности накачки  $20 \text{ мВт} \cdot \text{мкм}^{-2}$ .

## Обсуждение результатов

Анализ изображений, полученных с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 1), поверхности осажденных образцов свидетельствует о существенном изменении морфологии пленок при повышении температуры осаждения в интервале  $250\text{--}850^\circ\text{C}$ . Большинство полученных образцов состоит из вертикально расположенных нанолепестков. Пленка, осажденная при  $250^\circ\text{C}$ , состоит из вертикально расположенных нанолепестков, имеющих небольшие размеры (менее 150 нм) и различную случайную ориентацию. На поверхности лепестков в образцах, полученных при относительно низких температурах (до  $450^\circ\text{C}$ ), наблюдается образование небольшого размера хлопьев и образований, характеризующихся дендритной структурой.

Результаты изучения морфологии пленок, осажденных при более высоких температурах  $550\text{--}750^\circ\text{C}$  (рис. 1, *г-е*), также свидетельствуют о сохранении вертикального роста нанолепестков, ориентированных перпендикулярно подложке. Следует отметить, что повышение температуры приводит к увеличению размеров и толщины нанолепестков, а также расстояния между ними. Интересно отметить и тот факт, что нанолепестки образуются (рис. 1, *ж*) непосредственно на поверхности подложки, а на поверхности некоторого буферного слоя, формируемого на подложке, вероятнее всего, в начальный момент. Образцы, полученные в этом интервале температур, состояли из лепестков с гладкой поверхностью.

Повышение температуры осаждения до  $850^\circ\text{C}$  приводило к кардинальному изменению морфологии пленки, так как вертикальный рост нанолепестков практически исчезал.

Важно отметить, что в экспериментах использовались подложки из разных материалов (в том числе кварц, кремний и оксид кремния), однако это никак не сказывалось на морфологии осаждаемых слоев.

Установлен немонотонный характер зависимости высоты вертикальных нанолепестков от температуры осаждения (рис. 2). Наблюдается увеличение высоты нанолепестков с ростом температуры до  $450^\circ\text{C}$ , а дальнейшее увеличение температуры приводит к ее уменьшению. Вероятнее всего, при низких температурах создаются благоприятные условия для роста боковых поверхностей (ребер) нанолепестков, причем это проявляется и в формировании на их поверхности небольшого размера хлопьев и образований, характеризующихся дендритной структурой, которые исчезают при температурах выше  $550^\circ\text{C}$ .

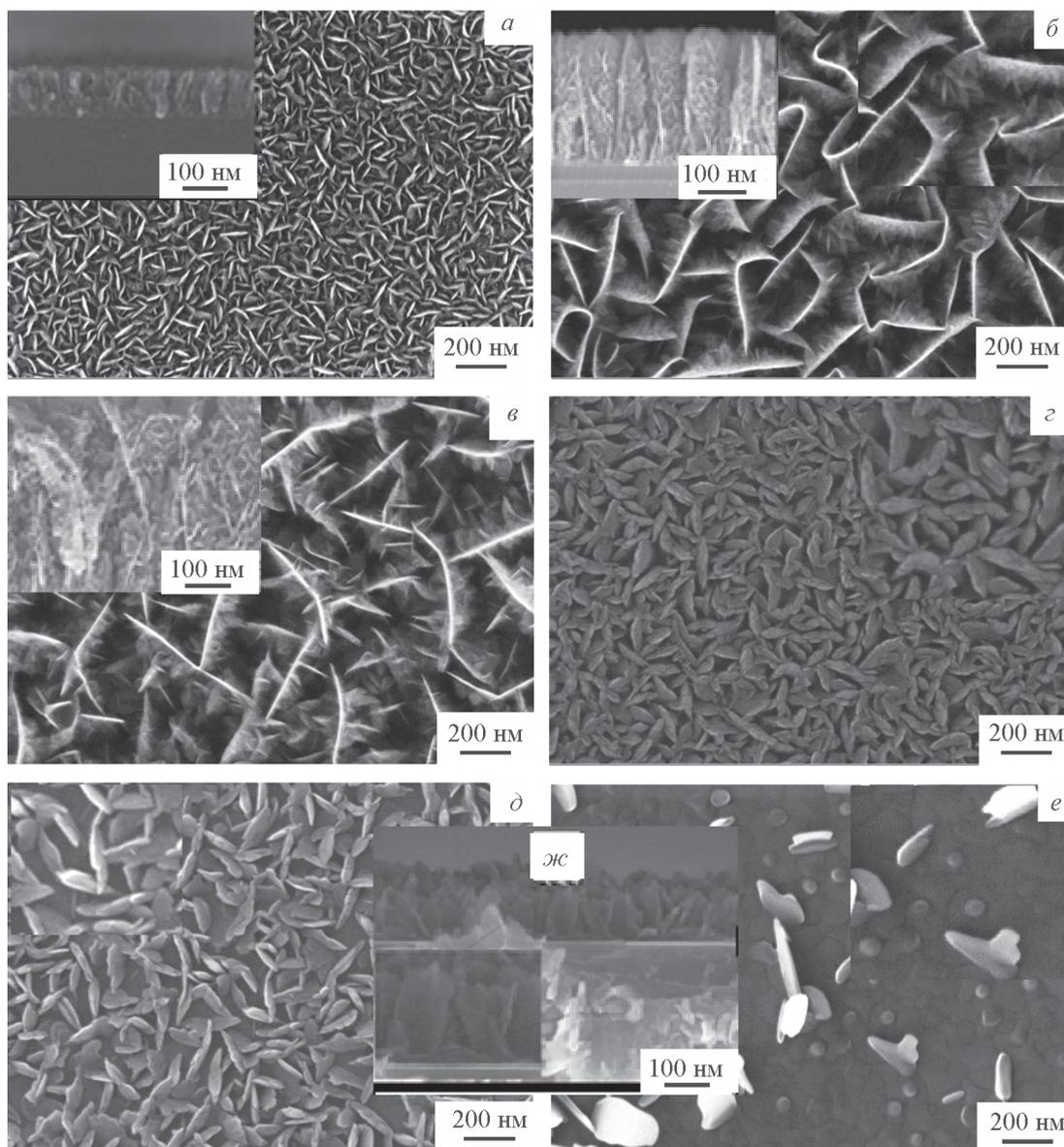


Рис. 1. Изображения, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, поверхности пленок, осажденных при 250 (а), 350 (б), 450 (в), 550 (г), 750 (д), 850°C (е).

Все вставки — поперечные сечения пленок; жс — поперечное сечение пленки, осажденной при 750°C.

На рентгенограмме образца, синтезированного при температуре осаждения 250°C, наблюдался широкий фон и полное отсутствие дифракционных рефлексов, что свидетельствует об аморфности образца. На рентгенограммах образцов, полученных при 450°C и более высоких температурах, обнаруживался схожий сигнал, но и наблюдались широкие дифракционные рефлексы, относящиеся к дисульфиду молибдена. Наличие широких рефлексов на рентгенограмме свидетельствует о присутствии аморфизированного MoS<sub>2</sub> и частиц кристаллического MoS<sub>2</sub> малого размера. Рентгенофазовый ана-

лиз продуктов синтеза, полученных при 450°C и более высоких температурах, показал, что они состоят из смеси двух кристаллических модификаций дисульфида молибдена: гексагональной 2H-MoS<sub>2</sub> и ромбоэдрической 3R-MoS<sub>2</sub>. Обе эти модификации можно рассматривать как политипы, потому что они различаются последовательностью атомных слоев, перпендикулярных оси *c*, и фаза 3R-MoS<sub>2</sub> характеризуется более низким уровнем симметрии структуры. Рентгенограммы исследуемых образцов, осажденных при 350 и 450°C, характеризовались наличием сильного дифракционного рефлекса, расположенного на

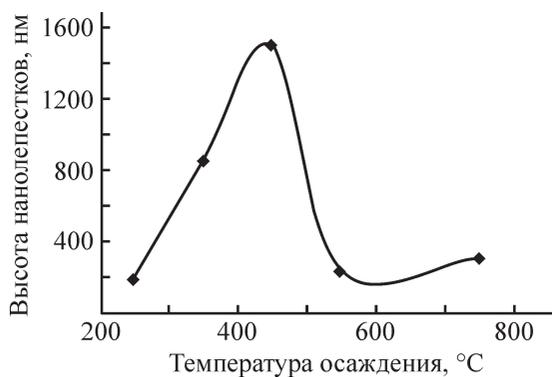


Рис. 2. Зависимость высоты нанолепестков от температуры в зоне осаждения.

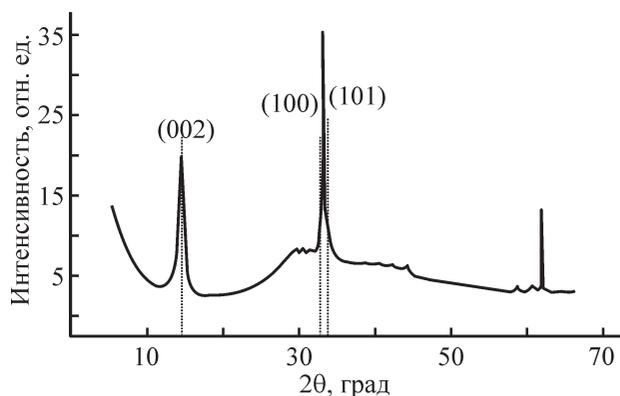


Рис. 3. Рентгенограмма пленок MoS<sub>2</sub>, осажденных на кремниевой подложке при 350°C.

$2\theta = 14.5^\circ$  (рис. 3), обусловленного отражением от плоскостей (002) гексагональной фазы MoS<sub>2</sub> (JCPDS № 37-1492), а также рефлексов с высокой интенсивностью в области  $2\theta = 33-34^\circ$ , обусловленных отражениями от плоскостей (100) и (101). Однако в силу того, что на рентгеновском дифрактометре реализовывался метод порошка, на рентгенограмме могли присутствовать отражения только от атомных плоскостей, располагающихся параллельно подложке, в связи с чем отражение (002), вероятнее всего, происходит от горизонтального слоя MoS<sub>2</sub>, образующегося на начальной стадии роста пленки, а отражения (100) и (101) относятся к атомным плоскостям в вертикальных нанолепестках. Подобные рентгенограммы, полученные от пленок с вертикально расположенными нанолепестками дисульфида молибдена, ранее наблюдались и в других работах [27, 28].

Рентгенограммы пленок, осажденных при более высоких температурах, свидетельствовали о постепенном увеличении доли ромбоэдрической фазы с повышением температуры осаждения.

Как упоминалось ранее, отражения (00L) характерны для пленок MoS<sub>2</sub>, полуэпитаксиально выращенного параллельно поверхности подложки, тогда как отражения (100) и (101) относятся к вертикальным нанолепесткам. Эта картина характерна для всех рентгенограмм пленок, сформированных при разных температурах, и свидетельствует о том, что на начальном этапе роста образуются именно горизонтальные слои, а затем с какого-то момента времени начинается вертикальный рост нанолепестков. Полученные в ходе рентгенофазового анализа результаты хорошо согласуются с результатами анализа РЭМ-изображений поперечных сечений слоев (рис. 1).

Результаты рентгенодифракционного анализа позволили получить дополнительную информацию о влиянии температуры осаждения на параметр решет-

ки *c* гексагональной фазы, используя соотношение Брэгга и положение линии отражения (002). Как удалось установить (рис. 4, а), все значения параметра решетки осажденных пленок MoS<sub>2</sub> отличаются от значения, характерного для объемного материала (6.16 Å, JCPDS 06-0354), за исключением пленок, осажденных при 450°C, для которых значение параметра *c* совпадает со значением для гексагональной модификации 2H. С повышением температуры осаждения параметр решетки *c* уменьшается и приближается к значению, характерному для постоянной решетки фазы 3R (6.11 Å, JCPDS 06-0354). Полученные результаты, вероятнее всего, также свидетельствуют об изменении соотношения 2H и 3R кристаллических модификаций MoS<sub>2</sub>. Установлена зависимость от температуры осаждения доли кристаллической фазы 3R в синтезируемом материале, которая варьировалась в диапазоне примерно от 0 при температуре осаждения 450°C до 90% при температуре 750°C (рис. 4, б). Вероятнее всего, с повышением температуры увеличивается скорость образования продуктов, что приводит к увеличению их дефектности и сопровождается увеличением доли ромбоэдрической кристаллической фазы 3R, для которой характерна более низкая степень симметрии.

Результаты рентгенофазового анализа позволили оценить и значения толщины горизонтальных образующихся на первых этапах процесса осаждения тонких пленок MoS<sub>2</sub>, полученных при различных температурах. Расчет проводился по формуле Шеррера для отражений, соответствующих плоскостям (002), располагающимся параллельно подложке. Полученные результаты (рис. 4, в) свидетельствовали об увеличении толщины горизонтального слоя от 6 до 47 нм при повышении температуры осаждения от 350 до 750°C, причем наблюдался скачкообразный рост толщины в области 450°C.

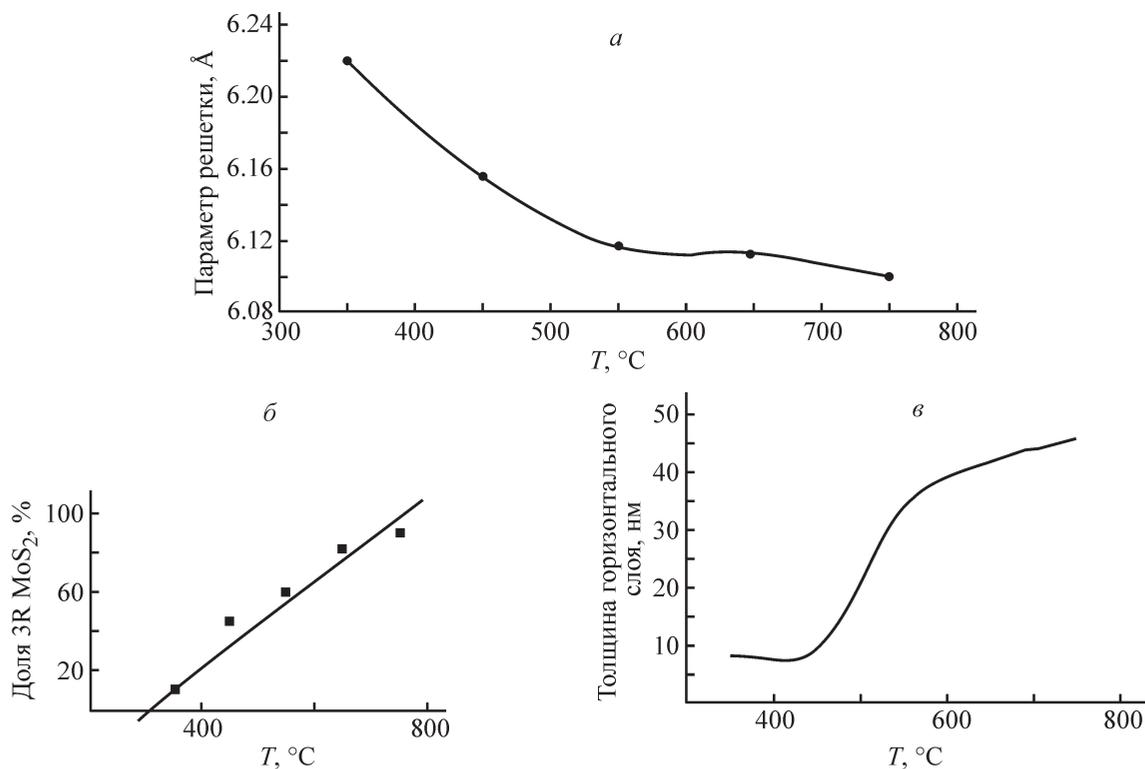


Рис. 4. Зависимости параметра решетки  $c$  гексагональной фазы 2H MoS<sub>2</sub> (а), доли ромбоэдрической фазы 3R (б) и толщины горизонтального слоя, рассчитанной по формуле Шеррера (в), от температуры осаждения.

Данные спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяют оценить степень кристалличности и совершенства структуры MoS<sub>2</sub> [29] и в целом согласуются с предыдущими данными об изменении структуры осаждаемых образцов с температурой осаждения. На всех спектрах (рис. 5) присутствуют две яркие характеристические колебательные моды, расположенные при  $\sim 382$  и  $407$  см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к колебательным модам E<sub>2g</sub><sup>1</sup> и A<sub>1g</sub><sup>1</sup> решетки MoS<sub>2</sub> соответственно (ширина пика на полувысоте для E<sub>2g</sub><sup>1</sup> составляет 18 см<sup>-1</sup>, а для A<sub>1g</sub><sup>1</sup> — около 8 см<sup>-1</sup>). На некоторых спектрах КРС наблюдается острый пик при 521 см<sup>-1</sup>, относящийся к колебательной моде кремниевой подложки (TO-LO) Si. Разная интенсивность этой моды может свидетельствовать о неодинаковой толщине исследуемых синтезированных пленок MoS<sub>2</sub>. С повышением температуры осаждения интенсивности указанных мод увеличиваются, а ширина пиков E<sub>2g</sub><sup>1</sup> и A<sub>1g</sub><sup>1</sup> уменьшается, что свидетельствует о повышении степени кристалличности и совершенства пленок. Интересно отметить, что с повышением температуры осаждения интенсивность моды E<sub>1g</sub><sup>1</sup> растет, что характерно для орторомбической модификации 3R [29] и подтверждает результаты рентгенофазового анализа. Большая интенсивность колебательной моды, расположенной на частоте

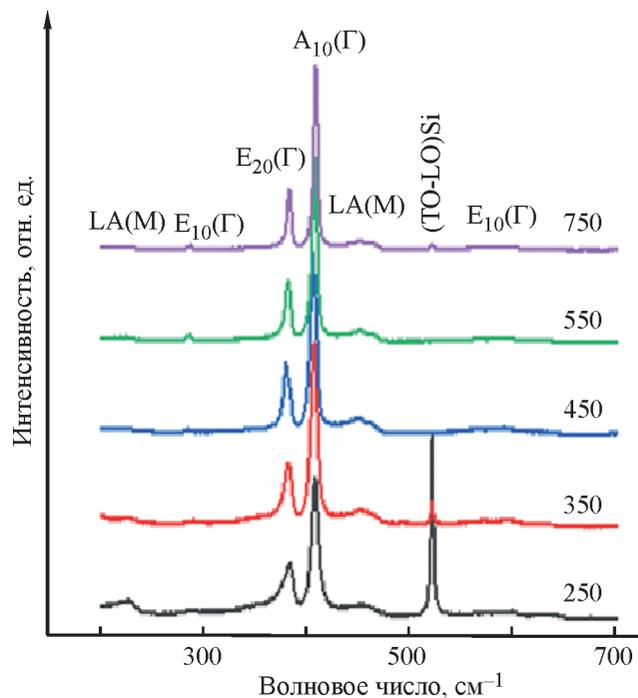


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния образцов пленок MoS<sub>2</sub>, осажженных при разных температурах осаждения.

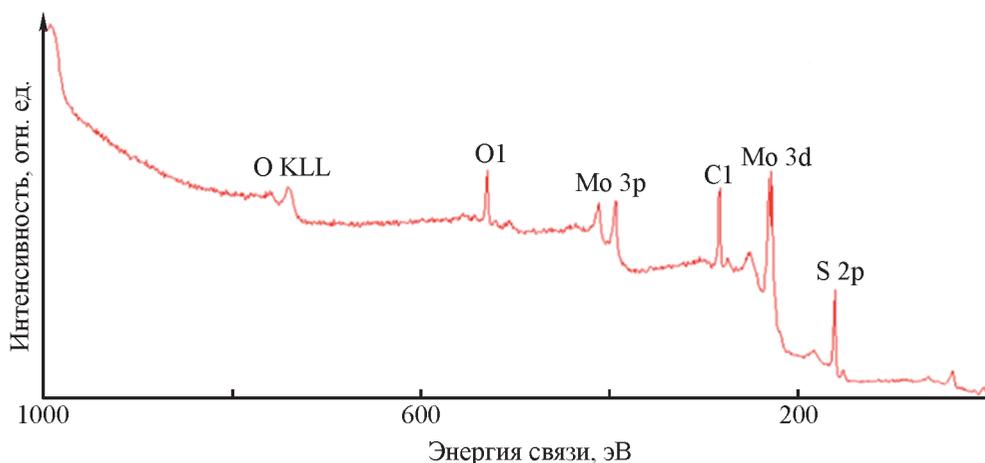


Рис. 6. Рентгеновский фотоэлектронный обзорный спектр пленки MoS<sub>2</sub>, осажденной при 450°C.

$\sim 226 \text{ см}^{-1}$  [LA(M)], и присутствие основных колебательных мод  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$  решетки MoS<sub>2</sub> на спектре КРС образца, синтезированного при температуре 250°C, отражает наличие в материале ближнего порядка, характерного для MoS<sub>2</sub>, однако геометрические размеры сформированных нанолепестков являются настолько малыми, что на рентгенограммах отражения отсутствуют.

На всех спектрах присутствуют две сильные характеристические моды комбинационного рассеяния  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$ , которые наблюдались при 382 и 407  $\text{см}^{-1}$  (ширина пика на полувысоте для  $E_{2g}$  составляет 18  $\text{см}^{-1}$ , а для  $A_{1g}$  — около 8  $\text{см}^{-1}$ ). Анализ спектров комбинационного рассеяния пленок, осажденных при разных температурах, показывает, что с повышением температуры осаждения интенсивности указанных мод увеличиваются, а ширина пиков  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$  уменьшается, что свидетельствует о повышении степени кристалличности и совершенства пленок. С повышением температуры осаждения интенсивность моды  $E_{1g}$  растет, что характерно для орторомбической модификации 3R [29] и подтверждает результаты рентгенофазового анализа. Наличие мод  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$  в спектре комбинационного рассеяния аморфных образцов, полученных при 250°C, обусловлено наличием в них ближнего порядка в расположении атомов, характерного для дисульфида молибдена, однако геометрические размеры сформированных нанолепестков являются настолько малыми, что на рентгенограммах отражения отсутствуют.

Для получения информации о составе, химическом состоянии элементов и стехиометрии осажденных материалов использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (рис. 6). Вероятнее всего, присутствие O и C обусловлено адсорбцией оксидов углерода на поверхности образцов из окружающей

атмосферы. Каких-либо изменений спектров, связанных с появлением новых пиков при изменении температуры осаждения, не обнаружено. Однако более детальный анализ полученных спектров свидетельствует об изменении стехиометрического отношения S/Mo в полученных образцах, которое увеличивалось с 1.98 для образцов, осажденных при 350°C, до 2.06 для образцов, полученных при 450°C.

## Выводы

Температура подложки оказывает существенное влияние на структуру и строение продуктов синтеза, получаемых химическим осаждением из газовой фазы в системе Mo(CO)<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>S при пониженном давлении. Слои, сформированные в интервале температур 250–750°C, представляли собой массивы, состоящие из вертикальных нанолепестков дисульфида молибдена, высота которых увеличивается от 200 до 1500 нм с ростом температуры до 450°C, а дальнейшее увеличение температуры подложки приводит к ее уменьшению. Во всех случаях нанолепестки образовывались на пленке MoS<sub>2</sub>, формируемой на начальном этапе процесса, толщина которой увеличивалась от 6 до 47 нм при повышении температуры осаждения в интервале 350–750°C. Осаждаемый материал состоит из двух кристаллических модификаций MoS<sub>2</sub> (2H и 3R), причем с повышением температуры осаждения доля фазы 3R растет. Слои, осажденные в интервале температур 400–500°C, имели состав, близкий к стехиометрическому. Полученные сведения имеют важное прикладное значение, так как позволяют выбирать температуру осаждения, обеспечивающую формирование слоев с требуемыми геометрическими и структурными характеристиками нанолепестков дисульфида молибдена.

### Благодарности

Авторы благодарят профессора, д.х.н. И. С. Мухина за активное обсуждение экспериментальных результатов и ценные замечания, сделанные при подготовке рукописи.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. Соавтор С. Е. Александров является членом редколлегии ЖПХ.

### Информация о вкладе авторов

Юссеф Хатаб выполнил эксперименты по химическому осаждению из газовой фазы и осуществил обработку экспериментальных результатов; В. В. Федоров и О. Ю. Коваль провели исследования строения и структуры синтезированных веществ; С. Е. Александров провел исследования состава синтезируемых веществ, обработку экспериментальных данных и их интерпретацию.

### Информация об авторах

Юссеф Хаттаб,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6116-7830>.

Александров Сергей Евгеньевич, д.х.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0129-0479>

Федоров Владимир Викторович, к.ф.-м.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5547-9387>

Коваль Ольга Юрьевна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1370-474X>

### Список литературы

- [1] Splendian A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C.-Y., Galli G., Wang F. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub> // *Nano Lett.* 2010. V. 10. N 4. P. 1271–1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>
- [2] Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. Single layer MoS<sub>2</sub> transistors // *Nature Nanotechnol.* 2011. V. 6. P. 147–50. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>
- [3] He Q., Zeng Z., Yin Z., Li H., Wu S., Huang X., Zhang H. Fabrication of flexible MoS<sub>2</sub> thin-film transistor arrays for practical gas-Sensing applications // *Small.* 2012. V. 8. N 19. P. 2994–2999. <https://doi.org/10.1002/sml.201201224>
- [4] Lee G.-H., Yu Y.-J., Cue X., Petrone N., Lee C., Choi M. S., Lee D.-Y., Lee C., Yoo W. J., Watanabe K., Taniguchi T., Colvin N., Kim P., Hone J. Flexible and transparent MoS<sub>2</sub> field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures // *ACS Nano.* 2013. V. 7. N 9. P. 7931–7936. <https://doi.org/10.1021/nn402954e>
- [5] Pawar A. S., Kim D., Kim A., Park J. H., Shin J. C., Kim T. W., Kim H. J. Heterojunction solar cell based on n-MoS<sub>2</sub>/p-InP // *Optical Mater.* 2018. V. 86. P. 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.10.052>
- [6] Xu H., Xin L., Liu L., Pang D., Jiaox Y., Cong R., Yu W. Large area MoS<sub>2</sub>/Si heterojunction-based solar cell through sol-gel method // *Mat. Lett.* 2019. V. 238. P. 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.051>
- [7] Ryu J. H., Baek G., Yu S. J., Seo S. G., Jin S. H. Photosensitive full-swing multi-layer MoS<sub>2</sub> inverters with light shielding layers // *IEEE Electron Device Lett.* 2017. V. 38. N 1. P. 67–70. <https://doi.org/10.1109/LED.2016.2633479>
- [8] Zhou K.-G., Withers F., Cao Y., Hu S., Yu G., Casiraghi C. Raman modes of MoS<sub>2</sub> used as fingerprint of van der waals interactions in 2-d crystal-based heterostructures // *ACS Nano.* 2014. V. 8. N 10. P. 9914–9924. <https://doi.org/10.1021/nn5042703>
- [9] Kong S., Wu T., Yuan M., Huang Z., Meng Q.-L., Jiang Q., Wei Zhuang W., Jiang P., Bao X. Dramatically enhanced thermoelectric performance of MoS<sub>2</sub> by introducing MoO<sub>2</sub> nanoinclusions // *J. Mater. Chem. A.* 2017. N 5. P. 2004–2011. <https://doi.org/10.1039/C6TA10219K>
- [10] Rakibuddina Md., Haekyoung K. N. Fabrication of MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanocomposite films for enhanced electrochromic performance // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 15327–15333. <https://doi.org/10.1039/C7NJ03011H>
- [11] Magda G., Pető J., Dobrik G. Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 14714. <https://doi.org/10.1038/srep14714>
- [12] Liu N., Kim P., Kim J. H., Ye J. H., Kim S., Lee C. J. Large area atomically thin MoS<sub>2</sub> nanosheets prepared using electrochemical exfoliation // *ACS Nano.* 2014. V. 8. N 7. P. 6902–6910. <https://doi.org/10.1021/nn5016242>
- [13] Fan X., Xu P., Zhou D., Sun Y., Li Y. C., Terrones M., Mallouk T. E. Fast and efficient preparation of exfoliated 2H MoS<sub>2</sub> nanosheets by sonication-assisted lithium intercalation and infrared laser-induced 1T to 2H phase reversion // *Nano Lett.* 2015. V.15. N 9. P.5956–5960. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02091>
- [14] Tumino F., Casari C. S., Passoni M., Russo V., Bass A. L. Pulsed laser deposition of single-layer MoS<sub>2</sub> on Au(111): From nanosized crystals to large-area films // *Nanoscale Adv.* 2019. V. 1. P. 643–655. <https://doi.org/10.1039/C8NA00126J>
- [15] Tongay S., Fan W., Kang J., Park J., Koldemir U., Suh J., Narang D. S., Liu K., Ji J., Li J., Sinclair R., Wu J. Tuning interlayer coupling in large-area

- heterostructures with CVD-Grown MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> monolayers // *Nano Lett.* 2014. V. 14. N 6. P. 3185–3190. <https://doi.org/10.1021/nl500515q>
- [16] López-Posadas C. B., Wei Y., Shen W., Kahr D., Hohage M., Sun L., Beilstein J. Direct observation of the CVD growth of monolayer MoS<sub>2</sub> using in situ optical spectroscopy // *J. Nanotechnol.* 2019. V. 10. P.557–564. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.57>
- [17] Zhu Z., You J., Zhu D., Jiang G., Zhan S., Wen J., Xia Q. Effect of precursor ratio on the morphological and optical properties of CVD-grown monolayer MoS<sub>2</sub> nanosheets // *Mater. Res. Express.* 2021. V. 8. N 4. P. 045008. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abf3df>
- [18] Xie S., Xu M., Liang T., Huang G., Wang S., Xue G., Meng N., Xu Y., Chen H., Ma X., Yang D. A high-quality round-shaped monolayer MoS<sub>2</sub> domain and its transformation // *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 219–225. <https://doi.org/10.1039/C5NR05701A>
- [19] Guan R., Duan J., Yuan A., Wang Z., Yang S., Han L., Zhang B., Li D., Luo B. Chemical vapor deposition of clean and pure MoS<sub>2</sub> crystals by the inhibition of MoO<sub>3-x</sub> intermediates // *CrystEngComm.* 2021. V. 23. P. 146–152. <https://doi.org/10.1039/D0CE01354D>
- [20] Ionescu R., Campbell B., Wu R., Aytan E., Patalano A., Ruiz I., Howell S. W., McDonald A. E., Beechem T. E., Mkhoyan K. A., Ozkan M., Ozkan C. S. Chelant enhanced solution processing for wafer scale synthesis of transition metal dichalcogenide thin films // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 6419. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06699-7>
- [21] Ishihara S., Hibino Y., Sawamoto N., Machida H., Wakabayashi H., Ogura A. MOCVD of Monolayer MoS<sub>2</sub> using novel molybdenum precursor i-Pr<sub>2</sub>DADMo(CO)<sub>3</sub> // *MRS Advances.* 2018. V. 3. P. 379–384. <https://doi.org/10.1557/adv.2018.237>
- [22] Kang K., Xie S., Huang L. High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity // *Nature.* 2015. V. 520. P. 656–660. <https://doi.org/10.1038/nature14417>
- [23] Marx M., Grundmann A., Lin Y.-R., Andrzejewski D., Kumell T., Bacher G., Heuken M., Kalisch H., Vescan A. Metalorganic vapor-phase epitaxy growth parameters for two-dimensional MoS<sub>2</sub> // *J. Elec. Mater.* 2018. V. 47. N 2. P. 910–916. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5937-3>
- [24] Kwak T., Lee J., So B., Choi U., Nam O. Growth behavior of wafer-scale two-dimensional MoS<sub>2</sub> layer growth using metal-organic chemical vapor deposition // *J. Cryst. Growth.* 2019. V. 510. P. 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.01.020>
- [25] Close M. R., Petersen J. L., Kugler E. L. Synthesis and characterization of nanoscale molybdenum sulfide catalysts by controlled gas phase decomposition of Mo(CO)<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>S // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. N 7. P. 1535–1542. <https://doi.org/10.1021/ic980700t>
- [26] Toh R. J., Sofer Z., Luxa J., Sedmidubský D., Pumera M. 3R phase of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 3054–3057. <https://doi.org/10.1039/c6cc09952a>
- [27] Inguva S., Cai J. H., Hu C., Wu J., Lu Y., Liu X. Effect of substrate angle on the growth of MoS<sub>2</sub> vertical nanosheets using a one-step chemical vapor deposition // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. N 7. P. 075027. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad0d7>
- [28] Sreedhara M. B., Gope S., Vishal B., Datta R., Bhattacharyya A. J., Rao C. N. R. Atomic layer deposition of crystalline epitaxial MoS<sub>2</sub> nanowall networks exhibiting superior performance in thin-film rechargeable Na-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. P. 2302–2310. <https://doi.org/10.1039/C7TA09399C>
- [29] Tan H., Ping H. *Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials.* Singapore: Springer, 2019. P. 131–165.

## АКТИВАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ОТМЫВА ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НЕФТЯНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

© Л. П. Семихина, С. В. Штыков, Е. А. Карелин

Тюменский государственный университет, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6  
E-mail: semihina@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 января 2021 г.

После доработки 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 10 августа 2021 г.

*Рассмотрен процесс отмыва водными растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ) нефтяных пленок с поверхности твердого тела, сопровождающийся разрывом этих пленок на отдельные участки. Получено аналитическое уравнение, позволяющее рассчитывать энергию активации этого процесса. Выявлена корреляция данной энергии с размерами мицелл ПАВ в водных растворах и вязкостью нефти. Предложен механизм прорыва нефтяных пленок при их контакте с водными растворами ПАВ.*

Ключевые слова: нефтяные пленки; моющее действие; энергия активации; сольubilизация; вязкость нефти

DOI: 10.31857/S0044461821080053

Моющее действие водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) является сложным многофакторным процессом, зависящим от свойств контактирующих в этом процессе фаз (водного раствора, загрязнений и отмываемой поверхности), а также межмолекулярных взаимодействий на межфазных границах этих фаз. Из-за сложности рассмотрения взаимосвязи между всеми этими факторами к настоящему времени разработаны лишь общие положения научных основ моющего действия растворов ПАВ. В последние годы данное действие преимущественно исследуется лишь с целью разработки новых моющих средств. При этом теоретические представления о механизмах моющего действия за последние 50 лет практически не претерпели изменений, что следует из их описаний в работах [1–5].

Актуальность изучения процесса взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками обусловлена использованием ПАВ на нефтяных

месторождениях, в том числе с целью повышения коэффициента извлечения нефти. Работы [6–12] демонстрируют, что интерес к использованию ПАВ для увеличения нефтеотдачи сохраняется вплоть до последних лет. Однако физико-химические основы применения ПАВ для этой цели остаются недостаточно проработанными. Пригодность ПАВ для такого применения преимущественно оценивают по тем же характеристикам, что и моющее действие, т. е. по способности снижать межфазное натяжение на границе раздела водный раствор–загрязнение (масло или нефть) и адгезию частиц этих загрязнений к поверхности твердого тела [3–5, 9–11]. На этом основании полагается, что извлечение нефти из пластов в значительной степени определяется ее отмывом, а не гидродинамическим вытеснением [6], причем в [7] отмечается, что процесс отмыва нефти должен сопровождаться прорывом их пленок.

Однако процесс отмыва нефтяных пленок растворами ПАВ исследуется лишь в немногочисленных работах [5, 8, 13]. За начальную стадию данного процесса, аналогично отмыву частиц загрязнений, принимают момент, когда на поверхности твердого тела образуются отдельные капли нефти (масла). Рассмотрение стадии разрыва сплошной нефтяной пленки на отдельные участки в работах отсутствует.

В [14] для исследования процесса отмыва нефтяных пленок водными растворами ПАВ применили моделирование методами Монте-Карло и молекулярной динамики. Были рассмотрены возможные модели взаимодействия растворов ПАВ с нефтяными пленками: микроэмульсионная, пленочная и диффузионная. Однако в [14] отсутствует вывод о наиболее эффективном механизме моющего действия и какие ПАВ следует предпочтительно использовать для увеличения нефтеотдачи химическими методами.

Таким образом, выявляется необходимость проведения досконального экспериментального и теоретического исследования процесса отмыва нефтяных пленок водными растворами ПАВ.

Цель работы — экспериментальное исследование процесса отмыва нефтяных пленок водными растворами ПАВ в широком интервале температур и установление его механизма.

### Экспериментальная часть

Моющее действие водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам исследовали с помощью установки, разработанной и подробно описанной в [15]. Эта установка позволяет исследовать процесс отмыва нефтяных пленок путем определения светопропускания оптической кюветы с водным раствором ПАВ и помещенной в него стеклянной

пластинкой с нефтяной пленкой на поверхности. За степень отмыва пленки нефти  $\varphi = 100\%$  принимали светопропускание системы с чистой пластинкой в водном растворе ПАВ, за  $\varphi = 0\%$  — при перекрытии нефтяной пленкой падающего на нее пучка света. При идентичности подготовки поверхности стеклянных пластин (промывка, сушка, обезжиривание этанолом) и времени выдержки пластин в нефти кинетические зависимости отмыва пленок нефти растворами ПАВ хорошо воспроизводятся [15].

Нефтяные пленки создавали на поверхности идентичных стеклянных пластинок при  $25^\circ\text{C}$  в течение 30 мин преимущественно из образца нефти с плотностью  $\rho = 877 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$  и динамической вязкостью  $\mu = 36.2 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при  $25^\circ\text{C}$  (образец нефти № 1 — Западно-Салымское месторождение, Ханты-Мансийский автономный округ). Для сравнения проводили эксперименты с пленками из нефти с меньшей плотностью и вязкостью:  $\rho = 849 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$  и  $\mu = 8.4 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при  $25^\circ\text{C}$  (образец нефти № 2 — Муравленковское месторождение, Ямало-Ненецкий автономный округ).

Использованные в работе образцы промышленно производимых в России ПАВ (табл. 1) были отобраны на основании проведенных в [15] исследований. Растворы ПАВ готовили на дистиллированной воде с удельной электропроводностью  $0.24 \text{ мСм}\cdot\text{м}^{-1}$ , а также моделях минерализованной и пластовой воды, которые получали введением в дистиллированную воду солей (ООО «Химия XXI век»): минерализованная вода —  $1.5 \text{ мас}\% \text{ NaCl}$  (х.ч.); пластовая вода — дополнительный ввод в минерализованную воду солей жесткости:  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  —  $118 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  (х.ч.) и  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  —  $135 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  (ч.д.а.).

Особенностью водных растворов исследованных в данной работе ПАВ является способность ускорять

Таблица 1

Названия, типы, формулы и производители использованных в работе поверхностно-активных веществ

Тип	Название	Формула	Производитель
Неионогенные	Неонол (неонол АФ 9-12)	$(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$	ОАО «Нижнекамскнефтехим»
	Синтанол ОС-20А	$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ ; $n = 16-18$	ОАО «Завод синтанолов» (НОРКЕМ)
Анионоактивные	Лаурил (лаурилсульфат натрия)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	ООО «ХимАльянс», Завод имени Я. М. Свердлова
	Лаурет (лауретсульфат натрия)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{SO}_4\text{Na}$	
	Сульфонол (алкилбензолсульфонат натрия)	$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ; $n = 10-14$	

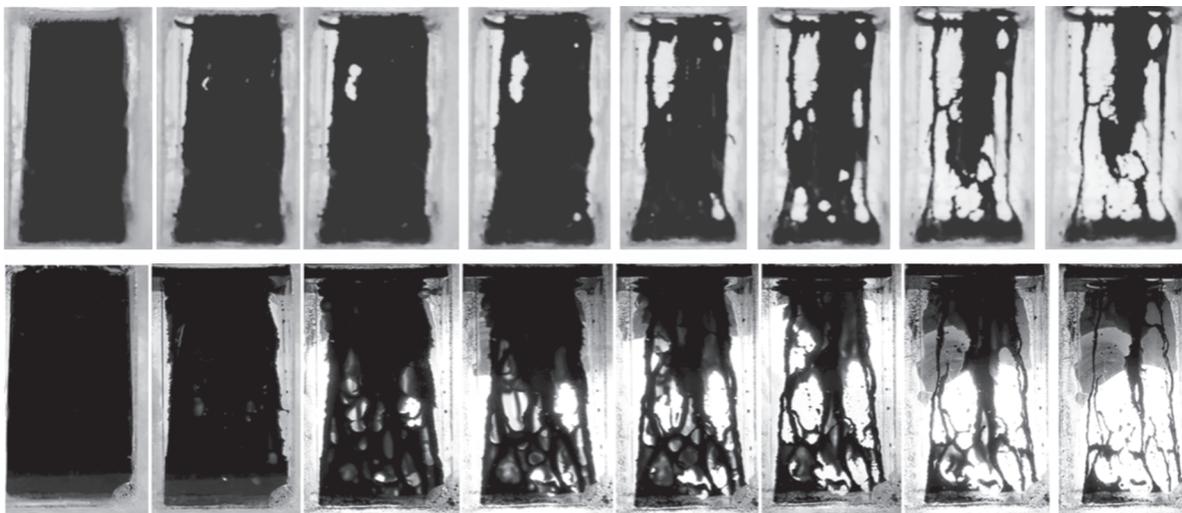


Рис. 1. Фотографии нефтяной пленки из высоковязкой нефти на поверхности стеклянной пластинки, помещенной в раствор ПАВ (на примере 0.5 мас%-ного раствора сульфанола на модели пластовой воды). Фотографии выполнены последовательно с момента помещения пластинки в раствор ПАВ: сверху — в течение 20 мин при  $T = 35^\circ\text{C}$ , внизу — в течение 3.5 мин при  $T = 55^\circ\text{C}$ .

процесс отмыва нефтяных пленок путем их прорыва. Прорывы в пленке возникают по истечении некоторого времени после ее помещения в раствор ПАВ, в начальный период единичны и имеют малую площадь, но затем их число и площадь резко увеличиваются с тем большей скоростью, чем выше температура (рис. 1).

Разделим условно процесс отмыва нефтяной пленки на стадии. I стадия этого процесса — индукционный период, в течение времени  $\tau$  которого степень отмыва пленки  $\varphi \approx 0$  (отмыв и прорыв нефтяных пленок отсутствуют) (рис. 2). На следующей стадии II в пленке нефти начинают возникать прорывы — после некоторого переходного периода при  $\varphi = 0-0.1$  степень отмыва пленки  $\varphi$  практически линейно растет со временем  $t$ , что свидетельствует о выполнении условия

$$(t - \tau) / \varphi \approx \text{const.} \tag{1}$$

Для стадии II можно ввести безразмерный параметр мощного действия  $M$  в виде

$$M = (t - \tau) / \varphi \tau_0, \tag{2}$$

где  $t$  — время (с);  $\varphi = 0.1-1$ ;  $\tau_0 = 1$  с — нормировочный коэффициент для обеспечения безразмерности  $M$ ;  $\tau$  — индукционный период (с), в течение которого  $\varphi \approx 0$ .

Температурная зависимость введенного параметра мощного действия  $M$  является линейной с высокой достоверностью  $R^2 > 0.98$  такой ее аппроксимации

(рис. 3). Линейность аналогичной зависимости для динамической вязкости нефти  $\mu$  на рис. 3 свидетельствует о ее соответствии уравнению Френкеля [16]:

$$\ln \mu = \frac{E_\mu}{RT} + A_\mu. \tag{3}$$

Из подобию температурных зависимостей для  $\ln M$  и  $\ln \mu$  на рис. 3 следует, что температурную зависимость

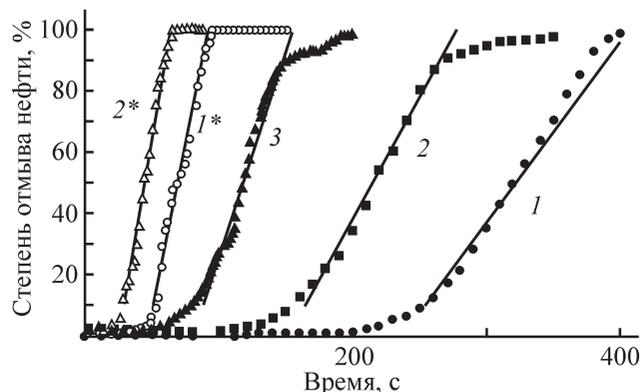


Рис. 2. Кинетические зависимости степени отмыва 0.5 мас%-ным раствором неонла АФ 9-12 на дистиллированной воде пленок из образцов нефти № 1 (плотность  $\rho = 877 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ , вязкость  $\mu = 36.2 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при  $25^\circ\text{C}$ ) (1-3) и № 2 ( $\rho = 849 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$  и  $\mu = 8.4 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при  $25^\circ\text{C}$ ) (1\*, 2\*) при температурах ( $^\circ\text{C}$ ): 1, 1\* — 27; 2, 2\* — 35; 3 — 50.

Точки — экспериментальные данные, линии — расчет при значениях  $E_M = E_\mu = 28.4 \pm 0.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для кривых 1-3 и  $E_M = E_\mu = 15.2 \pm 0.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для кривых 1\*, 2\*.

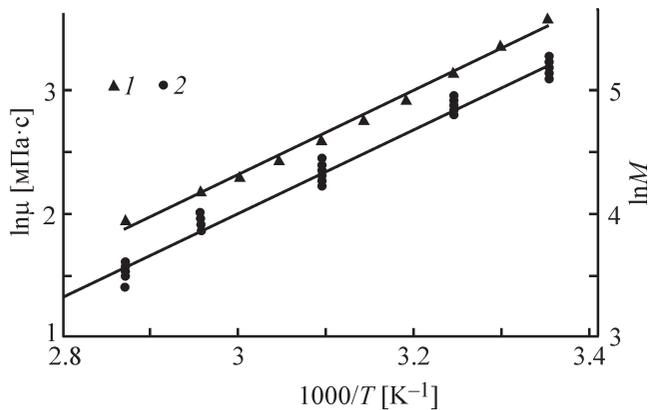


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости (1) и параметра моющего действия (2) образца нефти № 1 (плотность  $\rho = 877 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ , вязкость  $\mu = 36.2 \text{ мПа} \cdot \text{с}$  при  $25^\circ\text{C}$ ) от температуры при отмыве нефтяных пленок из этого образца нефти раствором неонла АФ 9-12 концентрацией  $0.5 \text{ мас}\%$  на дистиллированной воде.

для  $\ln M$  можно представить в подобном уравнению (3) виде:

$$\ln M = \ln[(t - \tau)/\varphi\tau_0] = \frac{E_M}{RT} + A_M, \quad (4)$$

где  $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $E_\mu$  и  $E_M$  — энергии активации соответствующих процессов.

Моющее действие водных растворов ПАВ помимо энергии активации  $E_M$  в данной работе также предложено оценивать по величине безразмерного кинетического параметра  $Y = t_0/t$ , где  $t_0$  — время отмыва пленки нефти до значения  $\varphi = 70\%$  водой без ПАВ,  $t$  — раствором ПАВ на этой воде. Отметим, что представленные в табл. 2 значения данного параметра не коррелируют ни с величиной межфазного натяжения  $\sigma$  на границе раздела нефть–раствор ПАВ, ни

с рассчитанной по уравнению Дюпре–Юнга энергией адгезии  $W_{ad}$  нефти к твердой подложке. Например, скорость отмыва пленки нефти  $0.5 \text{ мас}\%$ -ным водным раствором ОС-20, несмотря на большие значения  $\sigma$  и  $W_{ad}$  у этого раствора, оказывается выше, чем у сульфонола с минимальной величиной  $\sigma$  и  $W_{ad}$  среди исследованных растворов ПАВ (табл. 2).

Данный факт убедительно свидетельствует о принципиальном различии механизмов отмыва с поверхности твердого тела сплошных пленок загрязнений и их отдельных частиц. Полагается, что причиной этого является различие определяющей стадии процессов. Такой стадией, от которой преимущественно зависит скорость и степень отмыва поверхности подложки от загрязнений, при отмыве частиц загрязнений является их удаление с поверхности твердого тела, а при отмыве сплошных пленок — их прорыв.

Корректность вывода, что определяющей стадией при отмыве пленок является их прорыв, следует из анализа кинетических зависимостей (рис. 2), на которых прорыву пленок соответствует область линейной зависимости  $\varphi$  от времени  $t$ . Легко видеть, что этой области соответствует основной диапазон изменений  $\varphi$  ( $\varphi = 0.2\text{--}0.8$  для пленок из нефти № 1 и практически весь диапазон  $\varphi$  для пленок из нефти № 2).

С целью выяснения механизма прорыва сплошных нефтяных пленок при их контакте с водными растворами ПАВ рассмотрим возможность его интерпретации на основании предложенных в работе [14] механизмов моющего действия ПАВ: микроэмульсионного, пленочного и диффузионного. Эти механизмы реализуются на стадии II моющего действия после завершения образования сплошного адсорбционного слоя из молекул ПАВ на поверхности пленки нефти.

Таблица 2

Характеристики водных растворов поверхностно-активных веществ (концентрация –  $0.5 \text{ мас}\%$ )

ПАВ	Межфазное натяжение на границе раздела нефть–раствор ПАВ $\sigma$ , мН·м <sup>-1</sup>	Энергия адгезии нефти к твердой подложке (стеклянная пластина) $W_{ad}$ , мДж·м <sup>-2</sup>	Наиболее вероятный диаметр мицелл ПАВ в растворе $d$ , нм	Энергия активации моющего действия $E_M$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Кинетический параметр отмыва нефтяных пленок при $35^\circ\text{C}$ $Y^*$	Период начальной стадии (стадии I) моющего действия при $35^\circ\text{C}$ , с
Неонол	2.77	0.7	1.2	$28.4 \pm 0.3 = E_\mu$	6.41	152
ОС-20	9.27	3.7	10	$39.1 \pm 0.4$	4.73	130
Лаурет	7.4	2.0	1.2–1.6	$53.0 \pm 0.5$	4.07	111
Сульфонол	0.5	0.1		$54.0 \pm 0.5$	3.79	210
Лаурил	2.44	0.3		$54.0 \pm 0.5$	2.85	112

\*  $Y = t_0/t$ , где  $t_0$  — время отмыва пленки нефти до значения  $\varphi = 70\%$  водой без ПАВ,  $t$  — раствором ПАВ на этой воде.

Стадия II в случае микроэмульсионного механизма моющего действия в работе [14] соответствует переходу адсорбционной пленки ПАВ в микроэмульсионное состояние за счет сольubilизации молекул масла и отделению образовавшейся микроэмульсии от поверхности твердого тела. Непригодность этого механизма для рассматриваемых в данной работе ПАВ обусловлена их неспособностью образовывать стабильную микроэмульсионную фазу на границе раздела с нефтью, что показано нами в [17]. Кроме того, в [15] показано, что растворы ПАВ, способные образовывать такую микроэмульсионную фазу (например, внутренние олефин сульфонаты с числом атомов углерода в углеводородной цепочке молекулы  $n = 20-24$ ), обладают существенно более низкой моющей способностью по сравнению с исследованными в данной работе ПАВ (табл. 1 и 2).

По предложенному в [14] пленочному механизму моющего действия на стадии II молекулы ПАВ после создания сплошного адсорбционного слоя на поверхности пленки нефти образуют водяной канал под нефтяной пленкой на границе ее раздела с твердой подложкой, способствуя тем самым отрыву пленки от твердого тела. Но анализ состояний нефтяной пленки (рис. 1) позволяет сделать вывод, что такой механизм способствует ускорению ее отмыва лишь на краях, а при отмыве центральной части сплошной нефтяной пленки большой площади он может проявляться лишь после ее разрыва, не влияя на сам процесс разрыва.

Диффузионный механизм моющего действия, по мнению авторов [14], свойствен молекулам ПАВ с высокой растворимостью в воде. Однако среди исследованных ПАВ более высоким моющим действием характеризуются, наоборот, менее растворимые в воде неионогенные ПАВ по сравнению с более растворимыми анионными ПАВ (табл. 2).

Таким образом, предлагаемые в литературе механизмы моющего действия не могут использоваться для описания процесса отмыва сплошных нефтяных пленок. Несоответствие выявляется при рассмотрении даже введенной нами выше начальной стадии I этого процесса, на которой степень отмыва пленки  $\varphi \approx 0$ . Время  $\tau$  этой стадии отмыва пленок уменьшается как при увеличении температуры (рис. 2, кривые 1–3), так и практически пропорционально снижению вязкости нефти (рис. 2, кривые 1\*, 2\*). Поскольку формирование адсорбционного слоя при данной температуре не должно быть настолько чувствительно к вязкости нефти, на стадии I не только формируется адсорбционный слой из молекул ПАВ на поверхности пленки, но и создаются условия для

ее дальнейшего прорыва. Этот вывод подтверждается также зависимостью значений  $\tau$  от энергии активации сдвиговых деформаций в нефти  $E_{\mu}$ :

$$\tau = a \cdot \exp(E_{\mu}/RT) + A_{\tau}. \quad (5)$$

Зависимости от энергии активации  $E_{\mu}$  длительности стадии I моющего действия  $\tau$  [уравнение (5)], а также энергии активации  $E_M$  на стадии II этого процесса (рис. 3) свидетельствуют о том, что нефтяные пленки со стороны контактирующих с ними водных растворов ПАВ подвергаются сдвиговым деформациям. В общем случае  $E_M \geq E_{\mu}$ , и тем больше, чем больше размеры прямых мицелл в водном растворе данного типа ПАВ. Минимальное значение  $E_M = E_{\mu}$  выявляется у неионогенного ПАВ с минимальным размером мицелл (неонол АФ 9-12). Более высокое значение  $E_M$  у неионогенного синтанола ОС-20 полностью согласуется с большими размерами его мицелл по сравнению с неонолом АФ 9-12, а для всех водных растворов исследованных в данной работе анионных ПАВ с близкими размерами мицелл фактически с экспериментальной погрешностью оказываются равными и значения  $E_M$  (табл. 2). Выявленную корреляцию  $E_M$  с размерами мицелл ПАВ в водных растворах подтверждают также приведенные в табл. 3 данные — в растворах на минерализованной воде и модели пластовой воды с солями жесткости увеличиваются как размеры мицелл ПАВ, так и значения  $E_M$  для их моющего действия.

Объяснить наличие корреляции значений  $E_M$  с размерами мицелл ПАВ в водных растворах (т. е. прямых мицелл), на наш взгляд, можно лишь с помощью гипотезы о возможности проникновения этих мицелл внутрь межфазного слоя на границе с нефтью. На первый взгляд, данная гипотеза противоречит существующим представлениям о межфазных слоях, согласно которым эти слои состоят из молекул ПАВ, а их мицеллы находятся в объеме раствора. Тем не менее выдвинутая гипотеза согласуется с точкой зрения авторов [18], которые утверждают, что процесс адсорбции ПАВ правильнее рассматривать как процесс самоассоциации, причем следствием этого процесса является формирование в адсорбционных слоях дискретных мицелл.

При невозможности проникновения прямых мицелл ПАВ в межфазные слои (или возникновения их в этих слоях) были бы принципиально невозможны рассмотренные в [14] микроэмульсионный и диффузионный механизмы моющего действия, в основе которых лежит явление сольubilизации прямыми мицеллами ПАВ компонентов нефти. Но эта сольуби-

Таблица 3

Характеристика мощного действия 0.5 мас%-ных растворов ПАВ при отмыве нефтяных пленок из образца нефти

ПАВ	Состав воды	Энергия активации мощного действия $E_M$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Преобладающий диаметр мицелл, нм
Неонол АФ 9-12	Дистиллят	28.4* ± 0.3	~1.2
	Минерализованная вода	52.5 ± 0.5	~10
	Модель пластовой воды	51.7 ± 0.5	~10
Сульфонол	Дистиллят	54.0 ± 0.5	~1.6
	Модель пластовой воды	75.8 ± 0.7	~160
Лауретсульфат натрия	Дистиллят	53.0 ± 0.5	~1.2
	Модель пластовой воды	64.9 ± 0.6	~10

\* Энергия активации сдвиговых деформаций  $E_{\mu}$ .

лизация будет невозможна, если адсорбционный слой окажется преградой, препятствующей контакту прямых мицелл ПАВ с нефтью. В случае большинства ПАВ это, по-видимому, действительно происходит, поэтому не любые ПАВ способны отмывать нефтяные пленки путем их прорыва.

Спецификой рассмотренных в данной работе ПАВ является способность отмывать нефтяные пленки, подвергая пленку сдвиговым деформациям. Однако следует обратить внимание, что и для этих ПАВ на формирование условий для прорыва нефтяных пленок необходимо длительное время. Период стадии I в некоторых случаях оказывается длительнее стадии II отмыва пленок (рис. 2, кривые 1–3). Полагаем, что место первого прорыва пленки случайно, обусловлено динамическим состоянием адсорбционного межфазного слоя, наличием в нем бислоев и возможностью самоассоциации молекул ПАВ в дискретные мицеллы. После появления прямой мицеллы в межфазном слое в нем начинает формироваться микроуглубление из-за захвата этой мицеллой некоторого количества молекул из нефтяной пленки за счет сольбилизации. Возникшая при этом в межфазном слое деструктуризация приводит к резкому росту вероятности внедрения в него дополнительного числа прямых мицелл, причем в тем большей степени, чем больше их там уже имеется. А благодаря сольбилизационной способности этих мицелл происходит стремительное увеличение возникшего микроуглубления как по глубине, так и по площади, обеспечивая прорыв нефтяной пленки.

Таким образом, основной механизм отмыва нефтяных пленок высокоэффективными ПАВ можно рассматривать как процесс массопереноса прямых мицелл вслед за смещающимся межфазным слоем нефть–вода в результате появления в пленке микро-

углублений вследствие сольбилизации мицеллами ПАВ молекул компонентов нефти и последующего лавинообразного увеличения этих микроуглублений по глубине, площади и числу. То, что диффузионный массоперенос молекул ПАВ и образованных из них обратных мицелл ПАВ из межфазного слоя внутрь нефтяной пленки имеет существенно меньшее значение, подтверждается возникновением этих прорывов и в случае практически нерастворимого в углеводородах сульфонола (рис. 1).

### Выводы

Наиболее высокая степень и скорость отмыва нефтяных пленок с поверхности твердого тела обеспечивается водными растворами ПАВ, способными разрывать эти пленки на отдельные участки. Предполагается, что такое моющее действие осуществляется ПАВ, мицеллы которого могут из водного раствора внедряться в межфазный слой нефть–вода или формироваться непосредственно внутри этого слоя за счет самоассоциации. Появившиеся внутри межфазного слоя мицеллы ПАВ за счет сольбилизации молекул компонентов нефти приводят к возникновению в пленке микроуглублений, число, площадь и глубина которых увеличиваются со временем, обеспечивая в результате прорыв пленки. Такое моющее действие водных растворов ПАВ является активационным процессом, энергию активации  $E_M$  которого можно оценивать по температурной зависимости степени отмыва нефтяной пленки. Найденные таким способом значения  $E_M$  для водных растворов нескольких исследованных ПАВ оказались тем больше, чем больше размеры мицелл ПАВ в растворе и выше энергия активации вязкого течения нефти, использованной для получения пленок. Четкая корреля-

ляция степени и скорости отмыва нефтяной пленки с величиной межфазного натяжения на границе нефть–раствор ПАВ и энергией адгезии нефти к твердому телу отсутствует, что подтверждает принципиальное различие механизмов отмыва сплошных пленок загрязнений и их отдельных частиц.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Семихина Людмила Петровна, д.ф.-м.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8229-9269>

Штыков Сергей Владимирович,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7443-3966>

Карелин Евгений Александрович,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5196-6628>

### Список литературы

- [1] Adamson A. Physical Chemistry of Surfaces. Toronto: Wiley-Interscience Publ., 1976. P. 484–488.
- [2] Carroll B. J. Physical aspects of detergency // Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 1993. V. 74. P. 131–167.
- [3] Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / науч. ред. Л. П. Зайченко; пер. с англ. Н. Зорина. СПб: Профессия, 2005. С. 69–82 [Lange K. R. Surfactants: A Practical Handbook. Hanser Gardner Publications, 1999].
- [4] Абрамзон А. А. Моющее действие компонентов синтетических моющих средств // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 11. С. 1902–1904 [Abramzon A. A., Kotomin A. A. Cleansing action of components of synthetic detergents // Russ. J. Appl. Chem. 2000. V. 73. N 11. P. 1989–1992].
- [5] Rakowska J., Radwan K., Porycka B., Prochaska K. Experimental study on surface activity of surfactants on their ability to cleaning oil contaminations // J. Clean. Prod. 2017. V. 144. P. 437–447. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.158>
- [6] Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. Н.: Наука, 1995. С. 61–65.
- [7] Бабалян Г. А. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ. М.: Недра, 1983. С. 5.
- [8] Detry J. G., Rouxhet P. G., Boulange-Petermann L., Deroanne C., Sindic M. Cleanability assessment of model solid surfaces with a radial-flow cell // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 2007. V. 302. P. 540–548.
- [9] Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. Увеличение нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей кислотными композициями на основе поверхностно-активных веществ, координирующих растворителей и комплексных соединений // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 4. С. 103–113. <http://doi.org/10.18599/grs.2019.4.103-113>
- [10] Kumar A., Mandal A. Critical investigation of zwitterionic surfactant for enhanced oil recovery from both sandstone and carbonate reservoirs: Adsorption, wettability alteration and imbibition studies // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 209. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115222>
- [11] Moradi S., Isari A. A., Bachari Z., Mahmoodi H. Combination of a new natural surfactant and smart water injection for enhanced oil recovery in carbonate rock: Synergic impacts of active ions and natural surfactant concentration // J. Pet. Sci. Eng. 2019. V. 176. P. 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.043>
- [12] Gong L., Liao G., Luan H., Chen Q., Nie X., Liu D., Feng Y. Oil solubilization in sodium dodecyl benzenesulfonate micelles: New insights into surfactant enhanced oil recovery // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 569. P. 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.083>
- [13] Ващенко А. В., Мужнинова И. Р., Прочухан К. Ю., Прочухан Ю. А. Сравнение нефтеотмывающей способности анионных поверхностно-активных веществ // Башкир. хим. журн. 2015. Т. 22. № 1. С. 108–110.
- [14] Wang S., Li Z., Liu B., Zhang X., Yang Q. Molecular mechanisms for surfactant-aided oil removal from a solid surface // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 359. P. 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.068>
- [15] Семихина Л. П., Штыков С. В., Карелин Е. А. Исследование пригодности реагентов для химических методов заводнения по их способности отмывать пленки нефти // Нефтегаз. дело. 2015. № 5. С. 236–256. <http://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2015-5-236-256>
- [16] Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 224–228.
- [17] Семихина Л. П., Штыков С. В., Карелин Е. А. Отбор реагентов для ASP-технологии повышения нефтеотдачи пластов // Нефтегаз. дело. 2015. № 4. С. 53–71. <http://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2015-4-53-71>
- [18] Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. С. 69–74 [Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. John Wiley & Sons. Ltd, 2002].

## СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕЙ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ И ОКСИДА ГРАФЕНА

© В. А. Жинжило, Е. А. Лебединцева, В. Н. Наумкина, И. Е. Уфлянд\*

Южный федеральный университет,  
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7  
\* E-mail: ieuflyand@sfnedu.ru

Поступила в Редакцию 18 мая 2021 г.  
После доработки 13 июля 2021 г.  
Принята к публикации 13 августа 2021 г.

*Разработан метод получения in situ композиционного материала, содержащего оксид графена с медьсодержащей металлоорганической каркасной структурой, путем взаимодействия 1,3,5-бензолтрикарбонной кислоты, оксида графена и сульфата меди. Полученные материалы исследованы методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Композит был использован для извлечения органических красителей конго красного и метиленового синего из их водных растворов. Обнаружено, что скорость адсорбции наибольшая в образцах, содержащих 20% оксида графена, а кристаллическая структура композита не претерпевает изменений в ходе сорбции.*

Ключевые слова: *тримезинат меди(II); оксид графена; металлоорганическая каркасная структура; композит; органические поллютанты; адсорбция*

DOI: 10.31857/S0044461821080065

Для металлоорганических каркасных структур, которые состоят из ионов или кластеров металлов и органических линкеров [1, 2], характерны как трехмерная пористая кристаллическая структура, разнообразие структур каркасов, широкий набор топологий, большой объем пор, множество активных центров, так и хорошая термическая стабильность, магнитные, оптические и другие свойства [3, 4].

Однако ряд недостатков, таких как низкая влагостойкость, структурное разрушение при воздействии высокого давления и температуры, недостаточная светостойкость, а также низкие электропроводность и механическая прочность, ограничивает их широкое использование [5, 6]. Для расширения практического применения металлоорганических каркасных струк-

тур перспективным подходом является создание их композитов с другими материалами, что позволяет получать полифункциональные материалы с улучшенными технологическими свойствами [7, 8]. Такие композиты характеризуются повышенной стабильностью, улучшенной электропроводностью, высокой механической прочностью, химической и термической стойкостью, водостойкостью, электропроводностью и ценными механическими свойствами [9, 10]. Кроме того, важными преимуществами композитов перед металлоорганическими каркасными структурами являются более высокая площадь поверхности и пористость [11, 12].

Поскольку условия синтеза композитов могут значительно влиять на природу взаимодействия меж-

ду металлоорганическими каркасными структурами и оксидом графена, а следовательно, на свойства композита, были разработаны различные стратегии синтеза подобных материалов. Процедура синтеза *in situ* представляет собой приготовление металлоорганических каркасных структур в присутствии оксида графена. Несомненным преимуществом синтеза композитов металлоорганических каркасных структур и оксида графена в соответствии с этой стратегией является их простое и быстрое получение [13, 14]. Окисленные функциональные группы оксида графена действуют как центры роста металлоорганических каркасных структур. Введение оксида графена в металлоорганические каркасные структуры приводит к увеличению площади поверхности, пористости, морфологии и сорбционных характеристик последних.

Цель работы — синтез композита на основе тримезината меди и оксида графена методом *in situ* и изучение свойств полученного материала.

### Экспериментальная часть

В работе использовали коммерчески доступные реактивы: 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту (98%, Acros Organics, кат. номер 105350500), NaOH (технический, АО «Каустик»),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99%+, Acros Organics, кат. номер 197720050). В качестве растворителей использовали этанол, метанол, этилацетат и дихлорметан (все вышеперечисленные реагенты производства ООО «АО Реахим», х.ч.). Все реактивы применяли без предварительной подготовки и очистки.

В качестве исходного материала использовали чешуйчатый графит С-1 (технический, АО «Ленреактив») без дополнительной очистки. Размер частиц графита — 125–1000 мкм, средний размер частиц — 200 мкм. Оксид графена готовили методом Хаммерса [15] в соответствии с разработанной ранее методикой [16].

Синтез композита состоял из двух этапов. На первом этапе получали растворимую форму 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты в виде натриевой соли. К водному раствору, содержащему 0.09 моль гидроксида натрия (в 50 мл воды), добавляли при нагревании до 80°C 0.03 моль кислоты, процесс контролировали по значению pH раствора, осуществляя его в пределах 5.5–6.0. На втором этапе к полученному раствору тримезината натрия добавляли водную суспензию оксида графена и водный раствор 0.03 моль сульфата меди. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе, обрабатывали последовательно в спирте, затем в сухом этилацетате и дихлорметане,

выдерживая в каждом растворителе по 8 ч. В конце процедуры осадок центрифугировали, промывали сухим дихлорметаном и сушили 10 ч в динамическом вакууме при 120°C. Оксид графена вводили в состав композита в количестве 5, 10 и 20% от массы рассчитанного тримезината меди. После синтеза материал тщательно сушили с заменой воды в структуре композита дихлорметаном и последующим удалением растворителя.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на приборе Phywe XR 4.0 (Phywe,  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418$  нм, скорость сканирования — 2 град·мин<sup>-1</sup>, размер шага — 0.02°). Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье (FTIR) получали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR (Perkin Elmer) с использованием таблеток KBr и программного обеспечения для анализа данных SoftSpectra (Shelton, CT). Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на приборе ZEISS Crossbeam 340 (Carl Zeiss) с ускоряющим напряжением 3 кВ. Детектирование вторичных электронов проводилось с помощью детектора Everhart-Thornley detector (SE2) при изменении кратности увеличения от 1.92 до 50 000 раз. Распределение химических элементов на поверхности образцов определяли методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX) на микроанализаторе Oxford X-max 80 (Oxford Instruments) с энергией электронного зонда  $\leq 10$  кэВ.

В качестве адсорбатов были выбраны красители метиленовый синий и конго красный (Sigma-Aldrich, кат. номера 556416 и B24310.14). Концентрация исходного водного раствора составляла 200 мг·л<sup>-1</sup>. Рабочие растворы были получены путем разбавления исходного раствора красителя дистиллированной водой (дистиллятор Liston A 1104) до требуемых рабочих концентраций.

Для исследований адсорбции использовался периодический метод [17]. Исследуемый раствор красителя объемом 200 мл помещали в стакан, термостатировали при 283, 293 и 308 К на магнитной мешалке, регулируя скорость вращения так, чтобы перемешивание было эффективным, но воздух в жидкую фазу не втягивался. В момент достижения заданной температуры вводили сорбент. Каждые 15 мин отбирали 10 мл суспензии сорбента в растворе красителя и центрифугировали; концентрацию остаточного красителя определяли в фильтрате с помощью УФ-видимого спектрофотометра Cary 50 (Varian) при  $\lambda_{\text{max}} = 492$  (конго красный) и 664 нм (метиленовый синий) соответственно [18]. Во всех случаях были получены высокие значения коэффициента детерминации  $R^2$  (0.837–0.991).

Величину адсорбции рассчитывали по следующим уравнениям:

$$q_t = (c_0 - c_t)V/m, \quad (1)$$

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m, \quad (2)$$

где  $q_t$  и  $q_e$  — количества ( $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ ) красителя, адсорбированного на сорбенте в момент времени  $t$  и в состоянии равновесия соответственно;  $c_0$ ,  $c_t$  и  $c_e$  — концентрации красителя в растворе ( $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ) на начальном этапе, в момент времени  $t$  и в состоянии равновесия соответственно;  $m$  (г) и  $V$  (л) — количество сорбента и объем раствора красителя соответственно.

Степень адсорбции  $A$  (%) (коэффициент извлечения адсорбата) рассчитывали по формуле

$$A = (c_0 - c_e)/c_0 \times 100\%. \quad (3)$$

Свободная энергия Гиббса ( $\Delta G$ ), стандартные энтальпия ( $\Delta H$ ) и энтропия ( $\Delta S$ ) были рассчитаны из изотерм адсорбции при различных температурах. Расчет термодинамических характеристик может быть произведен аналитически с использованием уравнений

$$\Delta H = \frac{\ln \frac{K_1}{K_2} RT_1 T_2}{T_2 - T_1}, \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы равновесия адсорбции при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

## Обсуждение результатов

Содержание элементов в полученном оксиде графена, определенное рентгеновским энергодисперсионным анализом и методом сжигания, составило (%):  $66.5 \pm 0.1$  (углерод), 31.8 (кислород) и 1.72 (водород).

Частицы оксида графена представляют собой агрегаты в виде стопок протяженных наноллистов толщиной менее 100 нм, на границах которых визуализируются дефекты и складки (рис. 1, *a*).

Идентификацию синтезированного оксида графена проводили методом РФА (рис. 2, *a*). Дифрактограмма образца имеет отчетливый пик в области  $11.4^\circ$ , соответствующий оксиду графена, с соответствующим большим  $d$ -расстоянием 0.998 нм и удовлетворительно совпадает с описанием в [19, 20]. Согласно [21], сильноокисленный оксид графена характеризуется  $d$ -пространством около 1 нм, что позволяет предположить получение в данной работе сильноокисленного оксида графена. На рентгенограмме полученного оксида графена отмечен слабовыраженный пик  $\sim 25.1^\circ$ , который может свидетельствовать о присутствии небольшого количества неокисленного графита. Эти частицы имеют более упорядоченную структуру и являются центрами ориентации искаженного оксида графена (минимизируя его потенциальную энергию) [22, 23]. На спектре поглощения оксида графена в видимой и ультрафиолетовой области из водной суспензии в области 235 нм проявляется пик, который соответствует  $\pi$ - $\pi^*$ -переходам присутствующих  $sp^2$ -связей C—C (рис. 2, *b*).

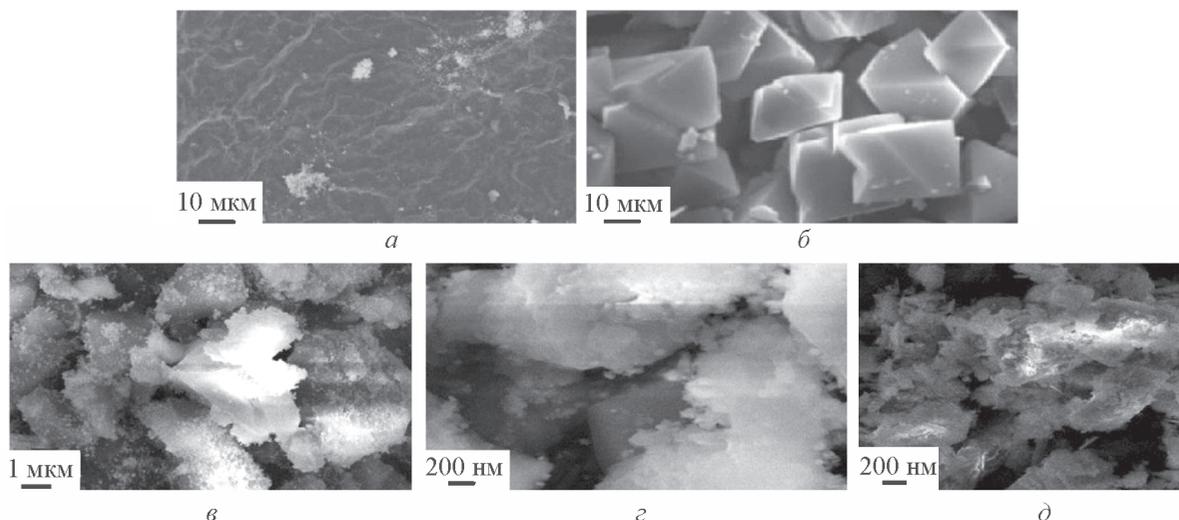


Рис. 1. Изображение образцов композита и исходных компонентов, полученное методом сканирующей электронной микроскопии.

*a* — оксид графена; *b* — тримезинат меди; *в*–*д* — композиты тримезината меди с 5, 10 и 20% оксида графена соответственно.

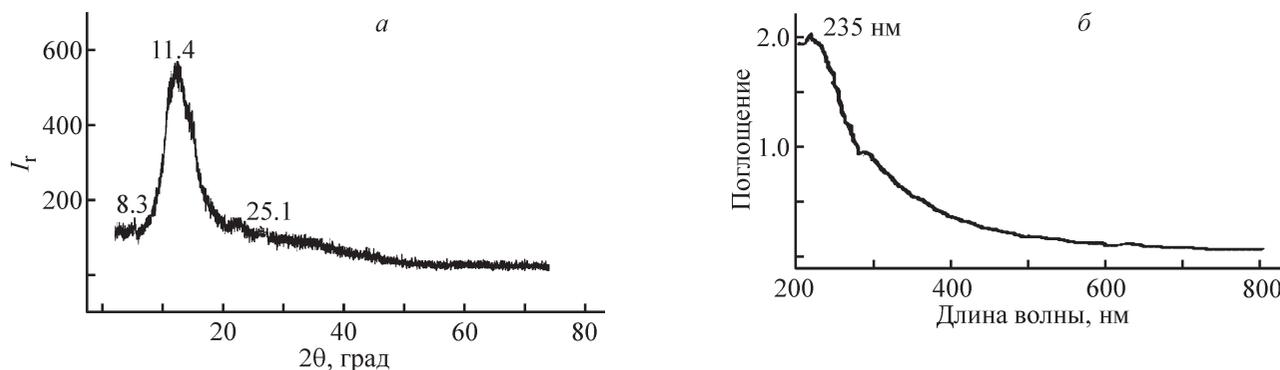


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и спектр поглощения (б) в УФ- и видимой области образца оксида графена.

В ИК-спектре регистрируется пик в области  $3400\text{ см}^{-1}$ , который может быть отнесен к валентным колебаниям гидроксогрупп адсорбированной воды; интенсивная полоса в области  $1730\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям карбоксильных групп и эпоксидных атомов углерода. Полоса поглощения в области  $1640\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям гидроксогрупп. Интенсивные полосы поглощения при  $1222$  и  $1050\text{ см}^{-1}$  также могут характеризовать образование эпоксидных группировок. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований лабораторных и коммерческих препаратов оксида графена [19, 20].

Композиты имеют уникальную слоистую структуру, в которой блоки оксида графена разделяются металлоорганическими каркасами. В ИК-спектре присутствует интенсивная полоса в области  $3400\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии адсорбированной воды.

Композит не образует такой плотной структуры, как исходный координационный полимер (рис. 1, б), а имеет слоистое строение независимо от количества введенного оксида графена (рис. 1, в–д). Листы оксида графена непосредственно примыкают к кристаллам тримезината меди, формируя единую систему. Дифрактограммы композитов имеют одинаковый вид, не зависящий от содержания оксида графена, и совпадают с ранее опубликованными результатами [24].

Была изучена способность полученного композита, содержащего 5, 10 и 20% оксида графена, к адсорбции органических красителей из их водных растворов. В качестве объектов исследования выбраны метиленовый синий и конго красный, относящиеся к анионным и катионным красителям соответственно и являющиеся загрязнителями техногенного генеза [25]. Адсорбция красителей на композите быстро растет в начальный период времени контакта,

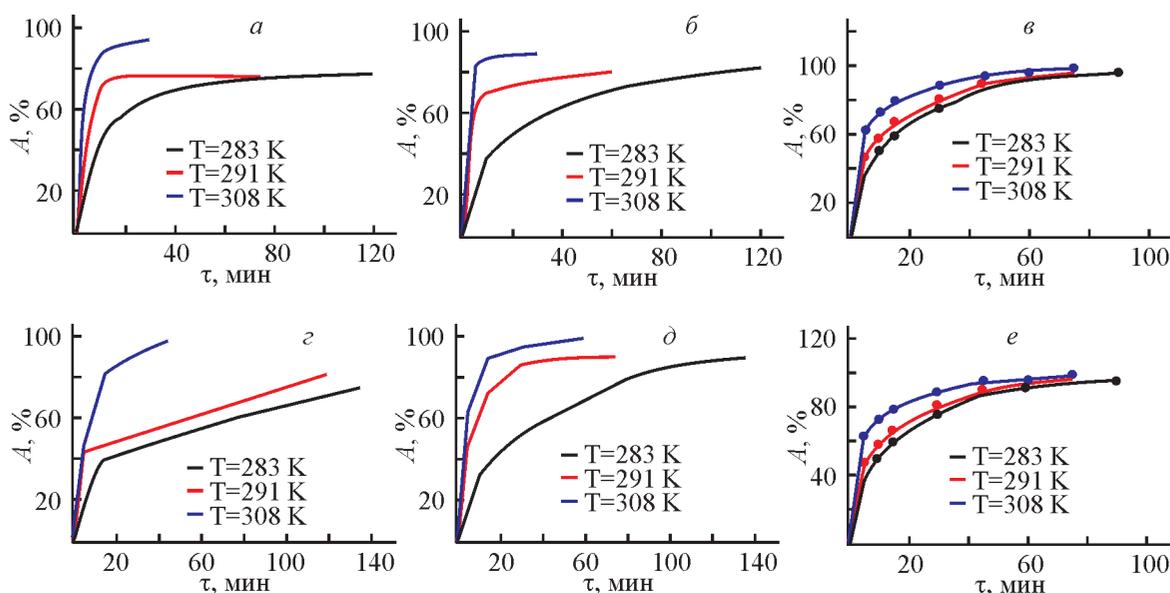


Рис. 3. Зависимость степени адсорбции конго красного (а–в) и метиленового синего (г–е) от времени при различных температурах композитом, содержащим тримезинат меди и 5 (а, г), 10 (б, д) и 20% (в, е) оксида графена.

## Термодинамические константы процесса адсорбции конго красного и метиленового синего на композите оксида графена и металлоорганической каркасной структуры

Краситель	T, К	Содержание оксида графена в композите 5%			Содержание оксида графена в композите 10%			Содержание оксида графена в композите 20%		
		$\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S$ , Дж·моль <sup>-1</sup>
Конго красный	283	-15.6	-75.5	211.6	-20.4	-89.5	244.2	-25.3	-102.4	272.4
	291	-17.2	-82.3	220.7	-23.2	-96.7	252.6	-29.6	-115.2	291.1
	308	-22.3	-97.2	243.2	-26.6	-107.4	262.3	-34.3	-128.4	305.0
Метиленовый синий	283	-10.3	-86.7	270.0	-12.4	-98.2	303.2	-17.5	-112.6	336.0
	291	-22.4	-92.4	240.5	-29.3	-109.7	276.3	-23.5	-119.4	329.5
	308	-66.2	-101.4	114.3	-74.6	-107.4	106.5	-29.2	-120.3	295.8

а затем замедляется (рис. 3). Быстрая диффузия к внешней поверхности сопровождается диффузией в поры матрицы со значительной скоростью, что в итоге приводит к быстрому достижению равновесия. Адсорбция конго красного на композите выше по сравнению с метиленовым синим.

Композит показывает удовлетворительную сорбционную активность по отношению к обоим красителям, однако скорость процесса существенно зависит от массовой доли введенного оксида графена. Скорость адсорбции наибольшая в образцах, содержащих 20% оксида графена. Процесс адсорбции композита, содержащего 5 и 10% оксида графена, зависит от температуры, а следовательно, представляло интерес изучить термодинамику данного процесса.

Увеличение значения энтропии свидетельствует о самопроизвольной адсорбции, в то время как увеличение энтальпии адсорбции указывает на вынужденность протекания процесса (см. таблицу). Последнее может быть объяснено тем, что молекулы воды занимают открытые участки металла в архитектуре композита, создавая конкуренцию для адсорбции основных групп Льюиса [ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ] в случае метиленового синего как катионного красителя. В силу этого адсорбционная активность по отношению к конго красному выше, чем к метиленовому синему. Адсорбция красителей на композитах, содержащих 5 и 10% оксида графена, существенно зависит от температуры, в то время как на композите, содержащем 20% оксида графена, такая зависимость проявляется в меньшей степени. Значения свободной энергии Гиббса уменьшаются с ростом температуры; это означает, что повышение температуры способствует самопроизвольному протеканию процесса адсорбции.

Экспериментально установленные величины  $\Delta G$  также могут быть использованы для определения вида адсорбции. При значениях  $\Delta G$  0÷-20 кДж·моль<sup>-1</sup> наи-

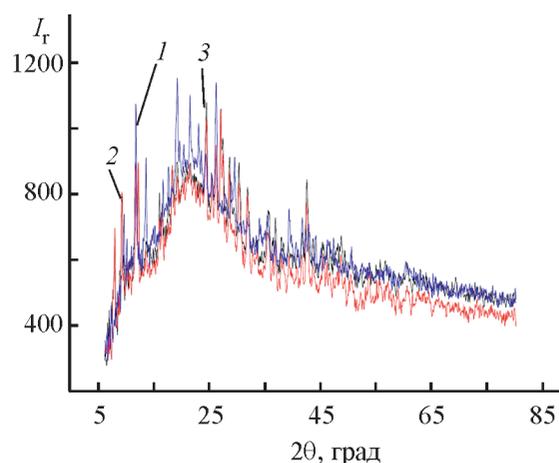


Рис. 4. Дифрактограммы исходного композита, содержащего тримезинат меди и 10% оксида графена (1), и композита после контакта с раствором конго красного (2) и метиленового синего (3).

более вероятно протекание физической адсорбции, в то время как при значениях  $-80 \div -400$  кДж·моль<sup>-1</sup> протекает процесс хемосорбции. Для метиленового синего более выражена хемосорбция, связанная с тем, что оксид графена, имея в структуре достаточное количество карбоксильных групп, химически связывает метиленовый синий, в то время как физическая сорбция красителя ограничена [26].

Продукт адсорбции композитом соответствующего красителя был исследован методом РФА. Изменений в кристаллической структуре композита в ходе сорбции не наблюдалось (рис. 4).

## Выводы

Разработанный одностадийный метод получения *in situ* композитов на основе медьсодержащей металлоорганической каркасной структуры и оксида графе-

на является экономичным и может быть использован для крупномасштабного производства. Композиты имеют уникальную слоистую структуру, в которой блоки оксида графена разделяются металлоорганическими каркасами. Исследование адсорбционных свойств полученных композитов по отношению к органическим красителям (конго красный и метиленовый синий) показало, что адсорбция в значительной степени зависит от содержания оксида графена в композитах. Процесс адсорбции не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру исходного композита. Полученный композиционный материал может быть востребован в качестве сорбента для твердофазной экстракции органических красителей.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

В. А. Жинжило и И. Е. Уфлянд — синтез композита и изучение его состава и строения; Е. А. Лебединцева и В. Н. Наумкина — изучение адсорбции красителей на синтезированном композите.

### Информация об авторах

Жинжило Владимир Анатольевич, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8423-7205>

Лебединцева Елизавета Алексеевна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4613-7243>

Наумкина Виктория Николаевна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4103-9388>

Уфлянд Игорь Ефимович, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

### Список литературы

- [1] *Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E.* Chemistry of polymeric metal chelates. Cham: Springer, 2018. P. 633–759.
- [2] *Бутова В. В., Солдатов М. А., Гуда А. А., Ломаченко К. А., Lamberti C.* Металл-органические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 3. С. 280–307 [*Butova V. V., Soldatov M. A., Guda A. A., Lomachenko K. A., Lamberti C.* Metal-organic frameworks: Structure, properties, methods of synthesis and characterization // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. N 3. P. 280–307. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>].
- [3] *Цивадзе А. Ю., Аксютин О. Е., Ишков А. Г., Князева М. К., Соловцова О. В., Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Школин А. В., Хозина Е. В., Грачев В. А.* Металл-органические каркасные структуры как адсорбенты для аккумулирования природного газа // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 925–978 [*Tsvadze A. Yu., Aksyutin O. E., Ishkov A. G., Knyazeva M. K., Solovtsova O. V., Men'shchikov I. E., Fomkin A. A., Shkolin A. V., Khozina E. V., Grachev V. A.* Metal-organic framework structures: Adsorbents for natural gas storage // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. N 9. P. 925–978. <https://doi.org/10.1070/RCR4873>].
- [4] *Ahamad M. N., Khan M. S., Shahid M., Ahmad M.* Metal organic frameworks decorated with free carboxylic acid groups: Topology, metal capture and dye adsorption properties // Dalton Trans. 2020. V. 49. N 41. P. 14690–14705. <https://doi.org/10.1039/D0DT02949A>
- [5] *Ветлицына-Новикова К. С., Бутова В. В., Панкин И. А., Шаповалов В. В., Солдатов А. В.* Металл-органические координационные полимеры на основе циркония UiO-66, UiO-66-NDC и MOF-801. Влияние линкера на эффективность сорбции водорода // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 9. С. 3–9 [*Vetlitsyna-Novikova K. S., Butova V. V., Pankin I. A., Shapovalov V. V., Soldatov A. V.* Zirconium-based metal-organic frameworks UiO-66, UiO-66-NDC and MOF-801. Linker effect on hydrogen sorption efficiency // J. Synch. Investig. 2019. V. 13. N 5. P. 787–792. <https://doi.org/10.1134/S1027451019050173>].
- [6] *Yuan S., Feng L., Wang K., Pang J., Bosch M., Lollar C., Sun Y., Qin J., Yang X., Zhang P., Wang Q., Zou L., Zhang Y., Zhang L., Fang Y., Li J., Zhou H. C.* Stable metal-organic frameworks: Design, synthesis, and applications // Adv. Mater. 2018. V. 30. N 37. ID 1704303. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>
- [7] *Chen L., Zhang X., Cheng X., Xie Z., Kuang Q., Zheng L.* The function of metal-organic frameworks in the application of MOF-based composites // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. N 7. P. 2628–2647. <https://doi.org/10.1039/D0NA00184H>
- [8] *Al Amery N., Abid H. R., Al-Saadi S., Wang S., Liu S.* Facile directions for synthesis, modification and activation of MOFs // Mater. Today Chem. 2020. N 17. ID 100343. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100343>
- [9] *Zheng Y., Zheng S., Xue H., Pang H.* Metal-organic frameworks/graphene-based materials: Preparations and applications // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. N 47. ID 1804950. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804950>
- [10] *Jayaramulu K., Horn M., Schneemann A., Saini H., Bakandritsos A., Ranc V., Petr M., Stavila V.,*

- Narayana C., Scheibe B., Kment Š., Otyepka M., Motta N., Dubal D., Zbořil R., Fischer R.A. Covalent graphene-MOF hybrids for high-performance asymmetric supercapacitors // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. N 4. ID 2004560.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202004560>
- [11] Арсланов В. В., Калинина М. А., Ермакова Е. В., Райтман О. А., Горбунова Ю. Г., Аксютин О. Е., Ишков А. Г., Грачев В. А., Цивадзе А. Ю. Гибридные материалы на основе производных графена и порфириновых металл-органических каркасов // *Успехи химии.* 2019. Т. 88. № 8. С. 775–799 [Arslanov V. V., Kalinina M. A., Ermakova E. V., Raitman O. A., Grachev V. A., Tsivadze A. Y., Gorbunova Y. G., Aksyutin O. E., Ishkov A. G. Hybrid materials based on graphene derivatives and porphyrin metal-organic frameworks // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. N 8. P. 775–799.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4878>].
- [12] Todaro M., Buscarino G., Sciortino L., Alessi A., Messina F., Taddei M., Ranocchiaro M., Cannas M., Gelardi F. M. Decomposition process of carboxylate MOF HKUST-1 unveiled at the atomic scale level // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. N 23. P. 12879–12889. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03237>
- [13] Liu N., Huang W., Zhang X., Tang L., Wang L., Wang Y., Wu M. Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A (Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB // *Appl. Catal. B.* 2018. N 221. P. 119–128.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.020>
- [14] Hu Y., Wei J., Liang Y., Zhang H., Zhang X., Shen W., Wang H. Zeolitic imidazolate framework/graphene oxide hybrid nanosheets as seeds for the growth of ultrathin molecular sieving membranes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 6. P. 2048–2052.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201509213>
- [15] Hummers Jr. W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. N 6. P. 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- [16] Novikova A. A., Burlakova V. E., Varavka V. N., Uflyand I. E., Drogan E. G., Irkha V. A. Influence of glycerol dispersions of graphene oxide on the friction of rough steel surfaces // *J. Mol. Liq.* 2019. N 284. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.111>
- [17] Neff H., Laborde H. M., Lima A. M. N. Periodic protein adsorption at the gold/biotin aqueous solution interface: Evidence of kinetics with time delay // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. ID 36232.  
<https://doi.org/10.1038/srep36232>
- [18] Dzhardimalieva G., Baimuratova R., Knerelman E., Davydova G., Kudaibergenov S., Kharissova O., Zhinzhilo V., Uflyand I. Synthesis of copper(II) trimesinate coordination polymer and its use as a sorbent for organic dyes and a precursor for nanostructured material // *Polymers.* 2020. V. 12. N 5. ID 1024. <https://doi.org/10.3390/polym12051024>
- [19] Lian P., Zhu X., Liang S., Li Z., Yang W., Wang H. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. N 12. P. 3909–3914. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.025>
- [20] Manoratne C. H., Rosa S. R. D., Kottegoda I. R. M. XRD-HTA, UV Visible, FTIR and SEM interpretation of reduced graphene oxide synthesized from high purity vein graphite // *Mater. Sci. Res. India.* 2017. V. 14. N 1. P. 19–30.  
<http://dx.doi.org/10.13005/msri/140104>
- [21] Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 45. P. 22328–22338. <https://doi.org/10.1021/jp0641132>
- [22] Kim S., Zhou S., Hu Y., Acik M., Chabal Y. J., Berger C., de Heer W., Bongiorno A., Riedo E. Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films // *Nature Mater.* 2012. N 11. P. 544–549. <https://doi.org/10.1038/nmat3316>
- [23] Gupta B., Kumar N., Titovich K. A., Kolesnikov V. I., Sidashov A. V., Dash S. Lubrication properties of chemically aged reduced graphene-oxide additives // *Surf. Interfaces.* 2017. N 7. P. 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.02.005>
- [24] Domán A., Klébert S., Madarász J., Sáfrán G., Wang Y., László K. Graphene oxide protected copper benzene-1,3,5-tricarboxylate for clean energy gas adsorption // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. N 6. ID 1182. <https://doi.org/10.3390/nano10061182>
- [25] Lafi R., Montasser I., Hafiane A. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration // *Adsorption Sci. Technol.* 2019. V. 37. N 1–2. P. 160–181. <https://doi.org/10.1177/0263617418819227>
- [26] Nanthamathee C., Dechatiwongse P. Kinetic and thermodynamic studies of neutral dye removal from water using zirconium metal-organic framework analogues // *Mater. Chem. Phys.* 2021. N 258. ID 123924. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123924>

## ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ $Fe_3O_4$ , $ZnO$ НА ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНУЮ СТОЙКОСТЬ ИНГИБИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© Е. В. Воробьева

Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины,  
246019, Республика Беларусь, г. Гомель, ул. Советская, д. 104  
E-mail: evorobyova@gsu.by

Поступила в Редакцию 3 июня 2021 г.  
После доработки 12 августа 2021 г.  
Принята к публикации 31 августа 2021 г.

*Изучено влияние наполнителей — наночастиц оксидов металлов ( $Fe_3O_4$ ,  $ZnO$ ) — на термоокислительную стойкость полиэтилена, ингибированного фенольным антиоксидантом ирганокс 1010. Распределение наночастиц в полимерной матрице проводили с помощью ультразвука, формирование образцов осуществляли методом термического прессования. Термоокислительную стойкость определяли по продолжительности индукционного периода окисления пленочных образцов. Показано, что давление пресса при формировании материала оказывает существенное влияние на термоокислительную стойкость ингибированного композита, как наполненного наночастицами  $Fe_3O_4$ ,  $ZnO$ , так и ненаполненного. Характер влияния концентрации нанонаполнителя на термоокислительную стойкость образцов зависит от применяемого оксида металла. Увеличение концентрации наполнителя  $Fe_3O_4$  приводит к сокращению термоокислительной стойкости полимера, при использовании  $ZnO$  указанная зависимость имеет обратный характер. При окислении полученных нанокompозитных пленочных образцов, сформированных в условиях высокого давления, выявлены синергические эффекты нанонаполнителей и антиоксидантов.*

Ключевые слова: полиэтилен; термоокисление; нанонаполнитель; оксид железа; оксида цинка; фенольный антиоксидант; синергический эффект

DOI: 10.31857/S0044461821080077

Применение наночастиц в качестве наполнителей для полимерных матриц позволяет получить новые по своим эксплуатационным характеристикам композиционные материалы. Нанокompозиты с полиолефиновыми матрицами склонны к термоокислению и малоустойчивы к деформациям при термическом воздействии, поэтому необходим контроль термических и термоокислительных свойств таких композитов. Термическое окисление полимерной матрицы, которое неизбежно при эксплуатации материала, постепенно меняет структуру полимера, приводит к снижению значений механических и диэлектрических показателей материала [1–3]. Изменение свойств объясняется повышенной полярностью полимера, движением его полярных сегментов, что в свою очередь является следствием увеличения количества

полярных карбонильных групп в составе макромолекул, а также доли аморфной фазы в полимере.

Ряд нанонаполнителей демонстрирует инертность по отношению к процессу окисления полиолефиновой матрицы. Однако отмечено [4, 5], что композитные полиэтиленовые пленки (ПЭНП), наполненные инертными к процессам окисления графитовыми нанопластинами или наночастицами  $MgO$ , отличались повышенной устойчивостью к термоокислению и характеризовались более низкой температурой начала терморазложения по сравнению с пленками чистого полимера. К. Chrissafis [6] высказал гипотезу, что возрастание термоокислительной устойчивости при введении инертных нанонаполнителей происходит за счет дополнительного повреждения макромолекулярных цепей полиэтилена, которые снижают

термическое напряжение во время термоокисления. В то же время, по данным [1, 7], наночастицы глины, карбоната кальция, которые также являются каталитически инертными к процессу окисления, напротив, ускоряли термическое окисление полимерной матрицы, что особенно выражено в случае использования антиоксидантов. Снижение термоокислительной стойкости наполненных содержащих антиоксиданты полимерных матриц в большинстве случаев исследователи связывают с адсорбцией антиоксиданта на наполнителе [8, 9]. Влияние наполнителей на термоокислительную стойкость ингибированных полиолефинов рассмотрено в обзоре [10].

Стабилизация полиэтиленовых матриц становится еще более сложной задачей, если применяемые нанонаполнители являются каталитически активными по отношению к процессам окисления, к таким наполнителям относятся в основном переходные металлы или металлы переменной валентности (Co, Mn, Cr, Cu, Ni, Fe, Zn и др.) и их соединения [11]. Каталитическое влияние металлов реализуется через циклическое участие ионов металла в реакциях разложения гидроперекисных соединений, образующихся в цепных реакциях окисления полиолефинов [12]. Наночастицы  $Fe_3O_4$ ,  $ZnO$  являются каталитически активными соединениями по отношению к процессу окисления, тем не менее они часто используются в качестве нанонаполнителей. Наночастицы  $Fe_3O_4$  привлекают исследователей своей термической стабильностью, электрохимическими, магнитными свойствами, а также низкой токсичностью [13–15]. Наночастицы  $ZnO$  в составе полимерных матриц повышают прочность, твердость, диэлектрическую проницаемость получаемых нанокомпозитов, а также придают получаемым материалам антибактериальные свойства [16–18]. Ввиду актуальности проблемы стабилизации композиционных материалов с полиолефиновыми матрицами, а также в связи с достаточно широким использованием наночастиц  $Fe_3O_4$ ,  $ZnO$  в качестве наполнителей была поставлена данная работа.

Цель работы — исследование влияния наноразмерных наполнителей  $Fe_3O_4$ ,  $ZnO$  на термоокислительную стойкость полиэтилена, ингибированного фенольным антиоксидантом ирганокс 1010.

### Экспериментальная часть

В исследованиях использовался порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления (марка 277-73, ООО «Ставролен»), в который вводили антиоксидант фенольного типа — ирганокс 1010 [пентаэритриттетраокси(3-(3,5-ди-*трет*-

бутил-4-гидроксифенил)пропионат)] (Ciba Specialty Chemicals), нанонаполнители:  $Fe_3O_4$  в кристаллической форме магнетита (размер частиц 20–30 нм, US Research Nanomaterials) и  $ZnO$  (размер частиц  $30 \pm 10$  нм, Aladdin Chemistry Co. Ltd).

Порошки полиэтилена, антиоксиданта, оксида металла смешивали и добавляли ацетон (ч.д.а., ООО «Экохимтех»), дальнейшее перемешивание суспензии осуществляли на магнитной мешалке (3 мин). Суспензии подвергали воздействию ультразвука частотой 20 кГц в течение 3 мин (установка УЗДН-2Т, НПП «УкрРосПрибор»). После испарения ацетона (спустя 1 сут) композицию еще раз механически перемешивали и проводили термическое прессование. Порошковые смеси прессовали между плитками пресса, нагретого до  $150^\circ\text{C}$ , в двух режимах прессования: режим низкого давления —  $0.35 \text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$ , или 0.034 МПа (пресс лабораторный ПППР 4, СКТБ «УЧ Прибор»); режим высокого давления —  $40 \text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$ , или 3.9 МПа (пресс Carver, модель 3851-9). Продолжительность прессования образцов составляла около 30–90 с (минимальное время, необходимое для получения пленки). Толщину формируемых пленок 100 мкм контролировали микрометром (микрометр рычажный с наружным индикатором МРИ-100 75-100 0.01, Челябинский инструментальный завод). Пленки наплавливали на кристаллы KBr — материал прозрачный в ИК-области спектра. Окисление образцов полимерных композитов осуществляли в термошкафах при температуре  $150^\circ\text{C}$ .

Термоокислительную стойкость экспериментальных образцов определяли по продолжительности индукционного периода окисления. За окончание индукционного периода окисления образца принимали момент термоокисления, в который коэффициент экстинкции полосы поглощения  $1720 \text{ см}^{-1}$  (или карбонильный индекс) в ИК-спектрах образцов достигал значений 3–4 ед. Значение показателя экстинкции  $1720 \text{ см}^{-1}$  рассчитывали как отношение площади пика поглощения в области  $1720 \text{ см}^{-1}$  (диапазон  $1840\text{--}1670 \text{ см}^{-1}$ ) к площади базовой полосы в области  $1465 \text{ см}^{-1}$  (диапазон  $1505\text{--}1390 \text{ см}^{-1}$ ) и к толщине пленок (100 мкм). ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрофотометре Vertex-70 (Bruker), расчет площади пиков поглощения проводили с использованием пакета OPUS 7.5.

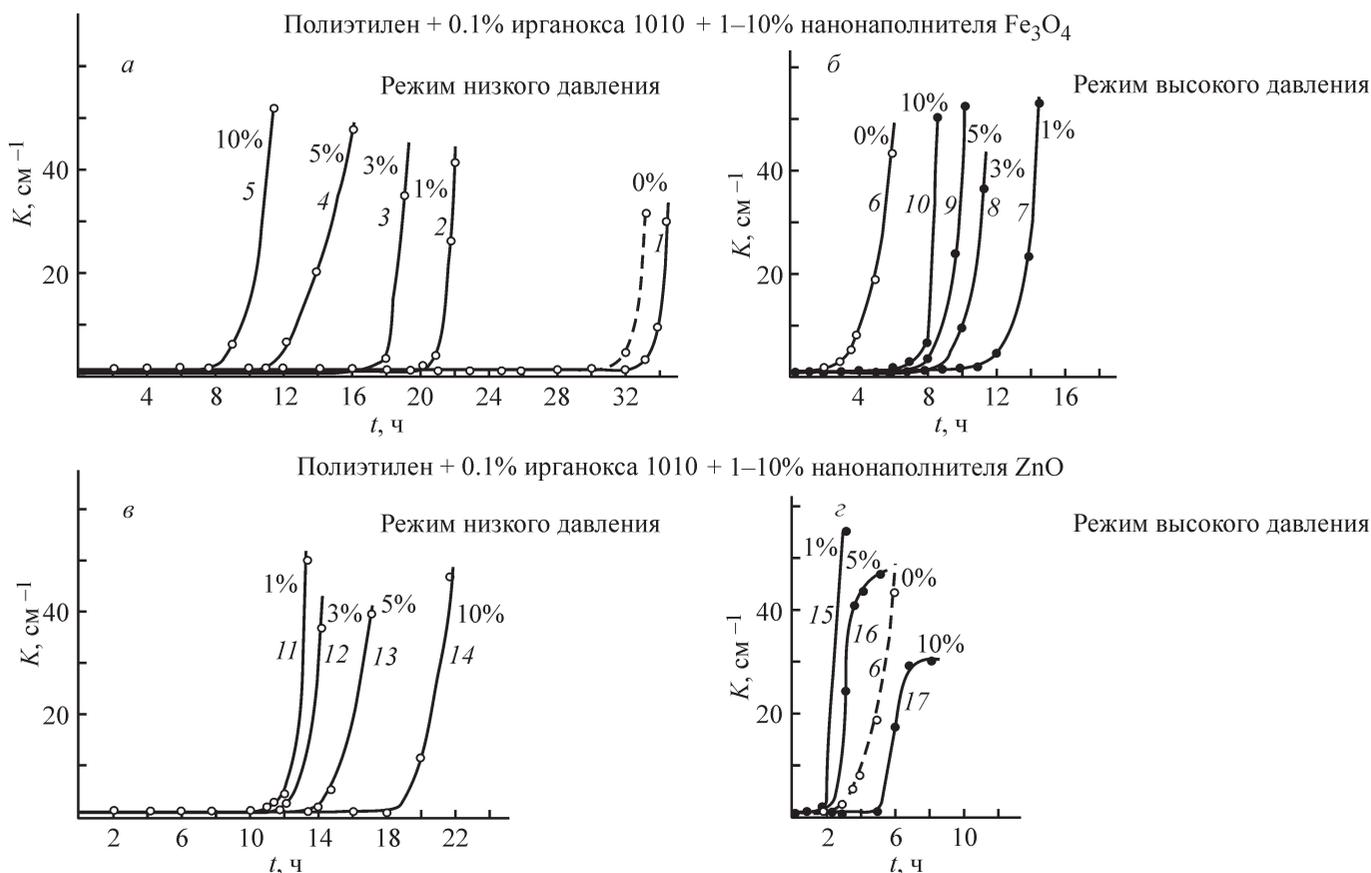
### Обсуждение результатов

Равномерное распределение наночастиц в полимерной матрице обеспечивает ультразвуковое воздействие, но антиоксидант имеет молекулярное

строение и хорошо распределяется в полимере даже при растворном способе введения. По этой причине дополнительное ультразвуковое воздействие на подготовленную суспензию порошков полимера и антиоксиданта, не содержащую наночастицы оксида металла, практически не изменило термоокислительную стойкость изготавливаемых полимерных образцов: индукционный период окисления образцов пленок без ультразвукового воздействия составлял 31 ч, а при ультразвуковом воздействии — 32 ч (см. рисунок, а).

Доминирующим фактором, оказывающим влияние на термоокислительную стойкость полученных нанокомпозитов, является давление, приложенное к образцам на стадии прессования. Различия в продолжительности индукционного периода окисления образцов, содержащих 0.1 мас% антиоксиданта ирганокс 1010, сформированных в режиме низкого

давления (см. рисунок, а, кривая 1), и аналогичных образцов, сформированных в режиме высокого давления (см. рисунок, б, кривая б), составляет около 30 ч. Причины снижения эффективности фенольного антиоксиданта при увеличении давления термпрессования подробно рассмотрены в [19]. В работе было показано, что при увеличении давления одновременно протекают два процесса: диффузионное насыщение полимера молекулами антиоксиданта (процесс, потенциально приводящий к увеличению термоокислительной стойкости полимера) и разрушение фенольных групп антиоксиданта (процесс, приводящий к снижению термоокислительной стойкости полимера). Процесс разрушения антиоксиданта является более выраженным, поэтому ингибированные пленки, сформированные в условиях повышенного давления, характеризуются низкой термостойкостью (см. рисунок, б, кривая б).



Зависимость показателя экстинкции полосы поглощения  $1720\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 0.1 мас% ирганокса 1010 и нанонаполнитель Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а, б) или ZnO (в, з) (концентрация отмечена на кривых), от продолжительности термоокисления пленок при 150°C на подложках из КВг.

Формирование образцов проводили при использовании ультразвука, термпрессование проводили в режиме низкого (а, в) или высокого (б, з) давления.

Штрихами отмечена кривая, зарегистрированная для полиэтиленовой пленки, содержащей 0.1 мас% ирганокса 1010, сформированной в режиме низкого давления, без использования ультразвука.

Ингибированные полиэтиленовые пленки, сформированные при низком давлении, при введении нанонаполнителя  $Fe_3O_4$  стали менее устойчивыми к окислению: процесс образования карбонильных групп в наполненных пленках начался значительно раньше, индукционный период окисления экспериментальных пленок сократился (см. рисунок, *а*, кривые 2–5). Введение нанонаполнителя  $Fe_3O_4$  привело к увеличению индукционного периода окисления пленок, сформированных в условиях высокого давления (см. рисунок, *б*, кривые 7–10), относительно индукционного периода окисления образца без наполнителя (см. рисунок, *б*, кривая 6).

Снижение термоокислительной стойкости наполненных  $Fe_3O_4$  ингибированных пленок является ожидаемым ввиду известного факта каталитического влияния  $Fe_3O_4$  на процесс окисления полиолефинов [11, 20]. Длительность индукционного периода окисления полимерных образцов, сформированных при низком давлении, представляет собой аддитивный результат действия в полимерной матрице двух модификаторов: антиоксиданта, ингибирующего процесс окисления полимера (увеличение индукционного периода), и нанонаполнителя  $Fe_3O_4$ , катализирующего этот процесс (уменьшение индукционного периода). При условии постоянной концентрации антиоксиданта влияние концентрации нанонаполнителя  $Fe_3O_4$  на продолжительность индукционного периода окисления образцов является антибатным: чем выше содержание нанонаполнителя  $Fe_3O_4$  в образце, тем меньше его индукционный период окисления (см. таблицу).

Увеличение термоокислительной стойкости в присутствии нанодисперсного оксида железа  $Fe_3O_4$  в ингибированных полимерных пленочных образцах, сформированных при высоком давлении, мож-

но рассматривать как синергизм антиоксиданта и наполнителя. Наибольший по продолжительности индукционный период окисления характерен для образцов пленок, содержащих минимальное количество нанонаполнителя, например, индукционный период окисления пленки, содержащей 1 мас%, около 12 ч (см. рисунок, *б*, кривая 7). Увеличение концентрации  $Fe_3O_4$  в пленке снижает термоокислительную стойкость и продолжительность индукционного периода окисления образцов (см. рисунок, *б*, кривые 7–10), т. е. общая закономерность антибатного влияния концентрационного фактора наполнителя на продолжительность индукционного периода образцов сохраняется (см. таблицу) как для образцов, сформированных в режиме низкого давления, так и для образцов, сформированных в режиме высокого давления. Отмеченные закономерности показывают, что изменение давления прессования не изменяет каталитическое влияние  $Fe_3O_4$  на процесс окисления полиэтилена. Можно предположить, что активный в отношении окисления нанонаполнитель  $Fe_3O_4$  защищает антиоксидант от разрушения, вызванного высоким давлением, в итоге пленки, содержащие антиоксидант и нанонаполнитель, характеризуются большими значениями индукционного периода окисления (см. рисунок, *б*, кривые 7–10), чем пленки, содержащие только антиоксидант (см. рисунок, *б*, кривая 6). Детально механизм защиты антиоксиданта нанонаполнителем следует изучать дополнительно, но можно сделать вывод, что выявленный синергический эффект является следствием не химического, а физического процесса.

При термоокислительных испытаниях образцов полиэтиленовых пленок, содержащих антиоксидант ирганокс 1010 (0.1 мас%) и нанонаполнитель

Влияние концентрации нанонаполнителей ( $Fe_3O_4$ ,  $ZnO$ ) в составе ингибированных полиэтиленовых пленок на продолжительность их индукционного периода окисления при термовоздействии  
Толщина пленок 100 мкм, температура термоокисления 150°C

Режим прессования	Наполнитель	
	$Fe_3O_4$	$ZnO$
Низкое давление	Концентрация наполнителя ←————→	Концентрация наполнителя ————→
	Продолжительность индукционного периода окисления ←————→	Продолжительность индукционного периода окисления ————→
Высокое давление	Концентрация наполнителя ←————→	Концентрация наполнителя ————→
	Продолжительность индукционного периода окисления ←————→	Продолжительность индукционного периода окисления ————→

ZnO (1–10 мас%), выявлена другая закономерность влияния концентрации нанонаполнителя на продолжительность индукционного периода окисления: с ростом концентрации нанонаполнителя ZnO индукционный период окисления образцов увеличивается (см. рисунок, *в*, кривые 11–14), при этом зависимость длительности индукционного периода окисления от концентрации наполнителя является прямой (см. таблицу). Эта закономерность сохраняется при испытаниях образцов, сформированных при высоком давлении (см. рисунок, *г*, кривые 15–17; таблицу). Полученный экспериментальный результат закономерен при учете явления синергизма между фенольным антиоксидантом ириганокс 1010 и ZnO. Это явление описано в [21, 22] для композитов, содержащих ириганокс 1010 и микроразмерный наполнитель ZnO. В работе [22] сделано предположение относительно механизма этого явления, заключающееся в регенерации фенольного антиоксиданта на поверхности наполнителя. Сокращение индукционного периода окисления пленок, содержащих нанонаполнитель ZnO и антиоксидант (см. рисунок, *г*, кривые 11–14), по сравнению с пленками, содержащими только антиоксидант (см. рисунок, *а*, кривая 1), указывает на каталитическую роль ZnO в процессе окисления полимера, а прямая зависимость продолжительности индукционного периода окисления образцов от концентрации наполнителя отражает протекающий параллельно процесс взаимодействия наполнителя и антиоксиданта, приводящий к синергическому росту термоокислительной стойкости образцов.

В пленках, сформированных в режиме низкого давления (см. рисунок, *в*), каталитические процессы окисления преобладают над процессами, приводящими к увеличению термоокислительной стойкости, поэтому термоокислительная стойкость наполненных образцов оказывается ниже, чем ненаполненных. Однако при формировании пленок в режиме высокого давления пресса термоокислительная стойкость ненаполненных ингибированных образцов оказывается настолько низкой (см. рисунок, *б*, кривая *б*; *г*, штриховая кривая), что продолжительность индукционного периода окисления наполненного образца превышает индукционный период окисления ненаполненного (см. рисунок, *г*, кривая 17).

На основании результатов исследований можно дать некоторые технологические рекомендации. Так, при термопрессовании композитов, содержащих каталитически активные нанонаполнители Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или ZnO, следует проводить жесткий контроль давления. В случае высокого давления термопрессования нано-

наполненных полимерных продуктов или материалов, содержащих фенольный антиоксидант, рекомендовано использование нанонаполнителя Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в невысоких концентрациях от 1 до 3 мас% для увеличения термоокислительной стойкости и ресурса эксплуатации конечного продукта. При получении композита, содержащего нанонаполнитель ZnO и фенольный антиоксидант, необходимо обеспечить высокое содержание (10 мас% и выше) нанонаполнителя в полимерной матрице.

### Выводы

При формировании полимерных композитов в режиме низкого давления введение нанонаполнителя Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в ингибированный полиэтилен существенно сокращает термоокислительную стойкость получаемых композитов. Нанонаполнитель Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при формировании образцов в условиях высокого давления снижает негативное воздействие фактора давления на термоокислительную стойкость образцов, что можно рассматривать как синергизм нанонаполнителя Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/антиоксидант ириганокс 1010. С увеличением концентрации нанонаполнителя Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в ингибированном полиэтилене индукционный период окисления материала сокращается, что отмечено для обоих режимов формирования композитов.

Введение нанонаполнителя ZnO в ингибированный полиэтилен сокращает термоокислительную стойкость получаемых композитов по сравнению с образцами, содержащими только антиоксидант ириганокс 1010. Однако увеличение концентрации нанонаполнителя ZnO снижает его негативное влияние на термоокислительную стойкость, что обусловлено синергизмом фенольного антиоксиданта ириганокс 1010 и ZnO. При формировании пленочных полимерных образцов в условиях высокого давления снижается термоокислительная стойкость материала, поэтому пленки, содержащие дополнительно 10 мас% нанонаполнителя ZnO, оказываются более стойкими к воздействию окисления, чем пленки, содержащие только антиоксидант.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии» (2021–2025 годы) (подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы», задание № 4.1.4).

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Воробьева Елена Валерьевна, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5580-6990>

### Список литературы

- [1] Taşdemir M., Çöl F. Effects of particle size on mechanical, thermal and morphological properties of untreated nano and micro calcium carbonate powder [CaCO<sub>3</sub>] filled HDPE polymer composites // *J. Polym. Mater.* 2012. V. 29. N 2. P. 229–241.
- [2] Zeinalov E. B., Guseinova Z. N., Ishchenko N. Y., Agaev B. K., Kabetkina Y. P. The effect of nano titanium dioxide on the physicomechanical properties and heat ageing of low-density polyethylene // *Int. Polym. Sci. Technol.* 2013. V. 40. N 1. P. 57–59.  
<https://doi.org/10.1177%2F0307174X1304000113>
- [3] Fothergill J. C., Dodd S. J., Dissado L. A., Liu T., Nilsson U. H. The measurement of very low conductivity and dielectric loss in XLPE cables: A possible method to detect degradation due to thermal aging // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2011. V. 18. N 5. P. 1544–1553.  
<https://doi.org/10.1109/TDEI.2011.6032823>
- [4] Chaudhry A. U., Lonkar S. P., Chudhary R. G., Mabrouk A., Abdala A. A. Thermal, electrical, and mechanical properties of highly filled HDPE/graphite nanoplatelets composites // *Mater. Today: Proc.* 2020. V. 29. P. 704–708.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.168>
- [5] Wang Y., Wang C., Zhang Z., Xiao K. Anti-thermal aging properties of low-density polyethylene-based nanocomposites // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2018. V. 25. N 3. C. 1003–1013.  
<https://doi.org/10.1109/TDEI.2018.006783>
- [6] Chrissafis K., Paraskevopoulos K. M., Pavlidou E., Bikiaris D. Thermal degradation mechanism of HDPE nanocomposites containing fumed silica nanoparticles // *Thermochim. Acta.* 2009. V. 485. N 1–2. P. 65–71.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.12.011>
- [7] Ahmad I., Li C. Y., Hsuan Y. G., Cairncross R. A. Reaction model describing antioxidant depletion in polyethylene–clay nanocomposites under thermal aging // *Polym. Degrad. Stab.* 2014. V. 110. C. 318–335.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.002>
- [8] D'silva A. P. Adsorption of antioxidants by carbon blacks // *Carbon.* 1998. V. 36. N 9. P. 1317–1325.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00112-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00112-2)
- [9] Wong W. K., Cheng S., Li C. Y., Ahmad I., Cairncross R., Hsuan Y. G. Depletion mechanism of antioxidants in MDPE-clay nanocomposites under thermal aging // *Polym. Degrad. Stab.* 2012. V. 97. N 2. C. 192–199.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.010>
- [10] Ленартович Л. А., Прокопчук Н. Р., Шкодич В. Ф. Тепловое старение наполненных стабилизированных композиций (обзор) // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2015. Т. 18. № 9. С. 41–48.
- [11] Gorghiu L. M., Jipa S., Zaharescu T., Setnescu R., Mihalcea I. The effect of metals on thermal degradation of polyethylenes // *Polym. Degrad. Stab.* 2004. V. 84. N 1. P. 7–11.  
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00265-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00265-9)
- [12] Скубида И. П. Кинетика и механизм распада органических гидроперекисей в присутствии соединений переходных металлов // *Успехи химии.* 1975. Т. 44. № 10. С. 1729–1747 [Skibida I. P. Kinetics and mechanism of the decomposition of organic hydroperoxides in the presence of transition metal compounds // *Russ. Chem. Rev.* 1975. V. 44. N 10. P. 789–800. <https://doi.org/10.1070/RC1975v044n10ABEH002376>].
- [13] Orsini N. J., Babić-Stojić B., Spasojević V., Calatayud M. P., Cvjetičanin N., Goya G. F. Magnetic and power absorption measurements on iron oxide nanoparticles synthesized by thermal decomposition of Fe(acac)<sub>3</sub> // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 449. P. 286–296.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.053>
- [14] Ramazanov M. A., Shirinova H. A., Hajiyeva F. V. The impact of manufacturing technology, of the polypropylene matrix and iron oxide nanoparticles based magnetodielectric nanocomposites on electrophysical parameters // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 253. P. 123287–123423.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123287>
- [15] Azam M., Akhtar K., Riaz S., Naseem S. Structural and magnetic properties of lower temperature calcined iron oxide nanoparticles // *Mater. Today: Proc.* 2015. V. 2. N 10. P. 5700–5704.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.11.113>
- [16] Tjong S. C., Liang G. D. Electrical properties of low-density polyethylene/ZnO nanocomposites // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 100. N 1. P. 1–5.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.11.029>
- [17] Mahmoud M. E., Khalifa M. A., El-Sharkawy R. M., Youssef M. R. Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaO nano-additives on mechanical characteristics of high-density polyethylene // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 262. P. 124251–124255.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124251>
- [18] Мазитова Г. Т., Куенская К. И., Буторова И. А. Зависимость антимикробной активности нанодис-

- персий оксида цинка от формы и размера частиц // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 6. С. 823–827.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461820060079>  
[Mazitova G. T., Kienskaya K. I., Butorova I. A. Dependence of antimicrobial activity of zinc oxide nanodispersions on the shape and size of the particles // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 6. P. 821–825. <https://doi.org/10.1134/S1070427220060075>].
- [19] Лин Д. Г., Воробьева Е. В. Снижение эффективности фенольного антиоксиданта при получении пленок ингибированного полиэтилена методом термического прессования // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 648–656 [Lin D. G., Vorob'eva E. V. Decrease in the performance of a phenolic antioxidant in preparation of inhibited polyethylene films by hot pressing // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 5. P. 780–787. <https://doi.org/10.1134/S1070427217050196>].
- [20] Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. А. Контактное окисление и адгезия к стали полиэтиленовых покрытий // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24А. № 12. С. 2475–2481 [Yegorenkov N. I., Kuzavkov A. I., Doktorova V. A. Contact oxidation and adhesion to steel of polyethylene coatings // Polym. Sci. USSR. 1982. V. 24. N 12. P. 2840–2848. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(82\)90234-9](https://doi.org/10.1016/0032-3950(82)90234-9)].
- [21] Лин Д. Г., Воробьева Е. В. Влияние размера частиц наполнителя оксида цинка на термоокислительную стойкость полиэтилена, ингибированного ирганоксом 1010 // Полимер. материалы и технологии. 2016. № 1. Т. 2. С. 61–67.  
<https://mpri.org.by/assets/files/pmt2/1/lin.pdf>
- [22] Лин Д. Г., Воробьева Е. В., Марченко Н. В. Окисление ингибированного фенольным антиоксидантом полиэтилена в условиях контакта с металлическим цинком // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 11. С. 1866–1871 [Lin D. G., Vorob'eva E. V., Marchenko N. V. Oxidation of polyethylene inhibited with a phenolic antioxidant under the conditions of contact with metallic zinc // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. N 11. P. 1981–1986. <https://doi.org/10.1134/S1070427208110220>].
-

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ЕЕ НАПОЛНЕНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И ИХ ОКСИДОВ НА ЭНТАЛЬПИЮ ОТВЕРЖДЕНИЯ МЕТАФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

© К. О. Ильинова<sup>1</sup>, А. П. Сафронов<sup>1,2</sup>, И. В. Бекетов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>2</sup> Институт электрофизики УрО РАН,  
620216, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106  
E-mail: ksenyailinova@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 апреля 2021 г.

После доработки 12 августа 2021 г.

Принята к публикации 8 сентября 2021 г.

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследован процесс отверждения метафенилендиамином эпоксидных смол торговых марок ЭД-20, ДЭГ-1, КДА-2, ПФ-3А при разном соотношении отвердитель/смола. Показано, что значение энтальпии сшивания линейно возрастает с ростом содержания метафенилендиамина до достижения стехиометрического соотношения между аминными и эпоксидными группами, после чего перестает изменяться. Определено значение энтальпии элементарной стадии реакции между эпоксидной и аминной группами. Энтальпия отверждения в стехиометрическом и сверхстехиометрическом соотношении отвердитель/смола пропорциональна эпоксидному числу смолы, что может быть использовано для его определения в конкретных технологических системах. Изучено влияние добавки наноразмерных наполнителей: наночастиц Fe, FeO<sub>x</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — на процесс отверждения наполненных полимерных эпоксидных композитов на основе ЭД-20. Установлено, что тепловой эффект отверждения не зависит от присутствия в композитах наночастиц наполнителя. В то же время введение наночастиц снижает значения температуры начала, максимума и окончания реакции отверждения, т. е. активизирует процесс сшивания. Ускорение реакции происходит тем в большей степени, чем выше значение удельной поверхности наночастиц.*

Ключевые слова: эпоксидная смола; композит; эпоксидное число; дифференциальная сканирующая калориметрия; наночастицы

DOI: 10.31857/S0044461821080089

В основе получения эпоксидных композитов лежит химическая реакция сшивания жидких олигомерных смол отвердителями аминной или кислотной природы. Формирование сетчатой полимерной структуры в присутствии армирующих материалов и наполнителей, вводимых в олигомер до его отверждения, обеспечивает хорошую адгезию к металлам, механическую прочность, химическую стойкость, высокие диэлектрические свойства эпоксидных композитов, обуславливает вариабельность их свойств и в конечном счете определяет широкое разнообразие областей их практического использования [1, 2].

Химические реакции, лежащие в основе процесса отверждения эпоксидных смол, хорошо известны [3–5]. В то же время химический состав эпоксидных смол и отвердителей непрерывно модифицируется, применяются новые армирующие материалы и наполнители, на рынок выводятся новые продукты. Это обуславливает необходимость исследований процесса сшивания в перспективных конкретных системах. Одним из наиболее информативных методов исследования отверждения эпоксидных композитов является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [6]. Данный метод позволяет

регистрировать как общий тепловой эффект реакции сшивания, так и кинетику этого процесса в зависимости от температуры. Метод ДСК также позволяет характеризовать релаксационные свойства отвержденных композитов, в частности температуру стеклования шитой полимерной матрицы [6].

В литературе имеется значительное число работ, посвященных исследованию кинетики сшивания эпоксидных олигомеров методом ДСК [7–11]. Показано, что эффект отверждения носит сильно-экзотермический характер, и на термограмме регистрируется пик, максимум которого соответствует максимуму тепловыделения. Положение этого максимума по оси температур и его форма обусловлены кинетическими особенностями протекания реакции сшивания, наличием и продолжительностью различных стадий этого процесса. Энергия активации реакции сшивания не является постоянной величиной, а зависит от степени конверсии, что свидетельствует об автокаталитическом характере процесса. В литературе подробно разобраны способы обработки термограмм отверждения, позволяющие получать информацию о кинетических особенностях процесса отверждения [12–16].

В частности, в работе [17] методом ДСК была исследована кинетика отверждения эпоксидного клея и предложена трехстадийная кинетическая модель отверждения, включающая как экзотермические, так и эндотермические процессы. Кинетические закономерности тепловыделения при реакции отверждения смол на основе эпоксидированных полимеров природного происхождения исследовали в работах [18]. В работах [19–21] методом ДСК исследовали кинетику отверждения различных химически модифицированных смол, в том числе и на основе смесей эпоксидных смол с синтетическими, природными полимерами, продуктами вторичной переработки полимерных материалов.

В то же время термодинамика и кинетика отверждения эпоксидных смол в присутствии наночастиц различной природы исследована в меньшей степени. Известно, что свойства композитов в значительной степени зависят от размера частиц наполнителя, и при переходе к наноразмерным наполнителям происходит резкое изменение свойств композиционного материала [22]. Основным направлением исследований таких композитов является анализ их механических свойств [23] и температуры стеклования [24, 25]. Учитывая влияние, которое наноразмерные частицы наполнителя оказывают на механические и релаксационные свойства эпоксидных композитов, уместно поставить вопрос о влиянии развитой актив-

ной поверхности частиц на термодинамику и кинетику процесса отверждения наполненных эпоксидных композитов. Вопрос о том, в какой мере это влияние является универсальным, а в какой мере определяется свойствами конкретных систем, может быть прояснен только накоплением экспериментальных данных. В основе реакции отверждения лежит экзотермическая реакция эпоксидных групп смолы с молекулами отвердителя. Интенсивность тепловыделения в ходе этой реакции зависит от содержания эпоксидных групп в составе смолы, которое характеризуют эпоксидным числом. В связи с этим в прикладном аспекте влияние активной поверхности частиц может выражаться в изменении эпоксидного числа смолы.

Цель работы — изучение эпоксидных композитов методом ДСК с целью количественного определения эпоксидного числа в композитах на основе промышленных эпоксидных смол различного состава и выяснение влияния наноразмерных наполнителей: металлического железа и алюминия, а также их оксидов — на тепловые эффекты отверждения композитов.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись промышленные эпоксидные смолы (ЭС) следующих марок: ЭД-20 (АО «Химэкс Лимитед»), ДЭГ-1 (АО «Химэкс Лимитед»), КДА-2 (АО «Химэкс Лимитед»), ПЭФ-3а (ОАО «Казанский завод синтетического каучука»), характеризующиеся разными значениями эпоксидного числа (ЭЧ). Смола ЭД-20 является продуктом конденсации бисфенола А и эпихлоргидрина, смола ДЭГ-1 представляет собой диглицидиловый эфир диэтиленгликоля, смолы КДА-2 и ПЭФ-3А являются модифицированными вариантами ЭД-20. В случае КДА-2 в качестве модифицирующей добавки введена смола ДЭГ-1, а в случае ПЭФ-3А для модификации использован политетрагидрофуран. Методом кислотно-основного титрования (ГОСТ 12497–78. Пластмассы. Методы определения эпоксидных групп) были определены значения эпоксидного числа использованных смол (табл. 1). В качестве отвердителя эпоксидной смолы использовали метафенилендиамин (МФА) (Pharmaffiliates Analytics & Synthetics), он удобен тем, что представляет собой индивидуальное соединение стехиометрического строения и отверждение им эпоксидных смол происходит при повышенной температуре, что удобно для исследования методом ДСК. Также был использован пластификатор дибutilфталат (ДБФ) (ООО «Уральский Завод Пластификаторов») для расширения диапазона значений эпоксидного числа.

**Таблица 1**  
Эпоксидное число промышленных эпоксидных смол разного состава

Марка эпоксидной смолы	Эпоксидное число по нормативным документам, %	Эпоксидное число, полученное методом кислотно-основного титрования, %
ЭД-20	20.0–22.5	23.0
ДЭГ-1	26.0	25.2
КДА-2	22.0	23.6
ПЭФ-3а	6.0–7.5	6.4

В качестве наполнителей эпоксидных композитов использовали нанопорошки металлического железа, алюминия и их оксидов, синтезированные методом электрического взрыва. Метод заключается в испарении отрезка металлической проволоки высоковольтным электрическим разрядом с последующей конденсацией наночастиц в контролируемой газовой атмосфере. Использовали Al проволоку марки А7Е диаметром 0.4 мм и проволоку низкоуглеродистой стали марки Ст3 диаметром 0.4 мм. Конкретные детали метода получения частиц представлены в работах [26, 27].

Морфологические свойства порошков были исследованы методом электронной микроскопии на просвечивающем микроскопе JEOL JEM2100 (рис. 1). Обнаружено, что порошки состоят из частиц правильной сферической формы, что обусловлено условиями их конденсации из паров в процессе синтеза.

Фазовый состав нанопорошков (табл. 2) был определен методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 DISCOVER в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 2.1 с ритвельдов-

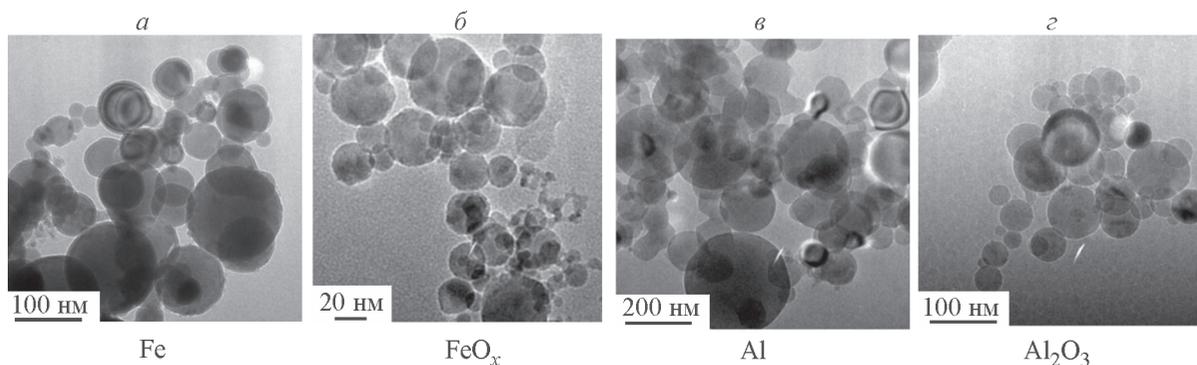


Рис. 1. Электронные микрофотографии наночастиц наполнителей.

**Таблица 2**  
Характеристики дисперсности и фазового состава нанопорошков

Наполнитель	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Средневзвешенный размер частиц, нм	Фазовый состав
Fe	9.0	97	$\alpha$ -Fe, кубическая: 91.04%, ОКР = $77 \pm 3$ нм $\gamma$ -Fe, кубическая: 3.36%, ОКР = $32 \pm 9$ нм $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , магнетит: 5.6%, ОКР = $11 \pm 3$ нм
$\text{FeO}_x$	20.0	65	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ромбоэдрическая: 11.11%, ОКР = $50 \pm 10$ нм $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , кубическая: 88.89%, ОКР = $90 \pm 5$ нм
Al	18.1	109	Al, кубическая: 100%, ОКР = $109 \pm 5$ нм
$\text{Al}_2\text{O}_3$	50.0	22	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кубическая: 20%, ОКР = $22 \pm 3$ нм $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , тетрагональная: 80%, ОКР = $22 \pm 3$ нм

ским уточнением параметров. Удельная поверхность нанопорошков была определена методом низкотемпературной сорбции азота с использованием анализатора Micromeritics TriStar3000.

Экспериментальные исследования процессов отверждения и стеклования эпоксидных композитов проведены методом ДСК с использованием калориметра SETARAM DSC-131 (SETARAM INSTRUMENTATION). При исследовании отверждения использовали режим линейного нагрева от 25 до 250°C со скоростью 2 град·мин<sup>-1</sup>. При определении температуры стеклования использовали режим линейного нагрева от 0 до 250°C со скоростью 5 град·мин<sup>-1</sup>.

Для исследования энтальпии отверждения эпоксидных смол с разным значением эпоксидного числа в зависимости от соотношения с отвердителем навеску метафенилдиамин (~50 мг) предварительно расплавляли на стеклянной подложке и смешивали шпателем при комнатной температуре с навеской смолы, взятой в соотношении ЭС:МФДА от 16:1 до 3:1.

Для изучения влияния наполнителей на процесс сшивания эпоксидных смол и релаксационных процессов, протекающих в отвержденных композитах, использовали эпоксидную смолу ЭД-20, которую смешивали с отвердителем метафенилдиамином в соотношении 5:1 по методике, описанной выше, после чего в смолу вводили нанопорошки наполнителей: Fe, Al, FeO<sub>x</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — в соотношении 5–40% наполнителя от массы смолы. Приготовленную смесь тщательно перемешивали на стеклянной подложке шпателем при комнатной температуре.

## Обсуждение результатов

Для разработки количественной методики оценки эпоксидного числа смол разного химического состава и композитов на их основе методом ДСК были измерены значения энтальпии отверждения ненаполненных эпоксидных смол с разным значением эпоксидного числа при разном соотношении ЭС/отвердитель. На термограммах отверждения (рис. 2) регистрируется пик, отвечающий протеканию химической реакции. Реакция в заметной степени начинается при 70°C и заканчивается при 150°C, максимум тепловыделения приходится на 110°C. Площадь под экзотермическим пиком отвечает энтальпии реакции отверждения. Аналогичные термограммы были получены для всех смол и соотношений ЭС/МФДА.

При содержании МФДА менее 0.15 энтальпия отверждения линейно возрастает по абсолютной величине, а затем выходит на насыщение (рис. 3). Данный эффект наблюдается для всех смол, кроме ПЭФ-3а. Значения теплового эффекта реакции сшивания смолы ПЭФ-3а остаются на одном уровне независимо от увеличения весовой доли отвердителя.

На зависимости (рис. 3) наличие общей наклонной линии, положение которой не зависит от марки смолы, связано с тем, что во всех случаях при отверждении происходит одна и та же реакция между эпоксидной группой ЭС и аминной группой МФДА. При малом содержании МФДА не все эпоксидные группы вступают в реакцию, и их число увеличивается по мере увеличения доли МФДА, следовательно, энтальпия отверждения пропорционально увеличивается.

Величина энтальпии реакции сшивания в расчете на 1 г добавленного отвердителя была рассчитана на

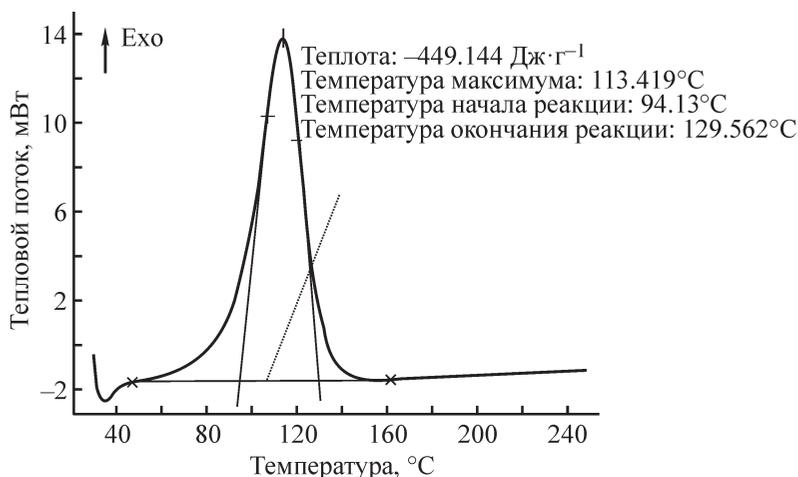


Рис. 2. Термограмма отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 с помощью метафенилдиамин в соотношении 5:1. Прямые линии под пиком — интерполированные значения температуры начала и окончания реакции.

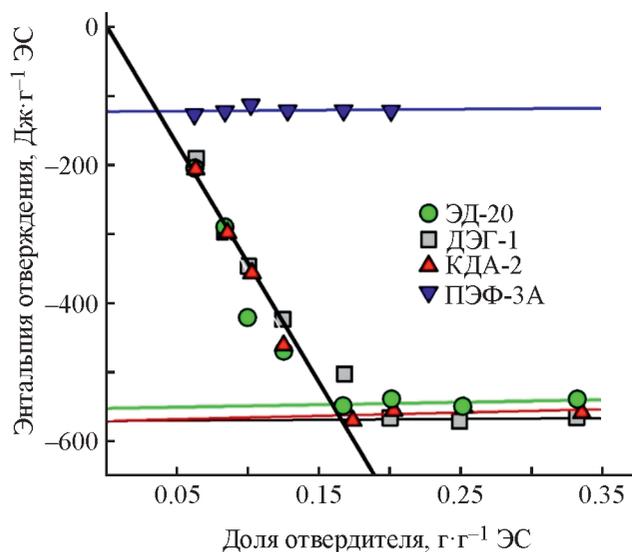


Рис. 3. Энтальпия отверждения в расчете на 1 г смолы для промышленных эпоксидных смол ЭД-20, ДЭГ-1, КДА-2, ПЭФ-3А в зависимости от весовой доли отвердителя — метafenиленамина по отношению к смоле.

основании уравнения линейной регрессии общей наклонной линии (рис. 3). Она составила  $-3438 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ . Мольное значение энтальпии отверждения, рассчитанное с учетом молярной массы МФДА, составило  $-371.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  отвердителя. Одна молекула МФДА может взаимодействовать с четырьмя эпоксидными группами, поэтому изменение энтальпии в элементарном акте реакции с участием одной эпоксидной группы составило  $-92.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Эта величина представляет собой среднее мольное значение энтальпии химической реакции между аминной группой МФДА и эпоксидной группой смолы.

В то время как наклонная линия, представленная на зависимости (рис. 3), является общей для всех смол, положение горизонтальных участков на этой зависимости различается. Их положение зависит от количества эпоксидных групп, принимающих участие в реакциях. Точка излома концентрационной зависимости отвечает стехиометрическому соотношению ЭС/МФДА. Чем меньше эпоксидных групп в смоле, тем выше находится горизонтальный участок, тем меньше стехиометрическое количество отвердителя, требуемое для реакции сшивания.

Поскольку положение горизонтального участка (рис. 3) зависит от содержания эпоксидных групп, значение энтальпии сшивания на этой линии можно связать с ее эпоксидным числом. Для этого получим зависимость значений энтальпии отверждения, отвечающих горизонтальным линиям, от эпоксидного числа. Для трех исследованных эпоксидных смол

эпоксидное число составляет около 20% (табл. 1) и лишь для ПЭФ-3А оно существенно меньше. Для расширения диапазона значений эпоксидного числа было исследовано отверждение модельных систем ЭД-20/ДБФ при содержании ДБФ от 5 до 70%. Пластификатор ДБФ не участвует в реакции сшивания и лишь разбавляет эпоксидную смолу, уменьшая содержание эпоксидных групп и пропорционально понижая эпоксидное число.

Энтальпия отверждения смесей ЭД-20/ДБФ была определена методом ДСК при содержании отвердителя МФДА в соотношении 1:5 по отношению к смеси. Данное соотношение превышает стехиометрическое, что гарантирует полное участие эпоксидных групп смолы в реакции с амином. Как для промышленных смол, так и для модельных смесей ЭД-20/ДБФ с переменным эпоксидным числом его значения подчиняются единой линейной зависимости от энтальпии отверждения (рис. 4). Наклон этой прямой позволяет получить уравнение количественной зависимости эпоксидного числа смолы от теплового эффекта реакции отверждения с помощью МФДА:

$$\text{ЭЧ} = -0.0426\Delta H, \quad (1)$$

где  $\Delta H$  — энтальпия отверждения смолы ( $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ ).

Уравнение (1) в дальнейшем было использовано для экспериментальной оценки эпоксидного числа в композитах, наполненных наночастицами металлов — Fe, Al и их оксидов ( $\text{FeO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В качестве полимерной основы композитов использовалась смола ЭД-20, поскольку она входит в состав большинства промышленных эпоксидных смол и композитов.

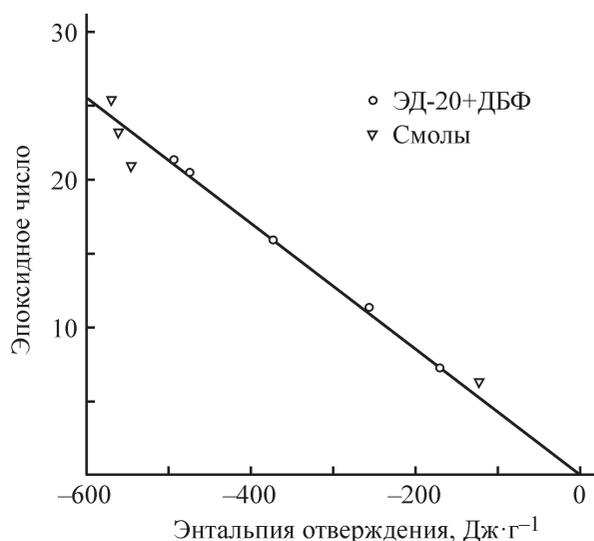


Рис. 4. Корреляционная зависимость эпоксидного числа смолы от теплового эффекта реакции отверждения.

Термограммы ДСК для процесса отверждения наполненных композитов имели вид, аналогичный представленному на рис. 2 для ненаполненной смолы. Интегрированием соответствующих термограмм была определена энтальпия отверждения композитов, содержащих от 5 до 40% наночастиц по массе, и рассчитаны значения энтальпии отверждения в расчете на 1 г эпоксидной смолы в составе композита. В то время как энтальпия отверждения композита линейно уменьшалась по абсолютной величине по мере увеличения содержания наполнителя, расчетное значение на 1 г эпоксидной смолы практически не зависело от содержания наполнителя. Поэтому значения энтальпии отверждения в расчете на 1 г смолы были усреднены для композитов с разным содержанием наночастиц (табл. 3).

Значения энтальпии сшивания смолы в составе композитов, содержащих наночастицы Fe, FeO<sub>x</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в пределах приведенной погрешности совпадают со значениями энтальпии сшивания индивидуальной смолы ЭД-20 (табл. 3). Таким образом, присутствие наночастиц Fe, FeO<sub>x</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе композита не влияет на тепловой эффект реакции отверждения полимерной матрицы смолы. Это позволяет сделать вывод о том, что введение в смолу наночастиц с развитой активной поверхностью не уменьшает содержания эпоксидных групп, способных участвовать в реакции сшивания. В более наглядной форме об этом свидетельствуют расчетные значения эпоксидного числа, полученные на основе измеренных значений энтальпии сшивания с использованием уравнения (1) (табл. 3).

Значения эпоксидного числа смолы в составе всех исследованных композитов в пределах погрешности совпадают со значениями эпоксидного числа индивидуальной смолы ЭД-20. Рассчитанное среднее значение по всей выборке композитов с хорошей точностью равно значению эпоксидного числа индивидуальной смолы. Таким образом, наночастицы Fe,

FeO<sub>x</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не влияют на эпоксидное число смолы в составе композита. При этом следует отметить, что данные табл. 3 относятся к смоле в составе композита, но не к композиту в целом. Следовательно, при технологическом расчете количества отвердителя для композита его эпоксидное число нужно уменьшать пропорционально массовой доле смолы в композите.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что тепловой эффект отверждения для композитов, наполненных Fe, FeO<sub>x</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, остается тем же, что и для индивидуальной смолы, и не зависит от присутствия в композитах наночастиц наполнителя.

Рассмотрим влияние наночастиц на кинетику процесса отверждения на основании значений температуры начала реакции отверждения, ее окончания и температуры, отвечающей максимуму тепловыделения при сшивании наполненных композитов.

Введение наночастиц приводит к снижению всех характерных температур процесса отверждения (рис. 5). Наибольшее влияние введение наночастиц оказывает на температуру начала реакции сшивания. Так, максимальное понижение температуры начала реакции было зарегистрировано для композита, содержавшего 40% наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, — оно составило около 60°C. В меньшей степени понизилась температура максимума тепловыделения — для того же композита она уменьшилась приблизительно на 20°C. Совсем незначительно изменилось значение температуры окончания реакции — для того же композита она снизилась лишь на 10°C. Это показывает, что введение наночастиц приводит к активации реакции сшивания, причем наибольшее влияние проявляется на ранних, начальных стадиях процесса. Это, по-видимому, можно трактовать как проявление каталитического действия наночастиц на реакцию отверждения.

Каталитическое действие композитов, содержащих наночастицы разной природы, по отношению к реакции сшивания эпоксидного композита усиливается в ряду Fe–Al–FeO<sub>x</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этом же ряду воз-

Таблица 3

Энтальпия сшивания эпоксидных композитов и значения их эпоксидных чисел

Наполнитель	Содержание наночастиц, %	$\Delta H$ , Дж·г <sup>-1</sup> смолы	Эпоксидное число смолы в композите
Нет	0	-539.4 ± 5.9	23.2 ± 0.3
Fe	от 5 до 40	-526.0 ± 16.1	22.4 ± 0.7
FeO <sub>x</sub>	от 5 до 40	-555.6 ± 28.3	23.7 ± 1.2
Al	от 5 до 40	-535.7 ± 20.7	22.8 ± 0.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 5 до 40	-535.3 ± 33.7	22.8 ± 1.4
	Среднее	-539.5 ± 11.2	23.0 ± 0.5

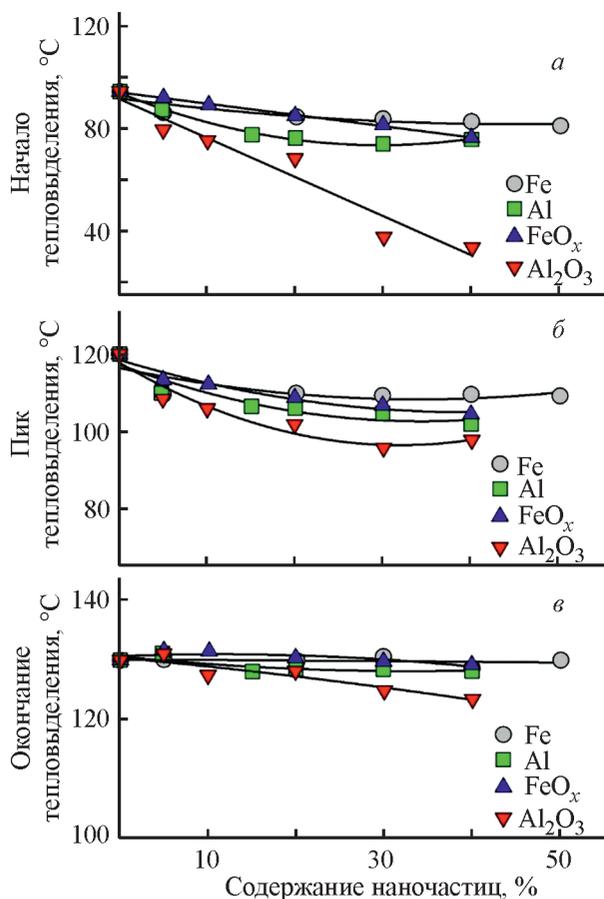


Рис. 5. Влияние содержания наночастиц в композите на температурные параметры процесса сшивания.

а — температура начала реакции, б — температура максимума тепловыделения, в — температура окончания реакции.

растает удельная поверхность наночастиц (табл. 2). Можно предположить, что активирующее действие наночастиц связано с адсорбционными процессами на их поверхности, которые, вероятно, понижают активационный барьер реакции взаимодействия эпоксидных и аминных групп.

### Выводы

Отверждение эпоксидной смолы с помощью метатенилендиамина сопровождается экзотермическим тепловым эффектом в интервале температур 40–180°C, который зависит от соотношения отвердитель/смола. Энтальпия элементарного акта химической реакции между эпоксидной смолой и аминной группой метатенилендиамина составляет 92.9 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Наночастицы Fe, FeO<sub>x</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные методом электрического взрыва проволоки, не влияют на термодинамику процесса отверждения, т. е. энтальпия отверждения эпоксидной смолы в составе

композита с наночастицами не изменяется. Это позволяет использовать для практических технологических расчетов рецептур значение эпоксидного числа индивидуальной смолы с учетом поправки на ее содержание в композите. В то же время введение наночастиц снижает значения температуры начала, максимума и окончания реакции отверждения, т. е. активизирует процесс сшивания. Ускорение реакции происходит тем в большей степени, чем выше значение удельной поверхности наночастиц.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-12-00031.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Ильинова Ксения Олеговна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7459-6121>  
Сафронов Александр Петрович, д.ф.-м.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0725-7015>  
Бекетов Игорь Валентинович, к.т.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8310-9324>

### Список литературы

- [1] Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. С. 9–55.
- [2] Petrova A. P., Lukina N. F., Isaev A. Yu. Epoxy adhesives and their application // Polym. Sci. Ser. D. 2020. V. 13. N 3. P. 245–249. <https://doi.org/10.1134/S1995421220030132>
- [3] Мошинский Л. Я. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. С. 204–225.
- [4] Katon T., Furukawa H. Curing mechanisms and mechanical properties of cured epoxy resins // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 173–202. [https://doi.org/10.1007/3-540-16423-5\\_15](https://doi.org/10.1007/3-540-16423-5_15)
- [5] Голубенкова Л. И., Коварская Б. М., Левантовская И. И., Акутин М. С. О механизме отверждения эпоксидных смол аминами // Высокомолекуляр. соединения. 1959. Т. 1. № 1. С. 103–108.
- [6] Бернштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 221–236.
- [7] Чуднов И. В., Ахметова Э. Ш., Малышева Г. В. Особенности исследования гибридных полимерных

- связующих методами дифференциальной сканирующей калориметрии // *Материаловедение*. 2013. № 5. С. 22–25.
- [8] *Thanki J. D., Parsania P. H.* Dynamic DSC curing kinetics and thermogravimetric study of epoxy resin of 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)anthrone-10 // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 130. N 3. P. 2145–2156. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6761-y>
- [9] *Macan J., Brnardi I., Ivankovi M., Mencer H. J.* DSC study of cure kinetics of Dgeba-based epoxy resin with poly(oxypopylene) diamine // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005. V. 81, N 2. P. 369–373. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0794-3>
- [10] *Yilgör I., Yilgör E., Banthia A. K., Wilkes G. L., McGrath J. E.* A DSC kinetic study of the epoxy network system bisphenol-A diglycidylether-bis(4-aminocyclohexyl) methane // *Polym. Bull.* 1981. V. 4. N 6. P. 323–327. <https://doi.org/10.1007/BF00257695>
- [11] *Jianhua H., Jiye S., Jianqing Z., Zhen T.* Isothermal curing kinetics of a flame retardant epoxy resin containing DOPO investigated by DSC and rheology // *Thermochim. Acta.* 2016. V. 631. P. 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.02.010>
- [12] *Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N.* Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry // *Macromolecules.* 1996. V. 29. N 6. P. 1867–1873. <https://doi.org/10.1021/ma951162w>
- [13] *Browna M. E., Maciejewski M., Vyazovkin S., Nomen R., Sempere J., Burnham A., Opfermann J., Strey R., Anderson H. L., Kemmler A., Keuleers R., Janssens J., Desseyn H. O., Chao-Rui Li, Tong B. Tang, Roduit B., Malek J., Mitsuhashi T.* Computational aspects of kinetic analysis. Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results // *Thermochim. Acta.* 2000. V. 355. P. 125–143. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00443-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00443-3)
- [14] *Vyazovkin S.* Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project – the light at the end of the tunnel? // *Thermochim. Acta.* 2000. V. 355. P. 155–163. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00445-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00445-7)
- [15] *Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Perez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 520. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- [16] *Zhao H., Gao J., Li Y., Shen S.* Curing kinetics and thermal property characterization of bisphenol-F epoxy resin and MeTHPA system // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003. V. 74. N 1. P. 227–236. <https://doi.org/10.1023/A:1026346323733>
- [17] *Чуцкова Е. Ю., Алексашин В. М., Баринов Д. Я., Дементьева Л. А.* Опыт применения дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования кинетических закономерностей отверждения эпоксидного клея ВК-36Р // *Тр. ВИАМ*. 2015. № 1. С. 63–70. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12>
- [18] *Shnawa H. A.* Curing and thermal properties of tannin-based epoxy and its blends with commercial epoxy resin // *Polym. Bull.* 2021. V. 78. N 4. P. 1925–1940. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03192-6>
- [19] *Wei B., Song S., Cao H.* Strengthening of basalt fibers with nano-SiO<sub>2</sub>-epoxy composite coating // *Mater. Design.* 2011. V. 32. N 8–9. P. 4180–4186. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.041>
- [20] *Kang S., Hong S., Choe C. R., Park M., Rim S., Kim J.* Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process // *Polymer.* 2001. V. 42. N 3. P. 879–887. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00392-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00392-X)
- [21] *Wang S., Lai Y., Yu Y., Di M., Shi J.* Effect of enzymatically hydrolyzed lignin on the curing characteristics of epoxy resin/polyamine blends // *Bio Resources.* 2017. V. 12, N 4. P. 7793–7806. <https://doi.org/10.15376/biores.12.4.7793-7806>
- [22] *Гусев А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука, 2009. С. 321–364.
- [23] *Богданова Л. М., Кузуб Л. И., Джавадян Э. А., Торбов В. И., Дрёмова Н. Н., Помогайло А. Д.* Механические свойства эпоксидных композитов на основе наночастиц серебра, синтезированных in situ // *Высокомолекуляр. соединения*. 2014. Т. 56. № 3. С. 289–295. <http://doi.org/10.7868/S2308112014030031> [*Bogdanova L. M., Kuzub L. I., Dzhavadyan E. A., Torbov V. I., Dremova N. N., Pomogailo A. D.* Mechanical properties of epoxy composites based on silver nanoparticles formed in situ. // *Polym. Sci. Ser. A.* 2014. V. 56. N 3. P. 304–310. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14030031>].
- [24] *Ou C.-F., Shiu M.-C.* Preparation and characterisation of epoxy composites filled with silica nanoparticles // *Polym. Polym. Compos.* 2008. V. 16. N 7. P. 465–470. <http://doi.org/10.1177/096739110801600708>
- [25] *Macan J., Paljar K., Burmas B., Spehar G., Leskovic M., Gajovic A.* Epoxy-matrix composites filled with surface-modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 127. N 1. P. 399–408. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5976-7>
- [26] *Kotov Yu. A.* Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // *J. Nanopart. Res.* 2003. V. 5. N 5–6. P. 539–550. <https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000006069.45073.0b>
- [27] *Kurlyandskaya G. V., Bhagat S. M., Safronov A. P., Beketov I. V., Larranaga A.* Spherical magnetic nanoparticles fabricated by electric explosion of wire // *AIP Adv.* 2011. V. 1. N 4. <https://doi.org/10.1063/1.3657510>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНОМ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

© А. С. Щербаков, А. С. Мостовой, Н. А. Яковлев, С. В. Арзамасцев

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.,  
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77  
E-mail: gassmed7@gmail.com

Поступила в Редакцию 4 июля 2021 г.  
После доработки 31 августа 2021 г.  
Принята к публикации 16 сентября 2021 г.

*Исследована возможность использования в качестве модифицирующих добавок для полимерных армированных волокном композитов на основе эпоксидной смолы и базальтового ровинга углеродных нанотрубок марки «Таунит». Выбрано оптимальное содержание нанотрубок в составе эпоксидной композиции, при котором углеродные нанотрубки упрочняют эпоксидный композит. Рассмотрена возможность и определена эффективность модификации поверхности нанотрубок аппретирующей добавкой  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом для увеличения адгезии нанотрубок с эпоксидной смолой, а также влияние на такую систему активного разбавителя УП-616. Влияние нанотрубок и активного разбавителя на процесс отверждения полимера исследовано термометрическим методом и дифференциально-сканирующей калориметрией.*

Ключевые слова: эпоксидная диановая смола; углеродные нанотрубки; активный разбавитель; поверхностная функционализация; гомогенизация; физико-механические свойства

DOI: 10.31857/S0044461821080090

Армированные композиты широко используются во множестве отраслей промышленности, в строительстве, производстве автомобилей, судостроении, аэрокосмическом строении и т. д. Их ценят за уникальные свойства, такие как высокая прочность, малый вес, стойкость к агрессивным средам и возможность направленно регулировать характеристики готового материала [1, 2].

К современным композитам предъявляются жесткие требования по физико-химическим и механическим характеристикам, изменение которых невозможно без понимания влияния каждого компонента полимерной системы на процессы структурообразования и структуру композита [3]. Основной проблемой при получении однонаправленных армированных композитов с высокой прочностью являются физико-механические характеристики матрицы, не соответствующие нагрузкам, прикладываемым в направлении работы волокна. При эксплуатации образцов

армированного волокном композита на предельной нагрузке в матрице появляются микротрещины и происходит отслоение волокна от связующего, в результате чего происходит разрушение полимера [4]. Для увеличения прочностных характеристик матрицы с недавнего времени широко используются нанодисперсные частицы [5, 6], в том числе углеродные нанотрубки [7, 8]. В результате введения различных наночастиц в эпоксидную композицию изменяется структура и повышается прочность полимерной матрицы, а также увеличивается адгезия между матрицей и волокном, что препятствует распространению микротрещин в процессе деформации и обеспечивает упрочнение эпоксидного композита [5]. Физико-механические характеристики полимерного композиционного материала с добавками наночастиц зависят от содержания в системе агломератов наночастиц, адгезии наполнителя, химического взаимодействия наночастиц с матрицей.

Для обеспечения оптимальной прочности системы матрица–наполнитель наиболее перспективным методом модификации является функционализация поверхности наноразмерного наполнителя. Суть данного метода заключается в прививке на поверхность нанодисперсных частиц химических групп, способных взаимодействовать с матрицей, образуя устойчивые химические связи. В то же время функционализация способствует не только увеличению прочностных характеристик уже готового композита, но и равномерному распределению наночастиц во время процесса гомогенизации. Функционализация может быть проведена как физическими, так и химическими (обработка карбоновыми кислотами [9], силанами [10], аминами [11]) методами. В нашей работе в качестве функционализирующей добавки выбран модификатор аminosилан марки АГМ-9, содержащий в своем составе группы, способные взаимодействовать с функциональными группами полимерной матрицы и углеродных нанотрубок [12].

В качестве армирующих волокон для получения конструкционных материалов наибольшее распространение получили стеклянные, базальтовые и углеродные волокна. В последнее время базальтовое волокно привлекает все больше внимания в качестве армирующего наполнителя однонаправленных полимерных композиционных материалов. Современное базальтовое волокно имеет схожие характеристики со стеклянным, а по некоторым показателям даже превосходит его. Так, композиты на основе базальтового ровинга характеризуются более высоким пределом прочности и модулем упругости при растяжении [5], что является следствием лучшей их адгезии к полимерной матрице и более высоких прочностных характеристик самого волокна. Базальтопластики по своим характеристикам прочно занимают лидирующее место на рынке полимерных композиционных материалов по соотношению цена–качество, имея сравнимую со стеклопластиковыми стоимость, но выигрывая по прочностным характеристикам и незначительно уступая в этом показателе углепластикам, но при этом являясь значительно более дешевыми. Таким образом, базальтопластики являются наиболее привлекательными для широкого коммерческого использования.

В настоящее время существует большое число работ, связанных с изучением влияния модифицирующих добавок на структуру и физико-механические свойства композитов на основе эпоксидных смол, армированных базальтовым волокном [13, 14]. Проанализировав эти исследования, можно сделать вывод, что упрочнение композитов за счет прививки

на поверхность наночастиц различных функциональных групп является эффективным методом, еще не изученным в полной мере.

Цель работы — изучение влияния введения в эпоксидную композицию функционализированных силаном нанотрубок и активного разбавителя на физико-механические свойства, структурные особенности и процессы структурообразования однонаправленного армированного эпоксидного композита.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались вантовые растяжки на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 (АО «ХИМЭКС Лимитед»), армированные базальтовым ровингом (НРБ13-1200-КВ12, ООО «Каменный век»), для отверждения эпоксидного связующего использовался отвердитель холодного отверждения полиэтиленполиамин (АО «ХИМЭКС Лимитед»).

В качестве активного разбавителя применяли УП-616 (АО «ХИМЭКС Лимитед»), представляющий собой продукт конденсации эпихлоргидрина со смесью изомеров *o*- и *p*-крезола (60% *p*-крезола + 40% *o*-крезола). Введение УП-616 приводит к снижению вязкости, что способствует лучшему распределению наночастиц, а его непосредственное влияние на процесс отверждения позволяет дополнительно увеличить прочность полимерного композиционного материала.

Для упрочнения матрицы в данной работе были выбраны углеродные нанотрубки марки «Таунит» (ООО «Нанотехцентр») с размерами порядка нанометров и аномально высокой удельной поверхностью ( $600\text{--}1300\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ), характеризующиеся высокими прочностными характеристиками, представляющие собой квазиодномерные, наномасштабные, нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом. Внешний диаметр нанотрубок составляет 20–70 нм при внутреннем диаметре 10–20 нм, длине  $\geq 2\text{ мкм}$  и удельной поверхности  $120\text{--}130\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ .

Поверхность углеродных нанотрубок функционализировали с помощью  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9, ООО «ПЕНТА-91»). Для этого 0.5 г углеродных нанотрубок диспергировали в 100 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}:\text{АГМ-9}$  (объемное соотношение 95:5) с помощью ультразвукового гомогенизатора в течение 10 мин. Для повышения растворимости АГМ-9 в воде рН смеси доводили до 5 при постепенном введении уксусной кислоты (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), затем продукт сушили при  $105^\circ\text{C}$  в течение 5 ч в лабораторной печи.

В эпоксидную смолу вводились углеродные нанотрубки в качестве модифицирующей добавки в количестве 0.025–0.1 мас. ч. Для повышения равномерности распределения и препятствия агрегации частиц углеродных нанотрубок применялась ультразвуковая обработка состава на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т (НПП «УкрРосПрибор»). Параметры ультразвукового воздействия: частота  $22 \pm 2$  кГц, продолжительность 30 мин (10 циклов по 3 мин), для отвода тепла от связующего использовался контур водяного охлаждения.

Армированные композиты изготавливали по следующей технологии: ровинг базальтовых волокон пропитывали смешанной с отвердителем эпоксидной композицией, равномерно наматывали на две втулки, имеющие канавки на внешней поверхности, затем проводили скручивание нитей в жгут. Полученный жгут растягивали усилием 100 Н для равномерного натяжения всех участков и отверждали в течение 24 ч с последующей ступенчатой термообработкой  $90 \pm 5^\circ\text{C} — 2$  ч,  $120 \pm 5^\circ\text{C} — 2$  ч.

Определение предела прочности при растяжении и изгибе и соответствующих модулей упругости проводили по стандартам ISO 178:2019 «Plastics — Determination of flexural properties», ISO 527-2:2012 «Part 2. Test conditions for moulding and extrusion plastics», ISO 179-1:2010 «Plastics — Determination of Charpy impact properties. Part 1. Non-instrumented impact test» при комнатной температуре на универсальной электромеханической испытательной машине WDW-5E (Time Group Inc.) со скоростью нагрузки  $5 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$  при испытании на растяжение и  $10 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$  при испытании на изгиб. Для определения ударной вязкости использовали маятниковый копер LCT-50D (Beijing United Test Co., Ltd). Изменение массы, скорости изменения массы и величин тепловых эффектов при нагреве образцов изучали методом термогравиметрического анализа с

использованием дериватографа фирмы MOM марки Q-1500D, условия эксперимента: навеска — 100 мг, среда — воздух, интервал нагрева — до  $1000^\circ\text{C}$ , скорость нагрева —  $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ , относительная ошибка не превышает 1%. Исследование морфологии поверхности образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Aspek EXplorer со встроенным энергодисперсионным детектором. Определение температуры саморазогрева образца при отверждении эпоксидной композиции проводили по методике [15]. Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с помощью прибора Thermal Analyzer DTAS-1300 производства Самарского государственного технического университета с навеской образца массой 20 мг и интервалом нагрева до  $400^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $16 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ , теплоту определяли через тепловой поток — производную теплоты во времени. Тепловые потоки определяли по разнице температур в двух точках измерительной системы в один момент времени.

### Обсуждение результатов

Ключевым показателем качества однонаправленных армированных композиционных материалов является предел прочности при растяжении, вследствие чего подбор количества углеродных нанотрубок осуществлялся по этому показателю свойств. Оптимальным количеством, обеспечивающим наилучшие физико-механические характеристики, является 0.05 мас. ч., предел прочности и модуль упругости при растяжении увеличиваются на 20–24% относительно ненаполненного композита (табл. 1). Влияние, оказываемое углеродными нанотрубками на модуль упругости, не изменяется в зависимости от их концентрации.

Композиты с лучшими прочностными характеристиками были получены методами функциона-

**Таблица 1**

Физико-механические свойства эпоксидных армированных композитов\*

Состав композиции, мас. ч., армированной 300 мас. ч. базальтового ровинга и отвержденной 15 мас.ч. полиэтиленполиамина	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа
100 ЭД-20	1460	76
100 ЭД-20 + 0.025 УНТ	1550	88
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ	1810	91
100 ЭД-20 + 0.075 УНТ	1580	88
100 ЭД-20 + 0.1 УНТ	1620	86

\* ЭД-20 — смола эпоксидная диановая, УНТ — углеродные нанотрубки марки «Таунит», коэффициент вариации определения параметров 4–5%.

**Таблица 2**  
Физико-механические свойства эпоксидных армированных композитов\*

Состав композиции, мас. ч., армированной 300 мас. ч. базальтового ровинга и отвержденной 15 мас. ч. полиэтиленполиамина	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Ударная вязкость, кДж·м <sup>-2</sup>
100 ЭД-20	600	26	1460	75	300
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ	650	27	1810	91	290
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ–АГМ-9	630	29	2000	91	250
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 10 УП-616	680	29	1620	86	240
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 15 УП-616	700	32	2000	96	280
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 20 УП-616	630	28	1960	95	260
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ–АГМ-9 + 15 УП-616	690	29	1740	88	260

\* ЭД-20 — смола эпоксидная диановая, УНТ — углеродные нанотрубки марки «Таунит», коэффициент вариации определения параметров 4–5%.

лизации поверхности углеродных нанотрубок или введением в систему активного разбавителя (табл. 2). При введении функционализированных углеродных нанотрубок в эпоксидную композицию на 11% повышается предел прочности при растяжении эпоксидных композитов, предел прочности при изгибе и модули упругости изменяются незначительно, а ударная вязкость снижается на 12%.

Введение активного разбавителя УП-616 обеспечивает упрочнение эпоксидного композита: предел прочности и модуль упругости при растяжении увеличиваются на 11.6 и 5%, предел прочности и модуль упругости при изгибе повышаются на 7.5 и 20.9% соответственно, при этом отмечено незначительное снижение ударной вязкости. В то же время применение активного разбавителя имеет такое существенное преимущество, как увеличение времени жизнеспособности композиции и снижение ее вязкости, вследствие чего облегчается процесс пропитки волокна, а отверждение проходит в более мягких условиях, что увеличивает прочность получаемого композита.

Попытка достигнуть наилучших результатов за счет совмещения в композиции как активного разбавителя, так и функционализированных силаном углеродных нанотрубок не дала ожидаемых результатов, так как не привела к существенным изменениям прочностных характеристик армированных эпоксидных композитов, модифицированных углеродными нанотрубками.

В результате исследования поверхности излома образцов (рис. 1) методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что немодифицированная эпоксидная матрица характеризуется слабой

адгезией к волокну и, как следствие, малым количеством эпоксидного связующего на поверхности волокон. Введение в состав композиции углеродных нанотрубок привело к увеличению адгезии матрицы к волокну, росту ее прочности и, следовательно, к увеличению количества матрицы на поверхности волокна. Добавление в состав матрицы активного разбавителя по характеру влияния на структуру композита схоже с воздействием углеродных нанотрубок, но при этом эпоксидная матрица более равномерно распределяется по поверхности волокон, что позволяет получить композит с оптимальными физико-механическими характеристиками. В случае с прививкой на поверхность углеродных нанотрубок АГМ-9 на поверхности волокна остается тонкий слой матрицы с когезионным характером разрушения, что говорит об увеличении адгезии между матрицей и волокном, в результате чего происходит упрочнение композита. Добавление активного разбавителя в систему с обработанными АГМ-9 углеродными нанотрубками привело к изменению характера разрушения, частицы матрицы отслаиваются и разбиваются на маленькие чешуйки. Это может говорить об изменении структуры матрицы, вследствие чего происходит повышение хрупкости матрицы с последующим образованием дефектов и микротрещин в процессе нагрузки, что приводит к ухудшению физико-механических характеристик.

Введение углеродных нанотрубок в эпоксидную композицию замедляет процесс отверждения, что подтверждается увеличением продолжительности процесса гелеобразования с 37 до 40 мин и процесса отверждения с 74 до 77 мин (рис. 2), максимальная температура отверждения при этом незначительно

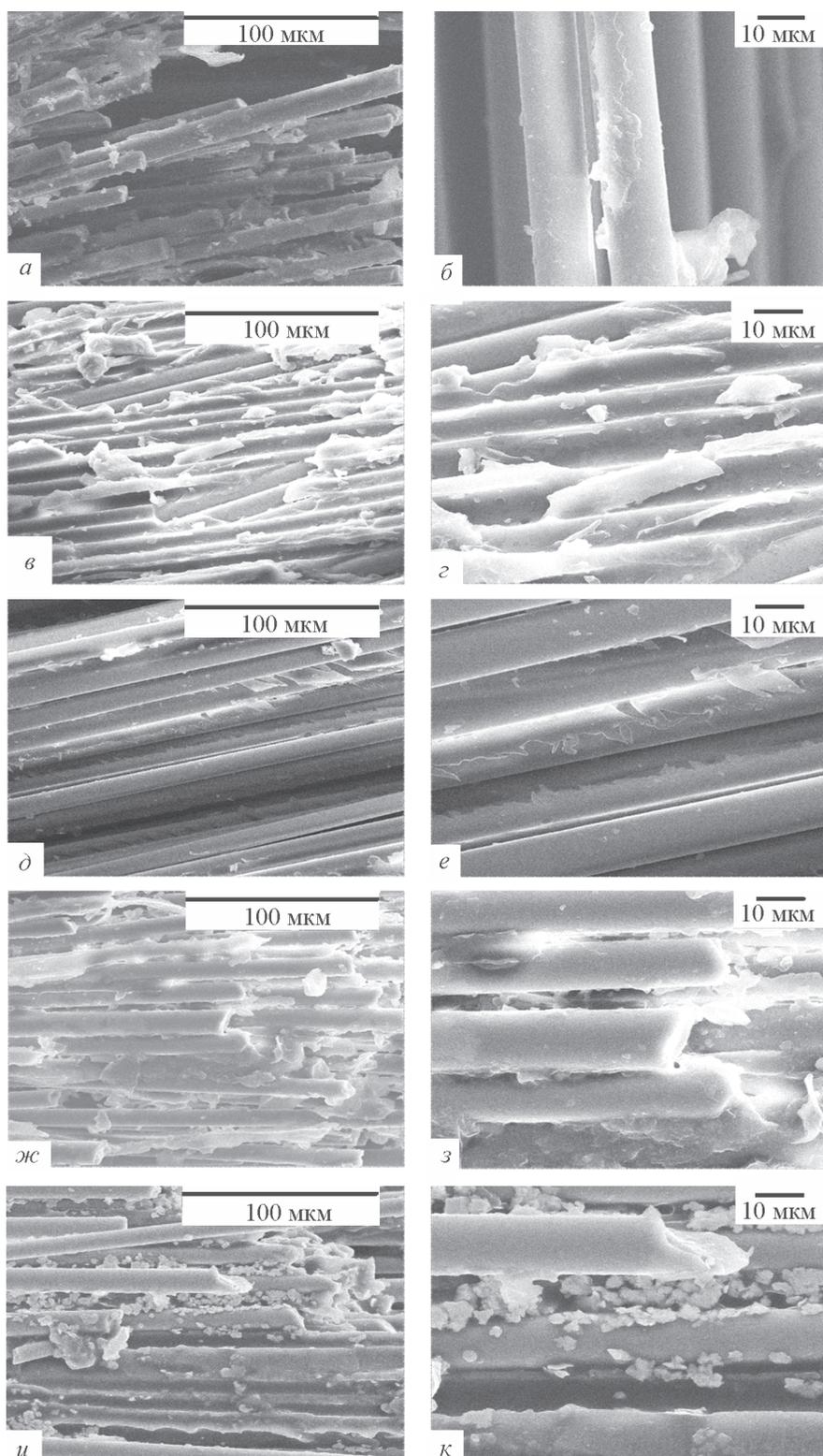


Рис. 1. Изображения поверхности образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. *а, б* — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин; *в, г* — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + углеродные нанотрубки; *д, е* — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + углеродные нанотрубки, поверхностно обработанные  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом; *ж, з* — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + активный разбавитель УП-616 + углеродные нанотрубки; *и, к* — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + активный разбавитель УП-616 + углеродные нанотрубки, поверхностно обработанные  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом.

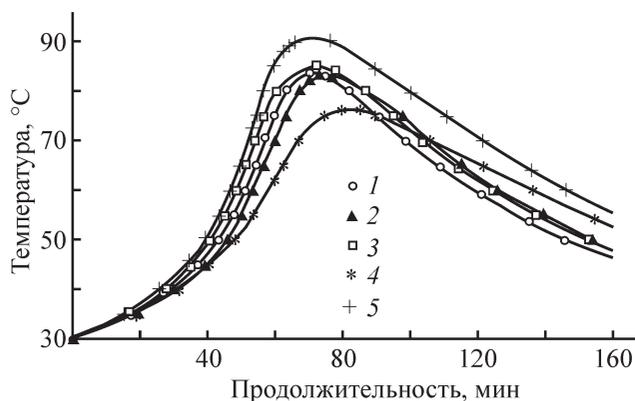


Рис. 2. Кинетические кривые отверждения эпоксидных составов.

1 — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин; 2 — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + углеродные нанотрубки; 3 — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + углеродные нанотрубки, поверхностно обработанные  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоном; 4 — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + активный разбавитель УП-616 + углеродные нанотрубки; 5 — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + активный разбавитель УП-616 + углеродные нанотрубки, поверхностно обработанные  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоном.

снижается (табл. 3). Данные дифференциально-сканирующей калориметрии подтверждают полученные результаты. Так, отмечено снижение энтальпии реакции и увеличение температуры начала отверждения с 47 до 60°C (табл. 4).

Функционализация поверхности углеродных нанотрубок аппретирующей добавкой АГМ-9 инициирует начало реакции полимеризации, что подтверждается сокращением продолжительности процесса гелеобразования с 40 до 35 мин и снижением температуры начала отверждения с 60 до 50°C (табл. 3, 4). При этом отмечено незначительное повышение максимальной температуры отверждения и энтальпии реакции, а также увеличение степени отверждения эпоксидного композита (табл.3). Это можно связать с тем, что функциональные группы АГМ-9 на поверхности углеродных нанотрубок становятся дополнительными центрами сшивки полимера.

Введение активного разбавителя УП-616 в эпоксидную композицию, содержащую углеродные нанотрубки, повышает температуру начала отверждения с 60 до 67°C, увеличивает продолжительность отверждения с 77 до 85 мин, при этом также отмечено снижение максимальной температуры отверждения с 83 до 76°C и энтальпии реакции (табл. 3, 4). Это

Таблица 3

Показатели отверждения эпоксидных композиций\*

Состав композиции, мас. ч., армированной 300 мас. ч. базальтового ровинга и отвержденной 15 мас. ч. полиэтиленполиамином	Продолжительность гелеобразования, мин	Продолжительность отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °C	Степень отверждения, %
100 ЭД-20	37	74	84	98.67
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ	40	77	83	98.92
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ-АГМ-9	35	77	85	98.86
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 15 УП-616	41	85	76	99.19
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ-АГМ-9 + 15 УП-616	31	76	90	98.16

\* ЭД-20 — смола эпоксидная диановая, УНТ — углеродные нанотрубки марки «Таунит».

Таблица 4

Характеристики процесса отверждения эпоксидных композиций\*

Состав композиции, мас. ч., армированной 300 мас. ч. базальтового ровинга и отвержденной 15 мас. ч. полиэтиленполиамином	Энтальпия, Дж·г <sup>-1</sup>	Начало отверждения, °C	Максимум тепловыделения при температуре °C	Завершение отверждения, °C	Температура стеклования, °C
100 ЭД-20	282	47	108	188	77
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ	212	60	113	176	87
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ-АГМ-9	226	50	114	183	81
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 15 УП-616	209	67	116	183	92
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ-АГМ-9 + 15 УП-616	290	53	109	183	81

\* ЭД-20 — смола эпоксидная диановая, УНТ — углеродные нанотрубки марки «Таунит».

**Таблица 5**  
Потери массы эпоксидной матрицы при температурах термолиза\*

Состав композиции, мас. ч., армированной 300 мас. ч. базальтового ровинга и отвержденной 15 мас. ч. полиэтиленполиамины	Потеря массы эпоксидной матрицы, %, при температуре термолиза, °С								
	200	250	300	350	400	450	500	550	600
100 ЭД-20	0	0.11	12.95	26.47	38.92	53.75	74.09	94.78	100
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ	0	0.83	14.33	27.15	39.16	54.70	74.15	93.82	100
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ–АГМ-9	0	0	10.95	24.66	38.16	55.04	76.54	96.5	100
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 15УП-616	0	3.63	18.85	31.63	46.32	66.39	82.71	98.12	100
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ–АГМ-9 + 15 УП-616	0	3.30	18.41	33.49	46.41	65.71	84.66	99.46	100

\* ЭД-20 — смола эпоксидная диановая, УНТ — углеродные нанотрубки марки «Таунит».

свидетельствует о том, что процесс полимеризации проходит в более мягких условиях, вследствие чего возрастает число прореагировавших эпоксидных звеньев, что подтверждается повышением степени отверждения и, следовательно, увеличением прочности полимерной матрицы.

Совмещение в системе активного разбавителя и функционализированных углеродных нанотрубок оказывает существенное влияние на процессы структурообразования эпоксидного композита. Продолжительность процесса гелеобразования сокращается с 40 до 31 мин, снижается температура начала отверждения с 60 до 53°С (табл. 3, 4), отмечено повышение температуры саморазогрева композиции и энтальпии реакции с 212 до 290 Дж·г<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о том, что процесс полимеризации протекает в более жестких условиях и сопровождается образованием внутренних напряжений в композите, что является одной из причин снижения прочностных характеристик.

Отмечено повышение температуры стеклования (табл. 4), что указывает на повышение теплостойкости эпоксидного композита. С введением аппретированных аminosилоном углеродных нанотрубок повышается термостабильность композита в интервале температур 200–350°С (табл. 5).

### Выводы

Введение углеродных нанотрубок в эпоксидную композицию оказывает влияние на физико-механические свойства, процессы структурообразования, морфологию и термостабильность эпоксидных армированных композитов. Функционализация поверхности углеродных нанотрубок аппретирующей добавкой  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоном, обеспечивающая химическое взаимодействие на границе полимерная матрица|наполнитель, а также препятствующая агрегации частиц углеродных нанотрубок, приводит

к упрочнению эпоксидных композитов. Введение активного разбавителя УП-616 не только обеспечивает упрочнение эпоксидного композита, но и увеличивает время жизнеспособности композиции, а также снижает вязкость, вследствие чего облегчается процесс пропитки волокна, а отверждение проходит в более мягких условиях, что положительно влияет на физико-механические свойства эпоксидного композита.

Введение модифицирующих добавок (углеродных нанотрубок и активного разбавителя УП-616) сказывается на морфологии полимерной матрицы. Введение углеродных нанотрубок упрочняет матрицу и повышает ее адгезию к волокну, а последующая модификация эпоксидной композиции активным разбавителем УП-616 обеспечивает хорошую смачиваемость волокна и лучшее распределение нанотрубок в матрице. Введение в эпоксидный композит функционализированных углеродных нанотрубок изменяет механизм разрушения композита с адгезионного на когезионный, что объясняет существенное его упрочнение.

Введение углеродных нанотрубок и активного разбавителя УП-616 оказывает влияние на процессы структурообразования эпоксидного композита при отверждении, при этом снижается скорость отверждения композита, что отражается в увеличении продолжительности процесса гелеобразования и снижении энтальпии реакции. Введение в эпоксидную композицию функционализированных углеродных нанотрубок оказывает влияние на процессы структурообразования при отверждении эпоксидного полимера, что проявляется в иницировании процесса гелеобразования и отверждения. Процессы полимеризации проходят в более мягких условиях вследствие снижения максимальной температуры отверждения и энтальпии реакции, вследствие чего возрастает количество прореагировавших эпоксидных звеньев, что подтверждается повышением степени отверждения. Описанные изменения в процессах структурообра-

зования приводят к увеличению прочности полимерной матрицы, а следовательно, и композита в целом. Кроме того, модификация полимерной матрицы обеспечивает повышение температуры стеклования, что свидетельствует о повышении теплостойкости эпоксидного композита.

Использование функционализированных  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом углеродных нанотрубок позволило повысить термостабильность композита в интервале температур 200–350°C.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90247.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

А. С. Щербаков разработал составы эпоксидных композитов и исследовал их физико-механические свойства; Н. А. Яковлев исследовал особенности отверждения получаемых композитов; А. С. Мостовой проводил функционализацию углеродных нанотрубок; С. В. Арзамасцев изучал структурные особенности полученных композитов.

### Информация об авторах

Щербаков Андрей Сергеевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5376-7470>

Мостовой Антон Станиславович, к.т.н., и.о. заведующего кафедрой «Естественные и математические науки», заведующий лабораторией «Современные методы исследования функциональных материалов и систем», Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2828-9988>

Яковлев Николай Алексеевич, к.т.н., инженер, лаборатория «Современные методы исследования функциональных материалов и систем», Энгельский технологический институт (филиал) «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7466-0162>

Арзамасцев Сергей Владимирович, д.т.н., профессор кафедры «Экология и техносферная безопасность» института УРБАС СГТУ им. Гагарина Ю. А., заместитель директора по научной работе, Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7752-6703>

### Список литературы

- [1] Rubino F., Nisticò A., Tucci F., Carlone P. Marine application of fiber reinforced composites: A review // *J. Mar. Sci. Eng.* 2020. V. 8. N 1. ID 26. <https://doi.org/10.3390/jmse8010026>
- [2] Shah S. Z. H., Karuppanan S., Megat-Yusoff P. S. M., Sajid Z. Impact resistance and damage tolerance of fiber reinforced composites: A review // *Compos. Struct.* 2019. V. 217. P. 100–121. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.03.021>
- [3] Мостовой А. С., Нуртазина А. С., Кадькова Ю. А., Бекешев А. З. Высокоэффективные пластификаторы-антипирены для эпоксидных полимеров // *Перспектив. материалы.* 2019. № 2. С. 36–43. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-2-36-43> [Mostovoy A. S., Nurtazina A. S., Kadykova Yu. A., Bekeshev A. Z. Highly efficient plasticizers-antipirenes for epoxy polymers // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. N 10. P. 1135–1139. <https://doi.org/10.1134/S2075113319050228>].
- [4] Khandelwal S., Rhee K. Y. Recent advances in basalt-fiber-reinforced composites: Tailoring the fiber-matrix interface // *Composites. Part B.* 2020. V. 192. ID 108011. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108011>
- [5] De Cicco D., Asaei Z., Taheri F. Use of nanoparticles for enhancing the interlaminar properties of fiber-reinforced composites and adhesively bonded joints — a review // *Nanomaterials.* 2017. V. 7. N 11. ID 360. <https://doi.org/10.3390/nano7110360>
- [6] Бурмистров И. Н., Мостовой А. С., Шатрова Н. В., Панова Л. Г., Кузнецов Д. В., Гореховский А. В., Ильиных И. А. Влияние модификации поверхности полититанатов калия на механические свойства полимерных композиционных материалов на их основе // *ЖПХ.* 2013. Т. 86. № 5. С. 818–824 [Burmistrov I. N., Mostovoi A. S., Shatrova N. V., Panova L. G., Kuznetsov D. V., Gorokhovskii A. V., Ilinykh I. A. Influence of surface modification of potassium polytitanates on the mechanical properties of polymer composites thereof // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 5. P. 765–771. <https://doi.org/10.1134/S107042721305025X>].
- [7] Vázquez-Moreno J., Sánchez-Hidalgo R., Sanz-Horcajo E., Viña J., Verdejo R., López-Manchado M.

- Preparation and mechanical properties of graphene/carbon fiber-reinforced hierarchical polymer composites // *J. Compos. Sci.* 2019. V. 3. N 1. ID 30. <https://doi.org/10.3390/jcs3010030>
- [8] *Sheth D., Maiti S., Patel S., Kandasamy J., Chandan M. R., Rahaman A.* Enhancement of mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy matrix laminated composites with multiwalled carbon nanotubes // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruc.* 2021. V. 29. N 4. P. 288–294. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1839424>
- [9] *Shen J. F., Huang W. S., Wu L. P., Hu Y. Z., Ye M. X.* The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // *Sci. Technol.* 2007. V. 67. N 15. P. 3041–3050. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.04.025>
- [10] *Lavorgna M., Romeo V., Martone A., Zarrelli M., Giordano M., Buonocore G. G., Qu M. Z., Fei G. X., Xia H. S.* Silanization and silica enrichment of multiwalled carbon nanotubes: Synergistic effects on the thermal-mechanical properties of epoxy nanocomposites // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. N 2. P. 428–438. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.003>
- [11] *Shen J. F., Huang W. S., Wu L. P., Hu Y. Z., Ye M. X.* Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 464. N 1. P. 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.091>
- [12] *Plappert D., Ganzenmüller G. C., May M., Beisel S.* Mechanical properties of a unidirectional basalt-fiber/epoxy composite // *J. Compos. Sci.* 2020. V. 4. N 3. ID 101. <https://doi.org/10.3390/jcs4030101>
- [13] *Jamali N., Khosravi H., Rezvani A., Tohidlou E.* Mechanical properties of multiscale graphene oxide/basalt fiber/epoxy composites // *Fibers Polym.* 2019. V 20. P. 138–146. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-8794-2>
- [14] *Kim S. H., Heo Y.-J., Park S.-J.* Ozonization of SWCNTs on thermal/mechanical properties of basalt fiber-reinforced composites // *Steel Compos. Struct.* 2019. V 31. N 5. P. 517–527. <https://doi.org/10.12989/scs.2019.31.5.517>
- [15] *Bekeshev A., Mostovoy A., Tastanova L., Kadykova Y., Kalganova S., Lopukhova M.* Reinforcement of epoxy composites with application of finely-ground ochre and electrophysical method of the composition modification // *Polymers.* 2020. V. 12. N 7. ID 1437. <https://doi.org/10.3390/polym12071437>
-

## ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОПАРГИЛАМИНЫ — ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫЧИ

© М. И. Шатирова<sup>1</sup>, Я. Г. Авдеев<sup>2,\*</sup>, У. Ш. Джафарова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт полимерных материалов НАН Азербайджана,  
AZ5004, Азербайджанская Республика, г. Сумгаит, ул. С. Вургун, д. 124

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, к. 4

<sup>3</sup> Институт химии присадок им. А. М. Кулиева НАН Азербайджана,  
AZ1029, Азербайджанская Республика, г. Баку, Нариманов, Зия Буниятова, квартал 2062

\* E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 декабря 2020 г.

После доработки 12 августа 2021 г.

Принята к публикации 23 августа 2021 г.

*На основе пропаргиламина синтезированы вторичные и третичные амины ацетиленового ряда различного строения (14 соединений). Установлена возможность существенного торможения этими веществами коррозии низкоуглеродистой стали в горячих растворах соляной кислоты. Защитный эффект ацетиленовых аминов усиливается с увеличением их содержания в агрессивной среде и при повышении ее температуры. Максимальный эффект защиты обеспечивают третичные амины, содержащие в качестве заместителя 2,3-эпоксипропил или 2,3-эпителипропил. Наличие в структуре этих ацетиленовых соединений химически активных эпокси- и эпителиогрупп способствует стимулированию процесса их полимеризации на поверхности стали посредством раскрытия тройных связей  $C\equiv C$ , приводящего к быстрому формированию на ней защитной пленки полимера.*

Ключевые слова: коррозия; ингибиторы коррозии; низкоуглеродистая сталь; пропаргиламин

DOI: 10.31857/S0044461821080107

Солянокислотная обработка является эффективным методом воздействия на призабойную зону нефтеносных и газоносных пластов с целью прироста добычи углеводородного сырья [1–3]. Проведение этой технологической операции часто невозможно без использования ингибиторов кислотной коррозии, сводящих к минимуму агрессивное действие соляной кислоты на стальные части подземного оборудования скважин и применяемой для этого спецтехники [4]. Наиболее важные группы ингибиторов

коррозии, рекомендуемые для защиты стальных конструкций при проведении такой технологической операции, обсуждаются в работе [4]. Они в своей основе представлены соединениями класса аминов, четвертичных аммониевых солей, азометинов, N- и S-содержащих гетероциклов, меркаптанов и тиолов. Подавляющее большинство этих соединений не в полной мере соответствуют жестким требованиям современного производства, поскольку верхний предел температурного диапазона их эксплуатации ограни-

чивается 60°C [4], при более высоких температурах они становятся неэффективны в защите металла [5]. Это не позволяет использовать их для защиты стальных конструкций при солянокислотной обработке нефтяных и газовых месторождений с повышенной температурой в забое, когда растворы кислоты могут нагреваться до температуры существенно выше 100°C [1–3]. Этому недостатка во многом лишены ингибиторы кислотной коррозии, относящиеся к группам ацетиленовых соединений [5, 6]. В основе их действия лежит уникальная способность формировать на поверхности корродирующего металла слой органического полимера, который эффективно обеспечивает защиту металла в горячих кислотах. Подавляющее большинство ингибиторов кислотной коррозии в тех же условиях десорбируются с поверхности корродирующего металла, что делает невозможным обеспечить его необходимую защиту. Несмотря на большое число работ [7–11], посвященных изучению ингибирующего действия производных ацетилена, сведений об исследовании аминов ацетиленового ряда в литературе за последние пять лет нами не встречено.

Цель работы — синтез и изучение свойств вторичных и третичных аминов пропаргилового ряда с различными заместителями.

### Экспериментальная часть

*Синтез исследуемых соединений.* ИК-спектры синтезированных соединений регистрировали на ИК-Фурье-спектрофотометре ALPHA FTIR (фирма Bruker) на кристалле ZnSe в диапазоне волновых чисел 600–4000 см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны на спектрометре Bruker FT-300 (300.13 МГц). Химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана ( $\delta = 0.00$  м. д.), в качестве растворителя использован CDCl<sub>3</sub>.

В работе использовали пропаргиламин (Sigma-Aldrich, кат. № ALP5090-0, 98%), аллилхлорид [Biochem (Франция), кат. № 401310500, 99%], пропаргилхлорид (ООО «Кемикал Лайн», 99%), эпихлоргидрин (Acros Organics, кат. № 11778-0010, 99%), триэтиламин (ООО «Компонент-Реактив», х.ч.), эфират трифторида бора (Alfa Aesar, кат. № 41796, 46.5%), циклопентадиен (Sigma-Aldrich, кат. № 45433-8, 96%), акролеин (Fluka, кат. № 01680, 97%), гидрохинон (ООО «ВитаРеактив», ч.), нитрил акриловой кислоты (Sigma-Aldrich, кат. № 32013-7, 99+%), тиомочевину (ООО «АО Реахим», х.ч.), мочевину (ООО «АО Реахим», х.ч.), альдоль- $\alpha$ -нафтиламина (ООО «АО Реахим», ч.), гидроксид натрия (АО «ЭКОС-1»,

х.ч.), гидроксид калия (АО «ЭКОС-1», х.ч.), гептагидрат сульфата магния (АО «ЛенРеактив», х.ч.), карбонат калия (ООО «АО Реахим», х.ч.), соляную кислоту (АО «ЭКОС-1», х.ч.). В качестве растворителей были использованы ацетонитрил (ООО ТД «Химмед», кат. № КА-ВО501109, х.ч.), ацетон (АО «ЭКОС-1», х.ч.), метиловый спирт (АО «ВЕКТОН», х.ч.), этиловый спирт (АО «ВЕКТОН», х.ч.), диэтиловый эфир (Acros Organics, кат. № 176830010, 99+%), изопропиловый спирт (ООО ТД «Химмед», кат. №: 211138, х.ч.), толуол (АО «ЭКОС-1», х.ч.), бензол (Alfa Aesar, кат. № L 14012, 99%), очищенные перегонкой.

*N-Аллилпропаргиламин (I).* В реакционную колбу помещали 8 г (0.2 моль) гидроксида натрия, 8 мл воды, 11.0 г (0.2 моль) пропаргиламина и при энергичном перемешивании прикапывали 3.8 г (0.05 моль) аллилхлорида в течение 20 мин. Через 2 ч органический слой отделили, перегонкой получили соединение (I) с  $T_{\text{кип}} = 125\text{--}126^\circ\text{C}$  (740 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4485,  $d_4^{20}$  0.8350, выход 79%.

Аналогичным способом получены N,N-дипропаргиламин (II) и N-пропаргил(2,3-эпоксипропил)-амин(III).

*N,N-Дипропаргиламин (II),*  $T_{\text{кип}} = 175\text{--}176^\circ\text{C}$ , 1.4710, 0.8960, выход 76%.

*N-Пропаргил(2,3-эпоксипропил)амин (III),*  $T_{\text{кип}} = 74\text{--}75(10)^\circ\text{C}$ , 1.4651, 0.9232, выход 70%.

*N-Аллил-N,N-дипропаргиламин (IV).* В колбу с обратным холодильником помещали 7.6 г (0.1 моль) аллилхлорида, при перемешивании приливали 3.7 г (0.04 моль) соединения (II) в течение 20 мин при температуре 30°C. Смесь охлаждали до 5–7°C и обрабатывали 9.6 г КОН в 8 мл воды. Органический слой экстрагировали эфиром и сушили над безводным MgSO<sub>4</sub>. Затем отогнали эфир, добавили ингибитор «эджрайт» (альдоль- $\alpha$ -нафтиламина) и разогнали в вакууме. Получили соединение (IV) с  $T_{\text{кип}} = 92\text{--}93^\circ\text{C}$  (15 мм рт. ст.), 1.4798, 0.900, выход 78%.

*N-Аллил-N-(2,3-эпоксипропил)пропаргиламин (V).* а) К 3.8 г (0.04 моль) соединения (I) с 1–2 каплями воды по каплями подавали 3.7 г (0.04 моль) эпихлоргидрина. После 1–2 ч перемешивания прибавляли 20 мл этилового спирта и по каплям подавали спиртовой раствор КОН в количестве 2.1 г. После фильтрования и отгонки спирта выделили соединение (V) с  $T_{\text{кип}} = 92\text{--}94^\circ\text{C}$  (9 мм рт. ст.), 1.4718, 0.9513, выход 43%.

б) К раствору 5.2 г (0.055 моль) соединения (I) в 30 мл изопропилового спирта в атмосфере азота по каплям добавляли 5.1 г (0.055 моль) эпихлоргидрина и помещали на ледяную баню (0°C). Затем эту смесь перемешивали при комнатной темпера-

туре в течение 24 ч и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали при помощи колоночной хроматографии. Использовали стеклянную колонку (длина — 300 мм, диаметр — 10 мм), наполнитель — силикагель КСКГ для хроматографии (фракция 0.125–0.2 мм), SORBIS GROUP, элюент — бензол:диэтиловый эфир = 3:1. Получили 6.8 г (88%) соединения (V).

*N*-(3-Азетидинолил)пропаргиламин (VI). К 5.6 г (0.05 моль) раствора *N*-пропаргил(2,3-эпоксипропил)-амина (III) в 10 мл сухого ацетонитрила при 0°C медленно добавляли 15.3 г (0.15 моль) триэтиламина на протяжении 10–20 мин. Реакционную массу перемешивали при 0–5°C еще 30 мин, далее нагревали массу при кипячении 1–2 ч. После охлаждения растворитель удаляли в вакууме и выделяли соединение (VI) с  $T_{пл} = 47–48^\circ\text{C}$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3335 (O—H), 1180 (C—N), 2176, 3295 ( $\equiv\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.38 д (4H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^3J = 10.2$  Гц), 2.45 т (1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^4J = 2.2$  Гц), 3.40 д (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^4J = 2.2$  Гц), 3.64 м (1H, CHO), 3.80 с (1H, OH).

Найдено (%): C 64.71, H 8.25, N 12.50.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ . Вычислено (%): C 64.86, H 8.11, N 12.61.

*N*-Аллил-*N*-(метилен-1,3-диоксоланил)пропаргиламин (VII). К смеси 8.1 г ацетона, содержащего 0.1 мл эфирата трехфтористого бора, добавляли 1.4 г (0.01 моль) эпоксида (V). При этом наблюдалось небольшое повышение температуры. После суточного стояния реакционную смесь тщательно обрабатывали насыщенным водным раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , отделяли органический слой, сушили над  $\text{MgSO}_4$  и разгонкой в вакууме выделяли 9 г (64%) соединения (VII) с  $T_{кип} = 116–117^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.), 1.4767, 0.990. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640, 3035, 3080 ( $-\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 950 (диоксолан. цикл), 2130, 3275 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.33 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.42 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.47 т (1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^4J = 2.4$  Гц), 2.89 д.д (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.10–3.20 м (2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.26 д (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^4J = 2.4$  Гц), 3.35–3.46 м (2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.10–4.30 м (1H, OCH), 4.80–5.50 м (2H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 5.60–6.20 м (1H,  $=\text{CH}$ ).

Найдено (%): C 70.10, H 9.15, N 6.58.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ . Вычислено (%): C 68.90, H 9.09, N 6.70.

*N*-Аллил-*N*-(2,3-эпитиопропил)пропаргиламин (VIII). В колбу емкостью 250 мл загружали 3.3 г (0.024 моль) соединения (V), 6.5 г (0.086 моль) тиомочевин и 50 мл абсолютного метилового спирта. Содержимое колбы перемешивали при температуре 60–65°C в течение 24 ч, затем обрабатывали водой, экстрагировали эфиром и сушили над  $\text{MgSO}_4$ . После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме

и выделяли 4.7 г (71 %) соединения (VIII) с  $T_{кип} = 77–78^\circ\text{C}$  (2 мм рт. ст.), 1.5990, 0.9812. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2170, 3300 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1645, 3085 ( $-\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 700 (C—S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.16–2.50 м (2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.49 т (1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^4J = 2.4$  Гц), 2.78–3.10 м (1H, CHS), 3.27 д (2H,  $^4J = 2.4$  Гц,  $\text{NCH}_2$ ), 3.31–3.48 м (2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.00–5.30 м (2H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 5.45–5.90 м (1H,  $=\text{CH}$ ).

Найдено (%): C 64.51, H 7.65, N 8.47, S 19.02.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NS}$ . Вычислено (%): C 64.67, H 7.78, N 8.38, S 19.16.

*N*-Метиленноборненил-*N*-(2,3-эпоксипропил)пропаргиламин (IX). Смесь 3.8 г (0.025 моль) соединения (V) и 1.6 г (0.025 моль) циклопентадиена нагревали в присутствии 0.05 г гидрохинона в запаянной ампуле в течение 8–10 ч при 175–180°C. По окончании реакции реакционную массу подвергали вакуумной разгонке. При этом отгонялись непрореагировавшие исходные компоненты, а целевой продукт подвергали повторной разгонке и отделяли аддукт (IX) с  $T_{кип} = 121–122^\circ\text{C}$  (2 мм рт. ст.), 1.5147, 1.0296, выход 73%. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2175, 3295 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1658 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 3045, 1255, 940 (эпокси цикл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.53–0.74 м (1H,  $\text{CH}_6^{\text{эндо}}$ ), 1.17–1.52 м (2H,  $\text{CH}_2^{\text{7син}}$ , анти в мостике), 1.68–1.95 м (1H,  $\text{CH}_6^{\text{экзо}}$ ), 2.15–2.30 м (1H,  $\text{CH}^5$  в цикле), 2.43 т (1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^4J = 2.4$  Гц), 2.48–2.96 м (8H,  $\text{CH}^{1,4}$  в голове мостика,  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{OCH}_2$  в цикле), 3.37 д (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^4J = 2.4$  Гц), 3.43–3.75 м (4H,  $2\text{NCH}_2$ ).

Найдено (%): C 77.30, H 8.65, N 6.60.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$ . Вычислено (%): C 77.42, H 8.76, N 6.45.

*N*-Метилендигидропиранил-*N*-(2,3-эпоксипропил)пропаргиламин (X). Смесь 7.5 г (0.05 моль) соединения (V), 2.8 г (0.05 моль) акролеина, 10 мл толуола в присутствии 0.05 г гидрохинона нагревали в запаянной ампуле при 175–180°C в течение 8 ч. После обработки и двукратной разгонки выделяли соединение (X) с  $T_{кип} = 125–126^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.), 1.4834, 1.0668, выход 66%. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2180, 3285 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1660 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 3060, 1258, 910 (эпокси цикл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.43 т (1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^4J = 2.2$  Гц), 2.50–2.80 м (6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  в цикле), 2.90–3.15 м (2H,  $2\text{CHO}$ ), 3.26–3.65 м (6H,  $3\text{NCH}_2$ ), 5.90–6.10 м (2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

Найдено (%): C 69.61, H 8.15, N 15.33.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . Вычислено (%): C 69.57, H 8.21, N 15.46.

*N*-(2,3-Эпоксипропил)-*N,N*-дипропаргиламин (XI). Аналогично методу получения (IV) из 4.6 г соединения (II) и 4.6 г эпихлоргидрина получено вещество (XI) с  $T_{кип} = 111–112^\circ\text{C}$  (4 мм рт. ст.), 1.4935, 1.0289. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2185, 3280 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3065, 1260,

916 (эпокси цикл), 1190 (C—N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.30 т (2H,  $2\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^4J = 2.4$  Гц), 2.40–2.61 (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.85–3.04 м (1H,  $\text{CHO}$ ), 3.10–3.28 м (4H,  $2\text{NCH}_2$ ), 3.34 д (2H,  $\text{NCH}_2$ ).

Найдено (%): C 72.30, H 7.25, N 9.52.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ . Вычислено (%): C 72.48, H 7.38, N 9.40.

*N,N*-Дипропаргил-2-оксазолидон (XII). К раствору 6 г (0.1 моль) мочевины в 20 мл спирта добавляли 15 г (0.1 моль) соединения (XI). Смесь нагревали 22 ч при 85–90°C, затем перегонкой удаляли спирт, остаток перегоняли в вакууме и обрабатывали эфиром. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали. Выход 56%,  $T_{\text{пл}} = 75\text{--}76^\circ\text{C}$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3410 (N—H), 1750 (C=O), 932 (C—O—C), 1190 (C—N). 3280, 2175 ( $\equiv\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.39 т (2H,  $2\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^4J = 2.5$  Гц), 2.75–3.00 м (3H,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.10–3.26 м (4H,  $2\text{NCH}_2$ ), 3.34 д (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^4J = 2.5$  Гц), 6.92 с (1H, NH).

Найдено (%): C 62.41, H 6.13, N 14.69.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено (%): C 62.50, H 6.25, N 14.58.

*N*-(Цианоэтил)-*N,N*-дипропаргиламин (XIII). К 4.4 г (0.085 моль) соединения (II) при перемешивании добавляли 6.7 г (0.1 моль) свежеперегнанного нитрила акриловой кислоты. При этом наблюдалось повышение температуры реакционной смеси. После приливания расчетного количества нитрила содержимое колбы нагревали 6 ч при температуре 80–90°C, затем подвергали фракционированию. Полученный продукт имел  $T_{\text{кип}} = 120\text{--}121^\circ\text{C}$  (3 мм рт. ст.), 1.4681, 1.1299. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2250 (C $\equiv$ N), 2160, 3300 ( $\equiv\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.34 т (2H,  $2\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^4J = 2.4$  Гц), 2.40 т ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $^3J = 12.2$  Гц), 3.25–3.40 м (4H,  $2\text{NCH}_2$ ), 3.53 т (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^3J = 12.2$  Гц).

Найдено (%): C 73.81, H 6.78, N 19.05.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Вычислено (%): C 73.97, H 6.85, N 19.18.

*N,N*-Дипропаргиламинопропионовая кислота (XIV). В реакционную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 8.3 г (0.05 моль) свежеперегнанного соединения (XIII). Затем к содержимому колбы при интенсивном перемешивании порциями приливали 6.0 мл концентрированной соляной кислоты. При этом наблюдалось разогревание реакционной смеси и образование соли. На следующий день реакционную массу перемешивали при температуре 50–60°C в течение 6–8 ч, затем обработали водой и добавили 25 мл серного эфира. Отделили водный слой от органического, и последний сушили над прокаленным сульфатом магния. После отгонки растворителя из

остатка вакуумной перегонкой выделено вещества (XIV) с  $T_{\text{кип}} = 139\text{--}140^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.), 1.4879, 1.2885, 87%. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2175, 3290 ( $\equiv\text{CH}$ ), 1760 (C=O), 3510, 2815 (O—H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.39 т (2H,  $2\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $^4J = 2.4$  Гц), 3.30 д (4H,  $2\text{NCH}_2$ ,  $^4J = 2.4$  Гц), 3.41 т (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^3J = 11.8$  Гц), 3.50 т (2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^3J = 11.8$  Гц), 10.14 с (1H,  $\text{COOH}$ ).

Найдено (%): C 65.30, H 6.51, N 8.54.

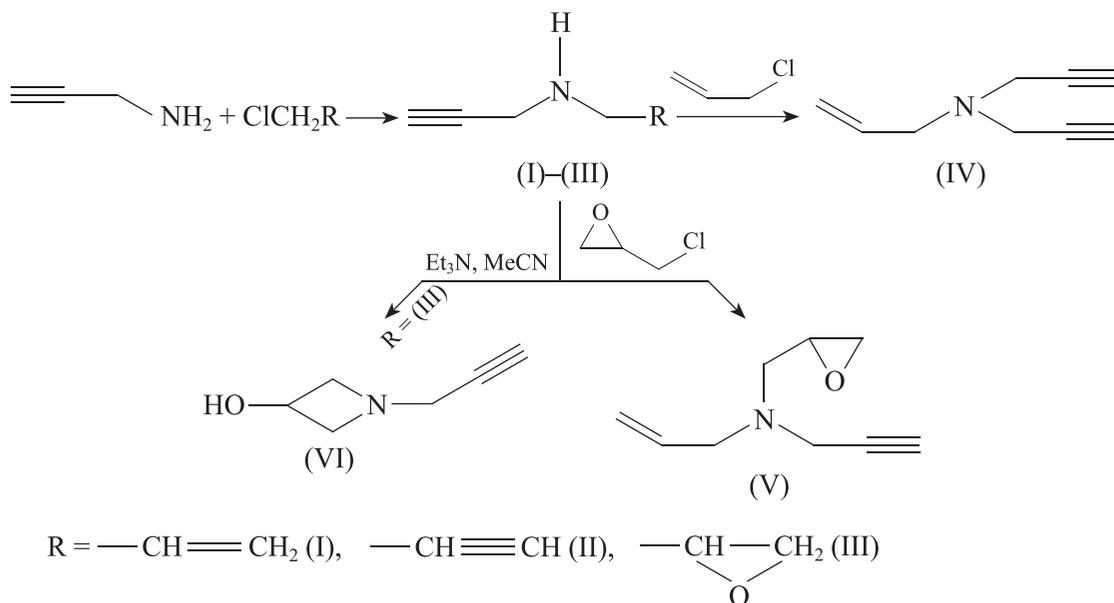
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ . Вычислено (%): C 65.45, H 6.67, N 8.48.

*Коррозионные исследования.* Скорость коррозии стали 08кп (состав, мас%: 0.05–0.11 C, до 0.03 Si, 0.25–0.5 Mn, до 0.25 Ni, до 0.04 S, до 0.035 P, до 0.1 Cr, до 0.25 Cu, до 0.08 As, остальное Fe) в 5 М HCl при температуре  $T = 20\text{--}60^\circ\text{C}$  определяли по потере массы образцов размером 30 × 20 × 1.0 мм. Перед опытом образцы зачищали шлифовальной машиной, обезжиривали ацетоном и оставляли в эксикаторе на 24 ч. Содержание исследованных ингибиторов в растворе составляет 0.25–1.0 г·л $^{-1}$ .

Эффективность ингибиторов оценивали по величинам коэффициента торможения  $\gamma = k_0/k_{\text{ин}}$ , где  $k_0$  и  $k_{\text{ин}}$  — скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При обсуждении причин различия в защитном действии синтезированных соединений разной структуры использовалась величина гидрофобности молекул, характеризующая логарифмом коэффициента ( $D$ ) их распределения в системе октанол/вода при pH 0, который рассчитывали с помощью программы ACD/ChemSketch.

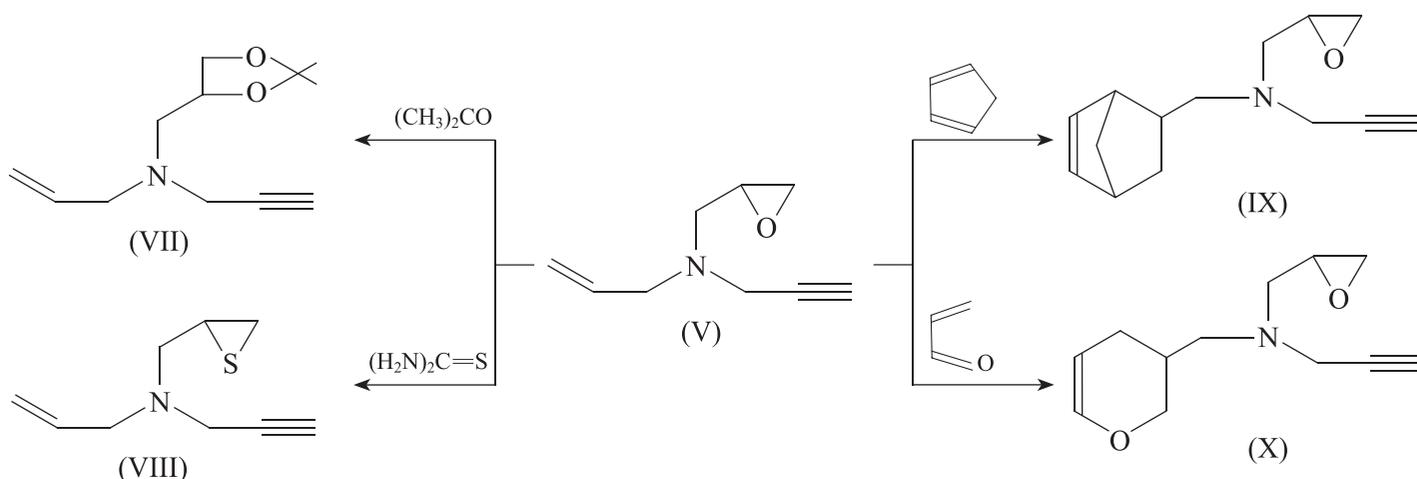
## Обсуждение результатов

Показано, что пропаргиламин вступает в реакции присоединения с аллил-, пропаргилхлоридами и эпихлоргидрином, образуя соответствующие функциональнозамещенные пропаргиламины (I)–(III) с выходом 70–80%. Синтезированный *N,N*-дипропаргилаллиламин (II) реагирует также с аллилхлоридом, а *N*-аллилпропаргиламин (I) — с эпихлоргидрином благодаря активной N—H-связи с образованием в одной стадии соответственно *N*-аллил-*N,N*-дипропаргилаллиламина (IV) и *N*-аллил-*N*-(2,3-эпоксипропил)пропаргиламина (V). Показано, что синтезированный *N*-пропаргил(2,3-эпоксипропил)амин (III) вступает в реакцию с триэтиламином в среде сухого ацетонитрила хемоселективно, образуя *N*-(3-азетидинолил)пропаргиламин (VI) с выходом 64.5% по схеме



Строение синтезированных непредельных аминов (I)–(VI) подтверждено данными ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектрах соединений (I)–(III) не обнаружены две резонансные узкие полосы в области 3500–3300  $\text{cm}^{-1}$ , свойственные  $\text{NH}_2$ , но при этом обнаружена одна полоса в области 3450–3300, характерная для  $\text{NH}$ -группы, что доказывает протекание реакции по  $\text{N—H}$ -связи. В ИК-спектрах соединений (I), (II) идентифицированы полосы поглощения в области 3445–3320, 3335–3267, 2115–2190 и 1630–1645  $\text{cm}^{-1}$ , характерные соответственно для вторичной  $\text{N—H}$ -,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ - и  $\text{HC=CH}_2$ -связей. В ПМР-спектрах соединений (I)–(III) зафиксированы сигналы со следующими химическими сдвигами протонов ( $\delta$ , м. д.): 1.73 с ( $\text{NH}$ ), 3.28 т ( $2\text{H}$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 4.84–5.17 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5.64–6.00 м ( $-\text{CH}=\text{}$ ), 2.25 т ( $1\text{H}$ ,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

Реакция непредельного эпоксиамина (V) с нуклеофильными реагентами позволяет синтезировать различные функциональные производные непредельных аминов. При этом взаимодействие соединения (V) с ацетоном в присутствии эфира трехфтористого бора приводит к образованию 1,3-диоксолана (VII) с выходом 64.8%. Реакция с тиомочевинной протекает в среде метанола при 60–65°C с заменой атома кислорода оксианового кольца атомом серы. При этом образуется непредельный серосодержащий продукт (VIII) с выходом 71%. Конденсации непредельного эпоксиамина (V) с циклопентадиеном (при 180–195°C) и акролеином (при 175–180°C) протекают по двойной связи с образованием производных норборнена и дигидропирана с эпоксидной группой и терминальной ацетиленовой связью (IX), (X) с выходом 73.6 и 65.5% соответственно.

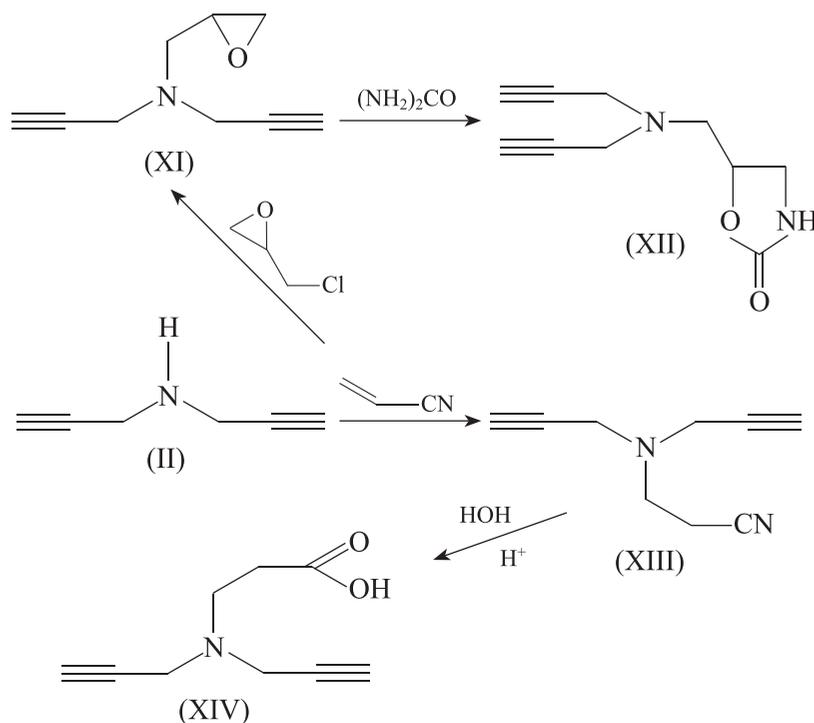


Строение синтезированных непредельных аминов (VII)–(X) подтверждено данными ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектрах синтезированных соединений (VII)–(X) имеются полосы в области 3300 и 2125–2145  $\text{см}^{-1}$ , характерные для терминальной ацетиленовой связи. Полосы, свойственные эпоксидному кольцу, обнаружены при 3065, 1248 и 915  $\text{см}^{-1}$ . В ИК-спектрах синтезированных соединений (VII), (VIII) имеются полосы, характерные для аллильного фрагмента, но при этом полосы, свойственные эпоксидному циклу, не обнаружены. В ИК-спектрах соединений (IX), (X) отсутствуют полосы поглощения, характерные для аллильного фрагмента. Идентифицированы полосы, свойственные терминальной ацетиленовой связи и эпоксидному циклу (3065, 1248 и 915  $\text{см}^{-1}$ ).

В ходе синтеза соединения (IX) можно предположить образование смеси *экзо/эндо*-изомеров. В нашем случае реакция протекает с образованием продукта с *эндо*-конфигурацией. Такой вывод основан на том, что у сигнала  $\text{C}^6\text{H}_{\text{эндо}}$ , находящегося в сильном поле, имеются две константы спин-спиновой взаимодействия (КССВ): геминальная ( $J_{6,6'} = 11.3$  Гц) и вицинальная ( $J_{5,6} = 4.3$  Гц). Согласно справочным данным,\* в случае *эндо*-положения заместителя вторая КССВ будет находиться в диапазоне  $J_{5,6} = 2.5\text{--}5.0$  Гц,

что наблюдается нами для полученного соединения. Для *экзо*-положения заместителя КССВ должна быть больше по абсолютной величине:  $J_{5,6} = 6.0\text{--}7.0$  Гц. Дополнительным подтверждением правильности стереохимических выводов является величина вицинальной КССВ ( $J_{5,6'} = 9.0\text{--}9.6$  Гц) в аддуктах.

Синтезированный амин (II) вступает в реакцию с эпихлоргидрином благодаря активной N—H-связи, при этом образуется N-(2,3-эпоксипропил)-N,N-дипропаргиламин (XI). В дальнейшем соединение (XI) при нагревании с карбамидом в этиловом спирте подвергается внутримолекулярной гетероциклизации за счет раскрытия оксиранового кольца с последующим его замыканием, что приводит к образованию оксазолидинона (XII). Для получения непредельных кислот диацетиленового ряда нами была применена реакция присоединения N,N-дипропаргилаллиламина (II) с акрилонитрилом. Реакция протекает в присутствии гидроксида калия в течение 5 ч, приводя к образованию соответствующего нитрила (XIII) с выходом 75.5%. Установлено, что в среде соляной кислоты синтезированный нитрил (XIII) превращается в непредельную кислоту диацетиленового ряда (XIV):



\* Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. Е. Л. Розенберга и С. И. Коппель. М.: Мир, 1976. С. 297–305 [Gordon A. J., Ford R. A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References. New York: John Wiley and Sons, 1972].

В ИК-спектрах третичных аминов (XI)–(XIV) наряду с присутствием полос при 2245 (C—N) (XIII), 3410, 1140 и 1720 (C=O) (XII), 1760 (C=O) и 2675  $\text{см}^{-1}$  (COOH) (XIV) обнаружены также полосы

поглощения в области 2120–2190, 3295–3300  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) и при 3060, 1243 и 945  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к  $\text{C}-\text{H}$  связям метиновой и метиленовой групп эпоксидного кольца (XI).

Изучение влияния синтезированных производных пропаргиламина на коррозию низкоуглеродистой стали в растворе  $\text{HCl}$  позволило выявить шесть наиболее перспективных ингибиторов коррозии, свойства кото-

Скорости коррозии стали 08кп в 5 М  $\text{HCl}$ , содержащей добавки замещенных пропаргиламинов

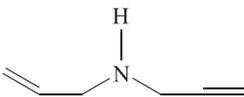
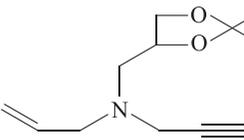
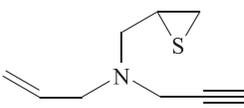
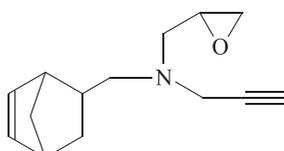
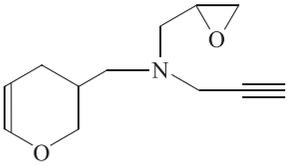
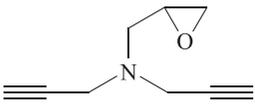
Соединение	Формула ингибитора	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Концентрация ингибитора, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Скорость коррозии, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$	Коэффициент торможения коррозии
—	—	20	0	8.3	—
		40	0	59	—
		60	0	280	—
(I)		20	0.25	2.0	4.2
			0.5	1.7	4.9
			1.0	1.6	5.2
		40	0.25	13.7	4.3
			0.5	8.2	7.2
			1.0	5.0	12
		60	0.25	15.7	18
			0.5	10.2	27
			1.0	5.0	56
(VII)		20	0.25	2.9	2.9
			0.5	2.25	3.7
			1.0	1.7	4.9
		40	0.25	12.8	4.8
			0.5	10.1	5.8
			1.0	8.2	7.2
		60	0.25	28.0	10
			0.5	22.4	13
			1.0	11.5	24
(VIII)		20	0.25	1.9	4.4
			0.5	1.6	5.2
			1.0	1.5	5.5
		40	0.25	8.4	7.0
			0.5	6.1	9.7
			1.0	3.2	18
		60	0.25	11.4	25
			0.5	9.0	31
			1.0	3.0	93
(IX)		20	0.25	3.4	2.4
			0.5	2.1	4.0
			1.0	1.2	6.9
		40	0.25	8.0	7.4
			0.5	7.3	8.1
			1.0	3.9	15
		60	0.25	39.5	7.1
			0.5	6.1	46
			1.0	3.1	90

Таблица (продолжение)

Соединение	Формула ингибитора	Температура, °C	Концентрация ингибитора, г·л <sup>-1</sup>	Скорость коррозии, г·м <sup>-2</sup> ·ч <sup>-1</sup>	Коэффициент торможения коррозии
(X)		20	0.25	4.6	1.8
			0.5	3.1	2.7
			1.0	2.0	4.2
		40	0.25	11.2	5.3
			0.5	7.1	8.3
			1.0	4.2	14
		60	0.25	21.4	13
			0.5	18.0	16
			1.0	9.3	30
(XI)		20	0.25	2.1	4.0
			0.5	1.0	8.3
			1.0	0.4	21
		40	0.25	5.4	11
			0.5	4.1	14
			1.0	2.0	30
		60	0.25	6.4	44
			0.5	2.4	120
			1.0	2.1	130

рых рассмотрены ниже (см. таблицу). Коррозия стали 08кп в растворе 5 М HCl ускоряется с ростом температуры. Повышение температуры на 40°C увеличивает скорость коррозии стали в 34 раза. В растворе HCl в выбранном диапазоне температур все исследуемые добавки замедляют коррозию стали. Как правило, эти соединения плохо тормозят разрушение металла в растворах при  $T = 20^\circ\text{C}$ . Защитный эффект ингибиторов усиливается с увеличением их содержания в коррозионной среде и при повышении температуры.

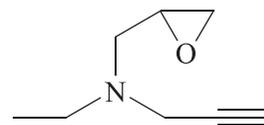
Среди исследованных ацетиленовых ингибиторов можно выделить вещества, содержащие фрагмент



Это соединения (I), (VII) и (VIII). Наиболее простое соединение (I) существенно тормозит коррозию стали, замедляя ее при  $T = 60^\circ\text{C}$  в 56 раз. Введение в такую структуру фрагмента, содержащего атом S [соединение (VIII)], повышает защитное действие ингибитора, тормозя в тех же условиях коррозию в 93 раза. Этот эффект характерен для ингибиторов ацетиленового ряда и отмечался в литературе [5, 6]. Введение в структуру молекулы фрагмента метил-1,3-диоксолана [соединение (VII)], вероятнее

всего, повышает его гидрофобность ( $\lg D = -0.62$ ), существенно снижая растворимость в кислоте. Как результат, это соединение уступает в защитных свойствах даже соединению (I) ( $\lg D = -1.57$ ), замедляя коррозию при  $T = 60^\circ\text{C}$  только в 24 раза.

Другая группа ингибиторов со сходным структурным фрагментом



представлена соединениями (IX), (X) и (XI). Их защитные свойства снижаются по мере уменьшения ненасыщенности заместителя в ряду (XI) > (IX) > (X), что также хорошо известно для непредельных соединений [5, 6]. Если для соединения (XI) максимально наблюдаемое замедление коррозии составило 130 раз, то в тех же условиях для соединений (IX) и (X) наблюдаемые скорости коррозии стали в 1.5 и 4.4 раза выше, чем у соединения (XI).

Интересно, что среди исследованных соединений максимально эффективны наиболее простые по структуре и ненасыщенные вещества (XI) и (VIII), содержащие в качестве заместителей крайне реакционные фрагменты — эпоксипропил и эпитиопропил. Оба эти

заместителя химически очень активны, что, вероятнее всего, играет существенную роль в их защитном действии. В основе защитного действия многих ацетиленовых соединений при коррозии стали в растворах HCl лежит их способность адсорбироваться на поверхности металла и формировать на ней полимерный защитный слой, блокирующий металл от крайне агрессивной среды (адсорбционно-полимеризационный механизм) [5, 6]. Реакционноспособные эпокси- и эпитиогруппы должны инициировать и существенно ускорять процесс полимеризации ненасыщенных соединений, способствуя быстрому формированию на поверхности стали защитной пленки и обеспечивая максимальную защиту от коррозии. Наиболее хорошо этот эффект должен проявляться при высоких температурах. Действительно, в присутствии этих соединений коррозия стали при 40 и 60°C в растворе кислоты протекает практически с одинаковой скоростью, что может быть только результатом формирования ингибитором на поверхности стали защитной пленки полимера. Таким образом, модификация N,N-дипропаргил- или N-аллил-N-пропаргиламинов химически активными эпокси- и эпитиогруппами позволяет получить высокоэффективные ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали в горячей соляной кислоте ( $T = 60^\circ\text{C}$ ). Полученный результат позволяет говорить о перспективности применения этих соединений в качестве ингибиторов солянокислотной коррозии сталей на предприятиях нефте- и газодобычи.

### Выводы

Синтезированы непредельные амины пропаргилового ряда с различными заместителями, изучены их свойства. Полученные соединения (шесть наименований) обладают высоким защитным действием при коррозии низкоуглеродистой стали в растворах соляной кислоты. Определены коэффициенты торможения коррозии стали в присутствии синтезированных соединений и установлено, что они увеличиваются при повышении содержания ацетиленового соединения в коррозионной среде и ее температуры.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Шатинова Махруза Исмаил кызы, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2671-7320>

Авдеев Ярослав Геннадиевич, д.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7344-1961>

Джафарова Улдуз Шамсадин кызы,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4601-3902>

### Список литературы

- [1] Глуценко В. Н., Силин М. А. Нефтепромысловая химия. Т. 4. Кислотная обработка скважин / Под ред. И. Т. Мищенко. М.: Интерконтакт Наука, 2010. С. 9–13.
- [2] Shafiq M. U., Mahmud H. B. Sandstone matrix acidizing knowledge and future development // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2017. V. 7. N 4. P. 1205–1216. <https://doi.org/10.1007/s13202-017-0314-6>
- [3] Hong L. V., Mahmud H. B. A preliminary screening and characterization of suitable acids for sandstone matrix acidizing technique: A comprehensive review // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2019. V. 9. P. 753–778. <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0496-6>
- [4] Finšgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review // Corros. Sci. 2014. V. 86. P. 17–41. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044>
- [5] Подобаев Н. И., Авдеев Я. Г. Ацетиленовые соединения как ингибиторы кислотной коррозии железа. Обзор // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 11–18 [Podobaev N. I., Avdeev Ya. G. A Review of acetylene compounds as inhibitors of acid corrosion of iron // Prot. Met. 2004. V. 40. N 1. P. 7–13. <https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000013105.48781.86>].
- [6] Авдеев Я. Г., Кузнецов Ю. И. Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1133–1145 [Avdeev Ya. G., Kuznetsov Yu. I. Physicochemical aspects of inhibition of acid corrosion of metals by unsaturated organic compounds // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. N 12. P. 1133–1145. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2012v081n12ABEH004292>].
- [7] Barker R., Pickles B., Hughes T. L., Barmatov E., Neville A. Effect of transition rate and propargyl alcohol concentration on the corrosion of carbon steel during transitions in fluid composition from inhibited hydrochloric acid to sodium chloride brine // Electrochim. Acta. 2020. V. 338. ID 135877. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135877>
- [8] Barmatov E., La Terra F., Hughes T. Mechanism of degradation of propargyl alcohol by acid-catalysed hydrolysis and corrosion inhibition efficiency of propargyl alcohol intermediates for carbon steel in hydrochloric acid // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 272. ID 125048. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125048>
- [9] Barmatov E., Hughes T. Effect of corrosion products and turbulent flow on inhibition efficiency of propargyl

- alcohol on AISI 1018 mild carbon steel in 4 M hydrochloric acid // *Corros. Sci.* 2017. V. 123. P. 170–181. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.020>
- [10] *Nascimento R. C., Furtado L. B., Guimaraes M. J. O. C., Seidl P. R., Rocha J. C., Ponciano J. A. C., Cruz M. T. M.* Synergistic effect of propargyl alcohol, octadecylamine, and 1,3-dibutyl thiourea for API P110 alloys in acetic and formic acidic solutions used in oil well acidizing // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 256. P. 548–557. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.082>
- [11] *Mainier F. B., Farneze H. N., Serrao L. F., Tannus de Oliveira B., Nani B. F.* Performance of Stainless Steel AISI 317L in hydrochloric acid with the addition of propargyl alcohol // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. V. 13. P. 3372–3381. <https://doi.org/10.22161/ijaers.5.10.22>
-

## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА МАРГАНЦА КАК КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© А. И. Волков, А. О. Ефремова, Е. Г. Толстопятова, В. В. Кондратьев\*

Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

\* E-mail: vkondratiev@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 июня 2021 г.  
После доработки 12 августа 2021 г.  
Принята к публикации 24 августа 2021 г.

*Методом электроосаждения на углеродную бумагу получены пленочные электроды с оксидом марганца. С помощью метода рентгеновской дифракции высокого разрешения установлена структура осажденного материала, соответствующая  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>. Методами циклической вольтамперометрии и зарядно-разрядных кривых получены величины удельной емкости катодного материала на основе оксида марганца (110–120 мА·ч·г<sup>-1</sup>) и их зависимость от плотности тока. Изучено изменение емкостных характеристик материала с ростом числа циклов при многократном (до 200 циклов) заряде–разряде.*

Ключевые слова: электрохимический синтез; оксид марганца; цинк-ионные аккумуляторы; удельная емкость

DOI: 10.31857/S0044461821080119

В последние годы большое внимание привлекают к себе разработки технологий новых безопасных и экологичных металл-ионных аккумуляторов [1, 2]. К числу перспективных редокс-систем для разрабатываемых металл-ионных аккумуляторов относятся водные цинк-ионные системы [2–4].

Цинк как анод для водных аккумуляторов вызывает большой интерес вследствие высокого перенапряжения реакции выделения водорода, широкой распространенности цинка в природе, высокой теоретической емкости цинкового электрода 820 мА·ч·г<sup>-1</sup> [3, 5]. Работа катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов, таких как натрий-, магни-, цинк-интеркалируемые материалы, основана на принципе обратимого внедрения ионов металлов в кристаллические структуры материала. Среди таких материалов доступными и перспективными являются оксиды марганца различной структуры [7–9], которым в последнее время уделяется большое внимание в разработках цинк-ионных систем с водными электролитами. Интерес к оксидам марганца связан с их низкой стоимостью и достаточно большой теоретической емкостью (308 мА·ч·г<sup>-1</sup> для одноэлектронного

процесса перезарядки Mn<sup>IV/III</sup> в форме MnO<sub>2</sub>) [10], для цинк-марганцевой шпинели теоретическая емкость составляет 224 мА·ч·г<sup>-1</sup> [11–13]. Достигнутые в разных работах величины удельных емкостей разных форм MnO<sub>2</sub> составляют от 100 до 300 мА·ч·г<sup>-1</sup>, при этом напряжение ячейки достигает 1.35 В [3].

Большое внимание в литературе уделялось исследованию электрохимического внедрения ионов Zn<sup>2+</sup> в ряд известных полиморфных форм MnO<sub>2</sub>. Различные ионы могут встраиваться в типичные туннельные структуры, такие как  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (2 × 2),  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (1 × 1),  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (1 × 1 и 1 × 2), MnO<sub>2</sub> типа тодорокита (3 × 3) и MnO<sub>2</sub> типа шпинели (3D-туннели). Ионный радиус Zn<sup>2+</sup> составляет 0.074 нм, поэтому его размеры позволяют диффундировать в канальных или слоистых структурах  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (до ~0.72 нм), образованных октаэдрами MnO<sub>6</sub> [3–6].

Недостатки катодов на основе большинства оксидов марганца состоят в необратимых фазовых переходах, структурном напряжении в результате изменения объема материалов на основе оксида марганца, что может приводить к постепенному нарушению структуры электродов и снижению емкости. Несмотря на

интенсивные исследования последних лет, детальный механизм размещения заряда в оксидах марганца в цинк-ионных системах остается невыясненным [10, 14, 15].

Большое внимание в исследованиях катодных материалов на основе оксидов марганца уделено их наноструктурированию. Однако при использовании наноразмерных частиц оксидов марганца возрастает и вероятность ухудшения их энергозапасующих свойств, вызванного структурными преобразованиями и большей по сравнению с крупными частицами площадью поверхности. Увеличение площади контакта материала с электролитом приводит к более интенсивному восстановлению Mn(IV) до растворимой формы Mn(II) [10]. Для подавления этой побочной реакции и улучшения стабильности свойств катодов было предложено использование солей марганца(II) в качестве добавок в электролит [16–25].

Цель работы — электрохимическое получение оксида марганца в виде слоя электролитического осадка на поверхности углеродной бумаги и исследование электрохимических свойств полученных пленочных электродов как катодов в цинк-ионных водных системах.

### Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы: сульфат цинка (ч.д.а., ООО «АО Реакхим»), сульфат марганца(II) (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), сульфат натрия (х.ч., АО «ЛенРеактив»), додецилсульфат натрия (ч., Panreac Química SLU), изопропиловый спирт (х.ч., АО «Вектон»), которые применяли без дополнительной подготовки. Деионизованная вода (18 МОм) получена с использованием системы Millipore Direct-Q UV (Millipore Corp.). В качестве электрода-подложки использовалась углеродная бумага из спрессованного графита (99.95%, толщина 100 мкм, удельный вес  $14.5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ , NeoGraf Solutions LLC), которую перед использованием промывали изопропиловым спиртом и сушили. В качестве анодного материала использовалась цинковая фольга (99.99%, толщина 80 мкм, Shanghai Metal Corp.).

Электрохимический синтез электродного материала проводили из водного раствора состава 0.06 M  $\text{ZnSO}_4$ , 0.12 M  $\text{MnSO}_4$ , 0.12 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.04 M додецилсульфата натрия в трехэлектродной ячейке с углеродной бумагой в качестве рабочего электрода, хлоридсеребряным электродом сравнения ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{NaCl}_{\text{нас}}$ , х.с.э.) и платиновой фольгой в качестве вспомогательного электрода. Электроосаждение проводили в потенциостатическом режиме при потенциале

1.4 В (х.с.э.). После синтеза электроды с осажденным на их поверхности слоем черного вещества промывали деионизованной водой, затем прокаливали при  $300^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Массу осадка  $\text{MnO}_2$  на электроде определяли прямым взвешиванием на весах AND GR-202 (дискретность 0.01 мг, A&D Company Ltd). Так, при выбранном времени синтеза 900 с масса осажденного материала составляла  $\sim 1.7 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ . Для удобства изложения далее полученные электроды обозначены как УБ/ $\text{MnO}_2$ . Следует отметить, что в отличие от большинства ранее опубликованных результатов по исследованию оксидов марганца в качестве катодных материалов в данной работе исследовали электроосажденный оксид марганца без введения связующих и проводящих добавок.

Структура полученного вещества на поверхности углеродной бумаги и электродов после электрохимических экспериментов была установлена методом рентгеновской дифракции высокого разрешения (Bruker-AXS D8 DISCOVER,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406 \text{ нм}$ ).

Электрохимические исследования электродов УБ/ $\text{MnO}_2$  проводили в трехэлектродных ячейках с цинковым вспомогательным электродом и цинковым электродом сравнения. Далее в работе потенциалы приводятся относительно электрода  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ . В качестве электролита использовали смешанный водный электролит 2 M  $\text{ZnSO}_4$  и 0.1 M  $\text{MnSO}_4$  (pH  $\sim 4.5$ ).

Свойства электродных материалов исследовали методами циклической вольтамперометрии и гальваностатических зарядно-разрядных кривых. Циклические вольтамперограммы были получены с использованием потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie). Зарядно-разрядные кривые регистрировали с использованием потенциостата-гальваностата BioLogic (BioLogic Science Instruments). Токи заряда–разряда варьировались от 0.1 до  $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ .

### Обсуждение результатов

Структура полученного вещества на поверхности углеродной бумаги была установлена методом рентгеновской дифракции высокого разрешения. Рентгенограмма материала подложки (углеродная бумага) показала соответствие фазе углерода со слоистой гексагональной решеткой графита (рис. 1, а). Содержание примесей незначительно.

Основные рефлексы, зарегистрированные на рентгенограммах электрода после осаждения оксида марганца (рис. 1, б), были идентифицированы как соответствующие фазе минерала ахтенскит (ICDD #00-030-0820), который является разновидностью

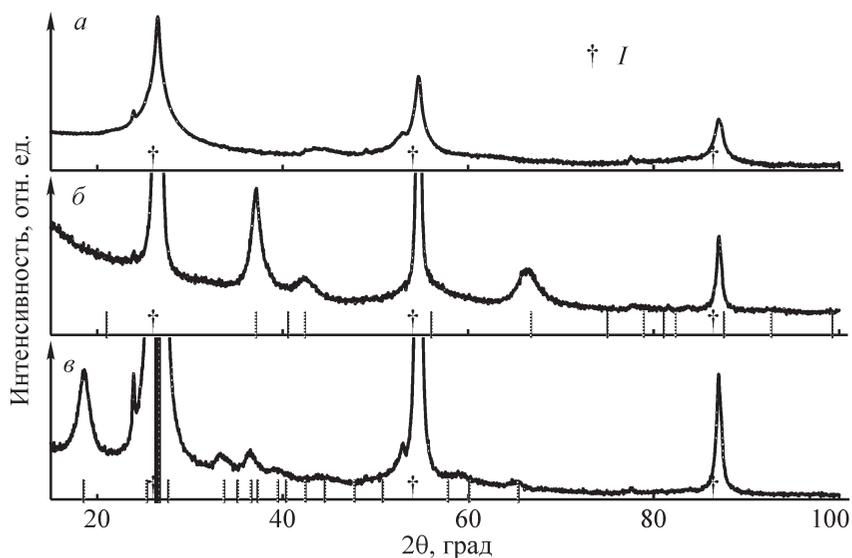


Рис. 1. Рентгенограммы образцов углеродной бумаги (а), углеродной бумаги с электроосажденным оксидом марганца (б) и углеродной бумаги с электроосажденным оксидом марганца после многократной перезарядки (в).

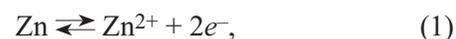
*I* — рефлексы, относящиеся к углеродной подложке.

$\epsilon$ - $\text{MnO}_2$  (гексагональная пространственная группа  $P63/mmc$ ). Была проведена систематическая проверка рентгенограмм материала на соответствие другим полиморфным структурам оксида марганца  $\text{MnO}_2$  и на возможное присутствие цинк-марганцевой шпинели. Проверка показала отсутствие совпадений со стандартными рентгеновскими картами этих соединений. Таким образом, можно сделать однозначный вывод о получении однофазной системы  $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$ . Рассчитанное для грани (100) межслоевое расстояние составляет 0.24 нм, что согласуется с литературными данными и достаточно для внедрения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  (диаметр  $\sim 0.15$  нм) [26].

На рентгенограммах образцов электродов, подвергавшихся длительному зарядно-разрядному циклированию в интервале потенциалов 1.0–1.8 В (отн.  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ ) в водном растворе 2 М  $\text{ZnSO}_4$  и 0.1 М  $\text{MnSO}_4$ , наблюдаются заметные изменения (рис. 1, в): появляются доминирующие интенсивные рефлексы, соответствующие фазе, содержащей цинк, —  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ICDD #00-047-1825, минеральная форма вудруфита). Совпадение с набором сигналов для оксида марганца (в том числе синтезированного изначально) или для цинк-марганцевой шпинели не наблюдалось. О формировании фазы вудруфита туннельного типа,  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , было также сообщено в работе [27].

Детали механизма заряжения электродов на основе оксида марганца в водных цинк-ионных системах до настоящего времени являются дискуссионными. Анодный процесс в цинк-ионных системах в сла-

бокислых электролитах ( $\text{pH} < 6$ ) состоит в реакции окисления цинка с образованием преимущественно гидратированных ионов цинка [3–6]:



стандартный потенциал которой равен  $-0.76$  (н.в.э.) или  $0.00$  В ( $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ ). На катоде в области потенциалов от  $\sim 1.53$  В ( $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ ) происходит восстановление диоксида марганца согласно реакции



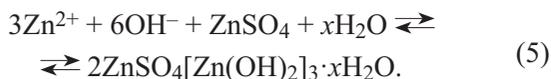
Стандартный потенциал  $E^\circ$  для редокс-пары  $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$  составляет 1.16 В (н.в.э.), а равновесный потенциал этой реакции  $E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}}$  зависит от pH и может быть выражен уравнением

$$E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}} = E^\circ - 0.059 \text{ pH}. \quad (3)$$

Механизм этой реакции в современной концепции рассматривается как интеркаляция протонов в туннельную или слоистую структуру оксида марганца при перезарядке ионов марганца в структуре оксида при потенциалах около 1.5 В ( $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ ). При более отрицательных потенциалах 1.2 В ( $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ ) предполагается протекание реакции интеркаляции ионов цинка:



сопровождаемой параллельно конверсионным процессом образования осадка гидросульфата цинка:



Электродный процесс включает интеркаляцию ионов цинка с формированием  $\text{Zn}_x\text{MnO}_2$  фазы и возможным параллельным образованием сложных по составу осадков цинка в виде  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Формирование таких осадков в качестве побочного продукта связано с тем, что при протекании первичного процесса интеркаляции протона (катодный пик, обычно наблюдаемый около 1.4 В) происходит понижение pH раствора в приэлектродном пространстве, и наряду с интеркаляцией ионов цинка возможно образование малорастворимых химических соединений — смешанных гидросульфатов цинка, которые формируют осадки на поверхности электрода и в порах оксида. Надежные доказательства образования как цинк-интеркалированной фазы, так и осадков солей состава  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  получены в ряде работ *in situ* структурными методами [3–6, 24, 25].

Циклические вольтамперограммы (рис. 2) электродов на основе электроосажденного оксида марганца УБ/ $\text{MnO}_2$  после начального первого цикла стабилизируются через 2–3 цикла, наблюдаются сдвоенный плохоразрешенный пик окисления при потенциале около 1.65 В и два пика восстановления при потенциалах около 1.38 и 1.22 В. Положение пиков по шкале потенциалов согласуется с ранее полученными в литературе данными для других по структуре химически синтезированных оксидов марганца и цинк-мар-

ганцевой шпинели [19, 23]. Значения потенциалов пиков соответствуют окислению ионов марганца(III) в составе электрода с деинтеркаляцией ионов при потенциале около 1.6 В и восстановлению ионов марганца(IV) до марганца(III) с последовательно протекающими процессами электрохимической интеркаляции ионов водорода и цинка при потенциалах 1.38 и 1.22 В соответственно [24].

Значение тока в максимуме наиболее высокого катодного пика при 1.2 В (рис. 2) быстро снижается с ростом числа циклов, а ток в максимуме катодного пика при 1.4 В возрастает. Это свидетельствует об изменении кристаллической структуры первоначального свежесажденного  $\text{MnO}_2$  в течение первых нескольких циклов разряда–заряда, что называют процессом активации. Как было показано с помощью рентгенофазового анализа, действительно происходит трансформация исходной структуры  $\epsilon\text{-MnO}_2$  в цинк-содержащую структуру, которая была идентифицирована как  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Следует отметить, что похожая форма вольтамперограмм с двумя катодными пиками, соотношение токов в максимуме которых может изменяться в зависимости от экспериментальных условий, наблюдалась ранее для большинства полиморфных оксидов марганца разной структуры [7, 8, 20]. Таким образом, несмотря на заметное различие в кристаллической структуре оксидов марганца, потенциалы редокс-процессов, отвечающих перезарядке ионов марганца(VI/III), изменяются мало. Можно полагать, что

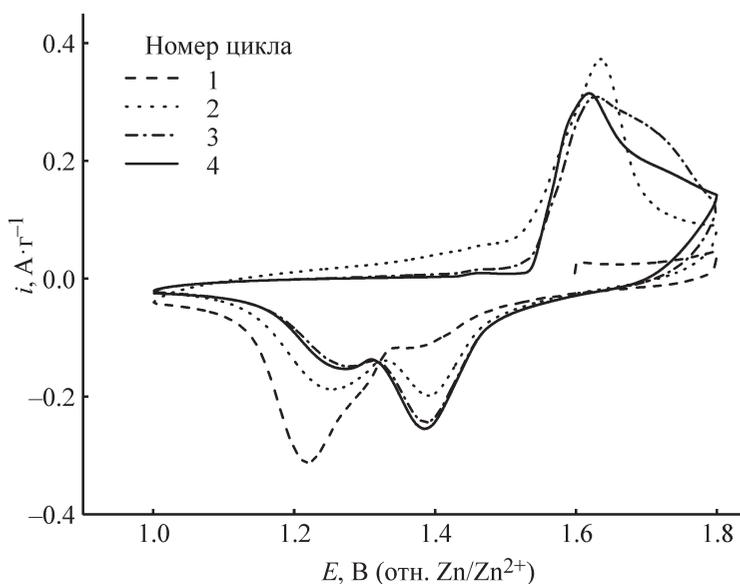


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электрода с оксидом марганца в смешанном электролите (2 М  $\text{ZnSO}_4$  + 0.1 М  $\text{MnSO}_4$ ).

Скорость развертки потенциала —  $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , величины токов нормированы на массу электроосажденного материала.

решающее влияние на потенциал редокс-процессов оказывает однотипное окружение узловых ионов марганца атомами кислорода в базовых структурных единицах (октаэдры  $\text{MnO}_6$ ), которые могут собираться в разнообразные кристаллические структуры цепного/туннельного/слоистого типа [5].

Различие в площади под первым (1.4 В) и вторым (1.2 В) катодными пиками при выбранной скорости развертки потенциала свидетельствует о разном вкладе процессов интеркаляции ионов цинка и водорода. Заметно меньшая высота пика, соответствующего процессу интеркаляции ионов цинка (1.2 В), по сравнению с пиком при интеркаляции ионов водорода (1.4 В) может быть связана с меньшим числом доступных для включения ионов цинка позиций в структуре оксида марганца. Уменьшение высоты пика, отвечающего интеркаляции цинка, можно также объяснить взаимодействием катионов цинка с анионами кислорода оксида марганца, что может приводить к необратимости процессов, связанных с иммобилизацией ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в структуре решетки.

Из количества электричества, затраченного на восстановление, были рассчитаны величины начальной удельной разрядной емкости полученных электродов, отнесенные к массе оксида марганца, которые составили  $110\text{--}120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{с}^{-1}$ . Эти величины заметно меньше теоретической величины  $308 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  для одно-электронного процесса перезарядки ионов  $\text{Mn(IV/III)}$  в оксиде марганца [25]. Одной из причин заниженной величины разрядной емкости может являться низкая проводимость электрохимически синтезированного оксида марганца.

При увеличении скорости развертки потенциала (рис. 3) наиболее заметно увеличение высоты катодного пика при 1.4 В, соответствующего процессу интеркаляции протонов. Это вполне ожидаемо, если принять во внимание, что коэффициенты диффузии протонов заметно выше, чем ионов цинка в твердой фазе оксида, из-за разницы в размерах и заряде. Зависимость токов для обеих пар пиков от скорости развертки потенциала  $v$  хорошо описывается уравнением прямой  $\lg I = a \lg v + b$  (врезка на рис. 3). Рассчитанная из линейных зависимостей токов для обеих пар пиков ( $I$ ) от скорости развертки потенциала ( $v$ ) величина тангенса угла наклона  $a$  составила 0.6, что близко к теоретическому значению 0.5, указывающему на преимущественно диффузионный контроль скорости процессов интеркаляции как протонов, так и ионов цинка.

Методом гальваностатического заряда–разряда изучены электрохимические свойства электродов УБ/ $\text{MnO}_2$ . Разрядные кривые (рис. 4) содержат два плато

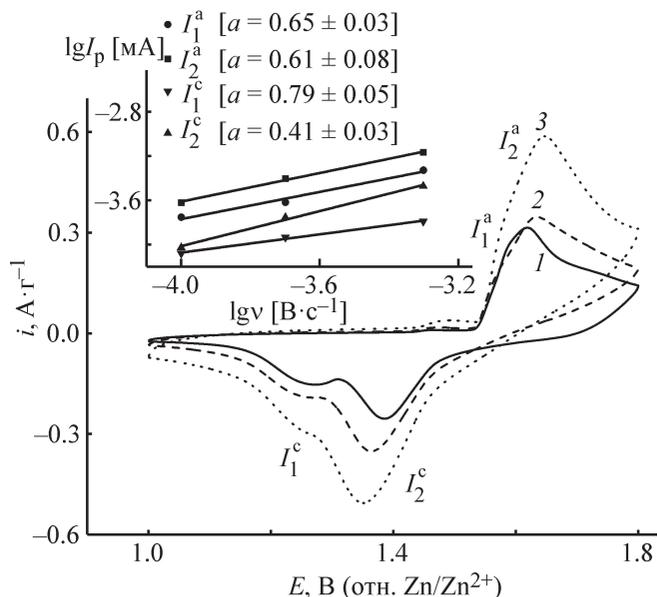


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы электрода с оксидом марганца в смешанном электролите ( $2 \text{ M ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$ ) при разных скоростях развертки потенциала ( $\text{mV}\cdot\text{с}^{-1}$ ): 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.5.

На рисунке приведен 3-й цикл каждой серии. На врезке — зависимости токов пиков от скорости развертки потенциалов и величины тангенса угла наклона  $a$ .

со средними значениями потенциала 1.42 и 1.27 В, что соответствует наличию двух пиков восстановления на циклических вольтамперограммах.

При плотности тока  $0.1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  начальная величина разрядной емкости составляла около  $114 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  и за первые 10 циклов снижалась до  $107 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Основное уменьшение разрядной емкости с ростом числа циклов происходило при потенциале около 1.2 В, т. е. за счет процесса интеркаляции ионов цинка, приводившего к частично необратимому встраиванию катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в кристаллическую решетку материала (рис. 4).

Кулоновская эффективность первого цикла (рис. 4) заряда–разряда составляет величину  $\sim 112\%$ , что свидетельствует о протекании побочных процессов. Как правило, для подобных материалов наблюдается пониженная кулоновская эффективность, которую обычно связывают с трудностью интеркаляции ионов цинка [18], побочными процессами коррозии и выделения водорода (свойственными цинковому аноду) [28] или необходимостью начальной активации материала [9]. Увеличенную кулоновскую эффективность начальных циклов можно отнести к процессу трансформации материала в новую активную цинксодержащую фазу  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , образование которой было показано методом рентгеновской дифракции

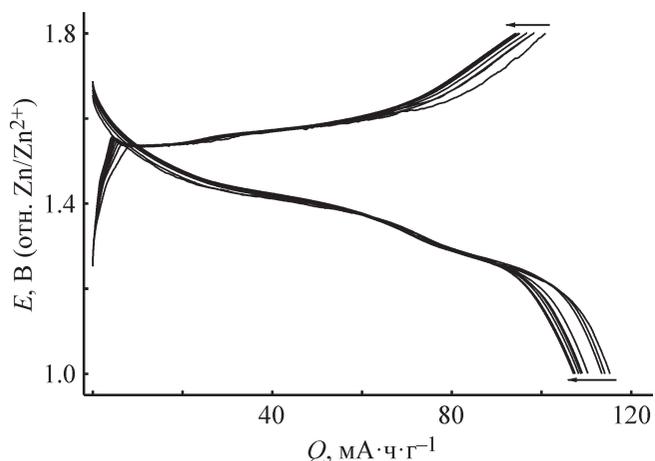


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые электрода с оксидом марганца в смешанном электролите (2 M ZnSO<sub>4</sub> + 0.1 M MnSO<sub>4</sub>) при плотности тока 0.1 A·г<sup>-1</sup> (приведены 10 первых циклов).

высокого разрешения и согласуется с ранее опубликованными данными [27]. С ростом плотности тока (от 0.2 A·г<sup>-1</sup> и выше) кулоновская эффективность приближается к 100%, что говорит об обратимости электрохимических процессов интеркаляции с участием цинксодержащей фазы и поверхностного слоя MnOOH [9, 18].

С ростом токов заряда-разряда от 0.1 до 2 A·г<sup>-1</sup> (рис. 5) происходит сокращение участков плато потенциала, что говорит о сокращении величины удельной емкости электродного материала. Наблюдаемое уменьшение удельной емкости материала связано с кинетическими причинами — низкой скоростью процессов интеркаляции ионов, приводящей к неполно-

му заряду и соответственно разряду при повышении плотности тока. Из кривых заряда-разряда видно, что наиболее сильное сокращение происходит с ростом тока для разрядного плато при потенциале около 1.2 В, что согласуется с вышеприведенными данными циклической вольтамперометрии. Это связано с более медленной инжекцией ионов цинка в структуру материала, что приводит к падению емкости при высоких токах. Так, при 2 A·г<sup>-1</sup> достигаемая емкость составляет лишь 8 mA·ч·г<sup>-1</sup>.

Изменение емкостных характеристик материала в течение 10 циклов заряда-разряда при различных плотностях тока показывает (рис. 6), что после возвращения к начальной плотности тока (0.1 A·г<sup>-1</sup>) емкость электрода практически восстанавливается, что подтверждает вывод о кинетической природе сокращения величин емкости при высоких скоростях заряда-разряда. Для электродов из этой серии были получены емкостные характеристики при длительном циклировании при плотности тока 0.1 A·г<sup>-1</sup> (рис. 7). Следует отметить немонотонный характер изменения удельной емкости в ходе длительного циклирования потенциала: уменьшение емкости на начальных циклах (до 20 циклов) с последующим ростом емкости при длительном циклировании до 180 циклов. Такое поведение электродов можно объяснить снижением доли активного участия цинксодержащей фазы в процессе перезарядки на начальном этапе циклирования. В дальнейшем, возможно, материал активируется из-за постепенной трансформации его структуры, обеспечивающей обратимую инжекцию ионов цинка и протонов. Дополнительно в ходе длительных процессов перезарядки на поверхности

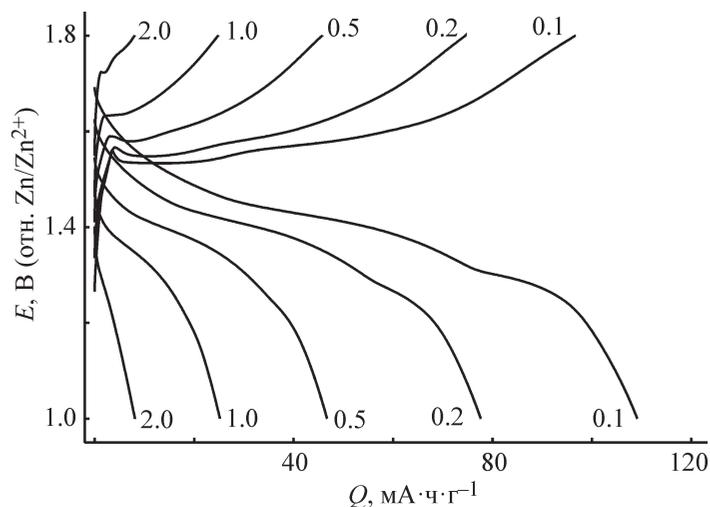


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые электрода с оксидом марганца в смешанном электролите (2 M ZnSO<sub>4</sub> + 0.1 M MnSO<sub>4</sub>) при различных плотностях тока.

Плотности тока (A·г<sup>-1</sup>) указаны на рисунке, значения емкостей нормированы на начальную массу электродного материала.

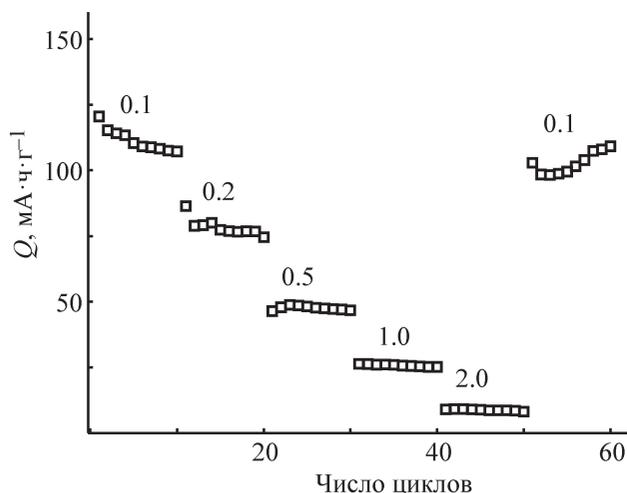


Рис. 6. Зависимость разрядной емкости электрода с оксидом марганца в смешанном электролите ( $2 \text{ M ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$ ) от плотности тока.

Плотности тока ( $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ ) указаны на рисунке.

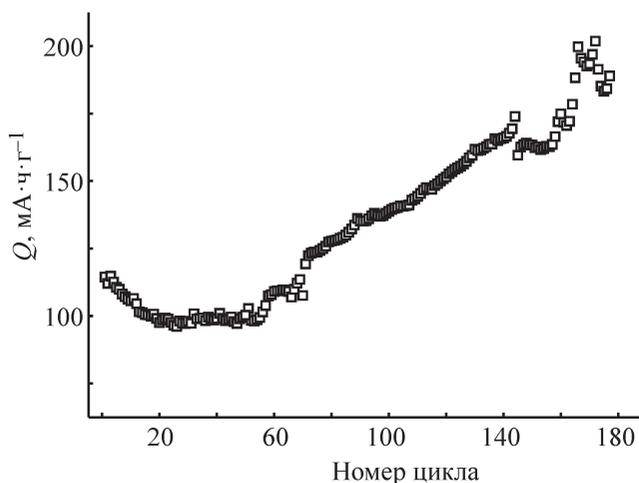


Рис. 7. Зависимость удельной разрядной емкости электрода с оксидом марганца в смешанном электролите ( $2 \text{ M ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$ ) от номера цикла при плотности тока  $0.1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ .

электрода происходит соосаждение оксида марганца из добавки к электролиту, содержащей  $0.1 \text{ M MnSO}_4$ .

На более поздних циклах заряда–разряда (после ~150-го цикла) изменение емкости становится менее регулярным, что может быть связано как с нарушением структуры материала, так и с возможными концентрационными изменениями электролита.

### Выводы

В потенциостатических условиях электрохимического синтеза возможно получение оксида марганца на поверхности подложек из углеродной бу-

маги. Согласно результатам исследования методом рентгеновской дифракции высокого разрешения, в результате синтеза образуются осадки с кристаллической структурой  $\epsilon\text{-MnO}_2$ , а структура продукта его конверсии при циклических зарядно-разрядных процессах в смешанном водном электролите  $2 \text{ M ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$  — цинксодержащая фаза  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

При плотности тока заряда–разряда  $0.1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$  достигаются достаточно высокие величины начальной удельной емкости электродов ( $100\text{--}110 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ), а рост данных значений при длительном зарядно-разрядном циклировании (до 180 циклов) позволяет рассматривать электродный материал как перспективный для дальнейшей разработки и применения в составе водных цинк-ионных аккумуляторов.

### Благодарности

Спектры рентгеновской дифракции высокого разрешения получены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Выражаем благодарность старшему научному сотруднику ресурсного центра к.х.н. И. В. Касаткину за участие в обсуждении результатов рентгенофазового анализа образцов.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, совместный проект РФФИ и ГФЕН, грант № 21-53-53012.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

А. И. Волков и В. В. Кондратьев разработали схему эксперимента; А. И. Волков и А. О. Ефремова подготовили электродные материалы и провели электрохимические измерения; Е. Г. Толстопятова участвовала в написании текста статьи.

### Информация об авторах

Волков Алексей Игоревич,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8113-2595>  
Ефремова Александра Олеговна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2217-0062>

Толстомятова Елена Геннадьевна, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8098-776X>

Кондратьев Вениамин Владимирович, д.х.н.,  
проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9640-3765>

### Список литературы

- [1] Larcher D., Tarascon J.-M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage // *Nature Chem.* 2014. V. 7. P. 19–29. <https://doi.org/10.1038/nchem.2085>
- [2] Huang J., Guo Z., Ma Y., Bin D., Wang Y., Xia Y. Recent progress of rechargeable batteries using mild aqueous electrolytes // *Small Methods.* 2019. V. 3. ID 1800272. <https://doi.org/10.1002/smt.201800272>
- [3] Zeng X., Hao J., Wang Z., Mao J., Guo Z. Recent progress and perspectives on aqueous Zn-based rechargeable batteries with mild aqueous electrolytes // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 20. P. 410–437. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.022>
- [4] Song M., Tan H., Chao D., Fan H. J. Recent advances in Zn-ion batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. ID 1802564. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802564>
- [5] Tang B., Shan L., Liang S., Zhou J. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 3288–3304. <https://doi.org/10.1039/c9ee02526j>
- [6] Blanc L. E., Kundu D., Nazar L. F. Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries // *Joule.* 2020. V. 4. P. 771–799. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.03.002>
- [7] Hao J., Mou J., Zhang J., Dong L., Liu W., Xu C., Kang F. Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 259. P. 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.166>
- [8] Alfaruqi M. H., Islam S., Putro D. Y., Mathew V., Kim S., Jo J., Kim S., Sun Y. K., Kim K., Kim J. Structural transformation and electrochemical study of layered MnO<sub>2</sub> in rechargeable aqueous zinc-ion battery // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 276. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.139>
- [9] Liu Y., Chi X., Han Q., Du Y., Huang J., Liu Y., Yang J.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanofibers/carbon nanotubes hierarchically assembled microspheres: Approaching practical applications of high-performance aqueous Zn-ion batteries // *J. Power Sources.* 2019. V. 443. ID 227244. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227244>
- [10] Guo X., Zhou J., Bai C., Li X., Fang G., Liang S. Zn/MnO<sub>2</sub> battery chemistry with dissolution-deposition mechanism // *Mater. Today Energy.* 2020. V. 16. ID 100396. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100396>
- [11] Knight J. C., Therese S., Manthiram A. Chemical extraction of Zn from ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based spinels // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 21077–21082. <https://doi.org/10.1039/C5TA06482A>
- [12] Zhang N., Cheng F., Liu Y., Zhao Q., Lei K., Chen C., Liu X., Chen J. Cation-deficient spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode in Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 12894–12901. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05958>
- [13] Zhang H., Wang J., Liu Q., He W., Lai Z., Zhang X., Yu M., Tong Y., Lu X. Extracting oxygen anions from ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Robust cathode for flexible all-solid-state Zn-ion batteries // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 21. P. 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.019>
- [14] Liu H., Wang J. G., You Z., Wei C., Kang F., Wei B. Rechargeable aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and future perspectives // *Mater. Today.* 2021. V. 42. P. 73–98. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.08.021>
- [15] Kim S. J., Wu D., Sadique N., Quilty C. D., Wu L., Marschilok A. C., Takeuchi K. J., Takeuchi E. S., Zhu Y. Unraveling the dissolution-mediated reaction mechanism of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> cathodes for aqueous Zn-ion batteries // *Small.* 2020. V. 16. ID 2005406. <https://doi.org/10.1002/smll.202005406>
- [16] Soundharrajan V., Sambandam B., Kim S., Islam S., Jo J., Kim S., Mathew V., Sun Y. kook, Kim J. The dominant role of Mn<sup>2+</sup> additive on the electrochemical reaction in ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode for aqueous zinc-ion batteries // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 28. P. 407–417. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.021>
- [17] Guo S., Qin L., Zhang T., Zhou M., Zhou J., Fang G., Liang S. Fundamentals and perspectives of electrolyte additives for aqueous zinc-ion batteries // *Energy Storage Mater.* 2021. V. 34. P. 545–562. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.10.019>
- [18] Islam S., Alfaruqi M. H., Putro D. Y., Park S., Kim S., Lee S., Ahmed M. S., Mathew V., Sun Y. K., Hwang J. Y., Kim J. In situ oriented Mn deficient ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@C nanoarchitecture for durable rechargeable aqueous zinc-ion batteries // *Adv. Sci.* 2021. V. 8. ID 2002636. <https://doi.org/10.1002/advs.202002636>
- [19] Yao Z., Cai D., Cui Z., Wang Q., Zhan H. Strongly coupled zinc manganate nanodots and graphene composite as an advanced cathode material for aqueous zinc ion batteries // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 11237–11245. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.148>
- [20] Cai Y., Chua R., Huang S., Ren H., Srinivasan M. Amorphous manganese dioxide with the enhanced pseudocapacitive performance for aqueous rechargeable zinc-ion battery // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 396. ID 125221. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125221>

- [21] Lee B., Yoon C. S., Lee H. R., Chung K. Y., Cho B. W., Oh S. H. Electrochemically-induced reversible transition from the tunneled to layered polymorphs of manganese dioxide // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. ID 6066. <https://doi.org/10.1038/srep06066>
- [22] Zhang T., Tang Y., Guo S., Cao X., Pan A., Fang G., Zhou J., Liang S. Fundamentals and perspectives in developing zinc-ion battery electrolytes: A comprehensive review // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. P. 4625–4665. <https://doi.org/10.1039/d0ee02620d>
- [23] Poyraz A. S., Laughlin J., Zec Z. Improving the cycle life of cryptomelane type manganese dioxides in aqueous rechargeable zinc ion batteries: The effect of electrolyte concentration // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 305. P. 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.093>
- [24] Gao X., Wu H., Li W., Tian Y., Zhang Y., Wu H., Yang L., Zou G., Hou H., Ji X. H<sup>+</sup>-insertion boosted  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> for an aqueous Zn-ion battery // *Small.* 2020. V. 16. ID 1905842. <https://doi.org/10.1002/sml.201905842>
- [25] Zhang X., Wang L., Fu H. Recent advances in rechargeable Zn-based batteries // *J. Power Sources.* 2021. V. 493. ID 229677. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229677>
- [26] Wang L., Cao X., Xu L., Chen J., Zheng J. Transformed akhtenskite MnO<sub>2</sub> from Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as cathode for a rechargeable aqueous zinc ion battery // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 16055–16063. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02502>
- [27] Li Y., Wang S., Salvador J. R., Wu J., Liu B., Yang W., Yang J., Zhang W., Liu J., Yang J. Reaction Mechanisms for long-life rechargeable Zn/MnO<sub>2</sub> batteries // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. P. 2036–2047. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05093>
- [28] Borchers N., Clark S., Horstmann B., Jayasayee K., Juel M., Stevens P. Innovative zinc-based batteries // *J. Power Sources.* 2021. V. 484. ID 229309. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229309>
-

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА, МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОНАНОФИЛЬТРАЦИИ

© С. И. Лазарев<sup>1</sup>, И. В. Хорохорина<sup>1,\*</sup>, К. В. Шестаков<sup>2</sup>, Д. С. Лазарев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тамбовский государственный технический университет,  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106

<sup>2</sup> Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина,  
392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, д. 33

\* E-mail: kotelnikovirina@yandex.ru

Поступила в Редакцию 17 мая 2021 г.

После доработки 31 августа 2021 г.

Принята к публикации 14 сентября 2021 г.

*Работа посвящена извлечению цинка, меди, никеля и кобальта из сточных вод гальванических производств методом электронанофильтрации. Объектами исследования являлись нанофильтрационные мембраны отечественного производства ОПМН-К, ОПМН-П (ОАО «Владитор») и многокомпонентные технологические растворы и сточные воды гальванических линий, содержащие ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Получены зависимости коэффициентов задержания катионов металлов и удельного выходного потока от приложенного давления. Определена оптимальная плотность тока для проведения процесса электронанофильтрационного разделения сточных вод гальванических производств. Установлено, что с ростом трансмембранного давления как основной движущей силы процесса коэффициент задержания увеличивается, а при значениях, превышающих паспортные значения рабочего давления на 25%, коэффициент задержания начинает снижаться для обоих типов мембран. Рассчитаны числа переноса для исследуемых мембран по задерживаемым катионам. Отмечено, что задерживающая способность мембраны ОПМН-П выше, чем у мембраны ОПМН-К. Удельный выходной поток с ростом трансмембранного давления увеличивается за счет увеличения движущей силы процесса вследствие повышения скорости.*

Ключевые слова: электронанофильтрация; коэффициент задержания; удельный выходной поток; числа переноса; металлы

DOI: 10.31857/S0044461821080120

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения водных ресурсов, поскольку в гальванических сточных водах содержатся примеси тяжелых металлов, неорганических кислот, щелочей и других высокотоксичных соединений. Использование мембранных процессов разделения в сочетании с традиционными методами очистки сточных вод позволяет снизить концентрацию тяжелых металлов до безопасного уровня и получить экономический эффект для предприятия за счет повторного использования в технологическом цикле водных ресурсов и концентрата металлов. Для очистки сточных вод гальванической промышленности широкое применение нашли нанофильтрацион-

ные мембраны [1-4], механизм разделения в которых основан на стерическом (просеивание) и электрическом (эффект Доннана) эффектах. Преимущество нанофильтрационной мембраны перед другими типами мембран помимо наличия небольших полупроницаемых пор заключается в поверхностном заряде мембраны, что позволяет заряженным растворенным веществам, которые меньше пор мембраны, отталкиваться от стенок пор вместе с более крупными нейтральными растворенными веществами и солями.

Цель работы — исследование извлечения металлов цинка, меди, никеля и кобальта из сточных вод гальванических производств методом электронанофильтрации.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны отработанные технологические растворы гальванических линий предприятий г. Тамбова (табл. 1), содержащие ионы тяжелых металлов и нанофильтрационные мембраны ОПМН-К и ОПМН-П (ОАО «Владипор»). Данные мембраны являются низконапорными, высокопроизводительными и серийно выпускаются для промышленных нужд. Минимальная производительность по пермеату в нормальных условиях составляет не менее  $2.78 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Коэффициент задерживания по 0.15%-ному раствору NaCl 0.25 и 0.55, вещество активного слоя — поливиниловый спирт и пиперазин у мембран ОПМН-К и ОПМН-П соответственно.

Определение транспортных характеристик полупроницаемых мембран в процессе электронанофильтрационного разделения растворов и вольт-амперных характеристик системы аппарат–мембрана–раствор проводили на лабораторной установке, главным элементом которой является мембранная разделительная ячейка. Методика проведения эксперимента подробно описана в работе [5].

Значение коэффициента задержания мембран рассчитывали по формуле

$$R = 1 - \frac{c_{\text{пер}}}{c_{\text{исх}}}, \quad (1)$$

где  $c_{\text{пер}}$  — концентрация растворенного вещества в пермеате ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ),  $c_{\text{исх}}$  — концентрация растворенного вещества в исходном растворе ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ).

Удельный выходной поток рассчитывался по формуле

$$J = \frac{V}{F_M \tau}, \quad (2)$$

где  $V$  — объем пермеата ( $\text{м}^3$ ),  $F_M$  — рабочая площадь мембран ( $\text{м}^2$ ),  $\tau$  — время проведения опыта (с).

Были определены концентрации ионов до и после процесса очистки в исследуемых растворах и рассчитаны числа переноса  $n_+$  мембран ОПМН-П и ОПМН-К по формуле\*

$$n_+ = \frac{E}{2 \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2 c_2}}, \quad (3)$$

где  $E$  — измеряемая электродвижущая сила;  $\gamma_1, \gamma_2, c_1, c_2$  — значения соответственно коэффициентов активности и концентраций электролита по обеим сторонам мембраны;  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — число Фарадея;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Коэффициент активности рассчитывался по формуле

$$\gamma = \frac{-0.5z^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (4)$$

где  $z$  — заряд ионов в растворе,  $I$  — ионная сила раствора.

Оценка эколого-экономической эффективности от внедрения электробаромембранного модуля в технологическую линию очистки сточных вод гальванических производств выполняли по методике [6]. Экологический эффект от внедрения проекта рассчитывали как

\* Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козмина и др. М.; Л.: Химия, 1964. С. 211.

**Таблица 1**  
Характеристики исследуемых растворов

Сточные воды	Исходный состав	Исследуемый параметр	Содержание в сточных водах, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$	Содержание после предварительной очистки, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$
Завод ОАО «Тамбовполимермаш»	CuSO <sub>4</sub>	Cu <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup>	1030	30
	ZnSO <sub>4</sub> K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> Cl		460	24
Завод ОАО ТАГАТ им. С. И. Лившица	NiSO <sub>4</sub>	Ni <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup>	140	8
	CoSO <sub>4</sub>		120	6
	NaCl			
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>			

$$\Delta\Pi = \Pi_{\text{отх}}^{\text{баз}} - \Pi_{\text{отх}}, \quad (5)$$

где  $\Pi_{\text{отх}}^{\text{баз}}$  — плата за выбросы при существующей технологии очистки (руб.),  $\Pi_{\text{отх}}$  — плата за выбросы при внедрении мембранной технологии (руб.).

Экономический эффект вычисляли из расчета снижения эксплуатационных затрат на 1 т сточных вод. Оценку проводили относительно средней месячной нормы сточных вод химического предприятия в 6200 т.

### Обсуждение результатов

На вольт-амперной кривой (рис. 1), полученной в системе аппарат–мембрана–раствор, выделяются четыре участка. Первый линейный омический участок можно охарактеризовать как сопротивление мембраны. Второй – диапазон потенциалов, в котором наблюдается участок «плато» предельного тока и значение плотности тока практически не изменяется при увеличении прикладываемого напряжения. Это может свидетельствовать о том, что концентрация ионов металла на межфазной границе значительно меньше, чем в ядре потока. Третий — диапазон потенциалов, соответствующий сверхпредельному току, связанный в электромембранных системах с развитием концентрационной поляризации и генерацией ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , которые также вносят вклад в перенос тока. Четвертый — диапазон потенциалов, при которых происходит деградация активного слоя мембраны. Оптимальной была выбрана плотность тока  $i = 21\text{--}36 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$ , соответствующая диапазону значений выше участка «плато». При такой плотности тока ионы активно мигрируют к границе мембрана–раствор, но концентрация на мембране еще не

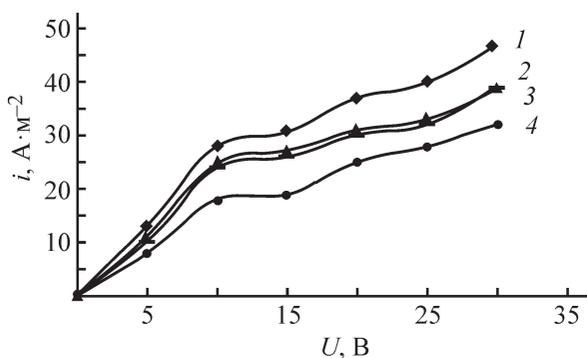


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики системы аппарат–мембрана–раствор, оснащенной мембранами ОПМН-П (1 — раствор  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ , 2 — раствор  $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ ), ОПМН-К (3 — раствор  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ , 4 — раствор  $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ ).

достигает критического значения, когда образуется пограничный слой, в котором концентрация растворенного вещества больше, чем в исходном растворе.

Коэффициент задержания для всех исследуемых растворов и мембран (рис. 2, а, б) сначала возрастает, так как с повышением трансмембранного давления увеличивается давление раствора на активный слой мембраны, которая в результате деформации уплотняется. Затем коэффициент задержания снижается, что связано с постепенным возрастанием количества катионов металла у поверхности активного слоя мембраны и, как следствие, ростом концентрационной поляризации и проскакиванием ионов вместе с растворителем за счет приложенного трансмембранного давления. Также следует отметить, что коэффициент задержания для прианодных мембран выше, чем для прикатодных, так как задерживаемая группа ионов имеет положительный заряд (рис. 3).

Во всех исследованных системах с ростом трансмембранного давления увеличивается удельный выходной поток (рис. 2, а, б), так как давление является основной движущей силой процесса разделения. Также следует отметить, что в процессе электронанофильтрационного разделения исследуемого раствора, являющегося проводником второго рода, наблюдалось повышение температуры раствора за счет наложения электрического поля, следовательно, происходит не только массоперенос, но и теплоперенос через прикатодные и прианодные мембраны. Различия в численных значениях удельного выходного потока для нанофильтрационных мембран ОПМН-П и ОПМН-К связаны с их пористой структурой и наличием различных аморфных и кристаллических областей (табл. 1).

С ростом концентрации ионов значения чисел переноса снижаются (табл. 2), так как снижается подвижность ионов в растворе. Следует отметить, что числа переноса для мембраны ОПМН-П ниже, чем для мембраны ОПМН-К. Это хорошо коррелирует с полученными экспериментальными данными коэффициента задержания, согласно которым задерживающая способность мембраны ОПМН-П выше аналогичного параметра мембраны ОПМН-К.

На основе проведенных экспериментальных исследований предложена технологическая схема (рис. 4), которая может быть реализована для очистки общего стока гальванического производства от солей тяжелых металлов. Принцип обезвреживания таких стоков заключается в осаждении ионов тяжелых металлов в виде гидроксидов и улавливании остаточных концентраций на электромембранных модулях. Предложенная технологическая схема позволит реа-

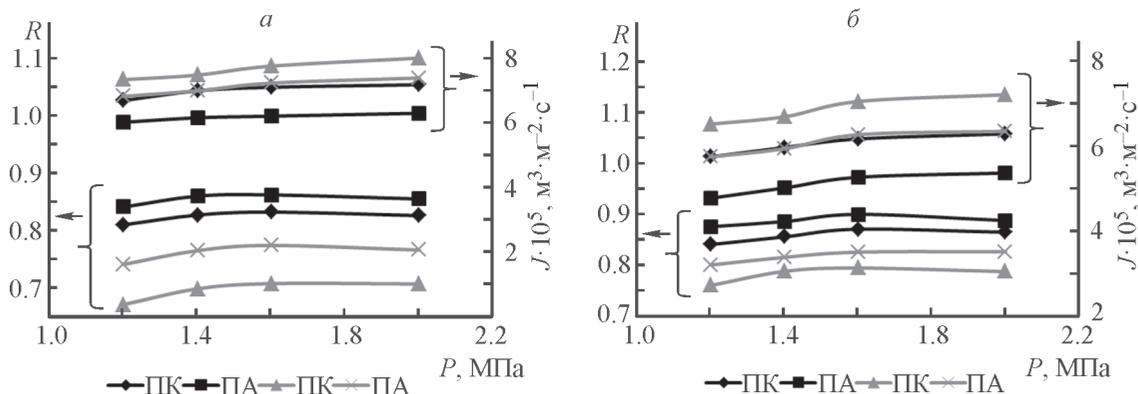


Рис. 2. Зависимость коэффициента задержания и удельного выходного потока от трансмембранного давления для технологического раствора, содержащего катионы: а)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (черный — ОПМН-П при плотности тока  $i = 36 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ , серый — ОПМН-К при  $i = 28 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ ); б)  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (черный — ОПМН-П при  $i = 28 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ , серый — ОПМН-К при  $i = 21 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ ).

ПК — прикатодные, ПА — прианодные мембраны.

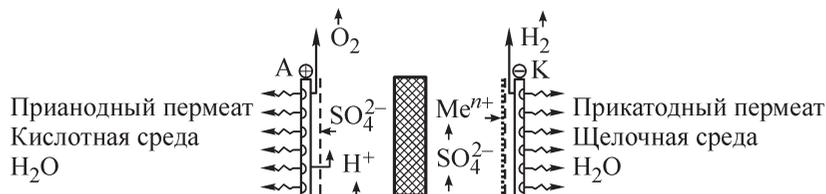


Рис. 3. Схема транспортной миграции катионов и анионов исследуемых компонентов через прикатодные и прианодные мембраны.

лизовать на предприятиях систему оборотного водоснабжения и возвращать в технологический цикл до 80% очищенной воды.

Процесс очистки осуществляется следующим образом (рис. 4). Кислотно-щелочные сточные воды, содержащие катионы металлов, из цеха гальванического производства поступают в накопитель сточной воды. Затем они, пройдя через фильтр грубой очистки, задерживающий частицы размером 1 мкм и выше, поступают в реактор, состоящий из двух камер, где в зависимости от рН сточных вод они подаются в первую (I) или вторую камеру (II) с кислыми или щелочными растворами соответственно. Из емкостей растворов нейтрализации и обработки 2 и 3

камеры реактора дозируются рабочие растворы реагентов. Перемешивание в реакторе 4 осуществляется за счет барботера. Далее высоконапорным насосом разделяемый раствор направляется на тонкослойный фильтр 5, где происходит отделение твердой фазы, образовавшейся в результате химической реакции нейтрализации в виде шлама. Шлам поступает в емкость для сбора шлама 6, откуда выводится для заключительной переработки. Осветленные воды поступают в накопитель 7, а оттуда высоконапорным насосом подаются на каскад баромембранных модулей 8, где происходит разделение раствора на обедненный растворенными веществами пермеат и концентрированный ретентат. Пермеат направляется

Таблица 2

Числа переноса катионов металлов через нанофильтрационные мембраны

Тип мембраны	$c_{\text{исх}}$ , моль · л <sup>-1</sup>	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
ОПМН-П	$10^{-2}$	0.27	0.19	0.31	0.22
	$10^{-1}$	0.17	0.14	0.21	0.15
ОПМН-К	$10^{-2}$	0.31	0.24	0.34	0.27
	$10^{-1}$	0.18	0.17	0.16	0.14

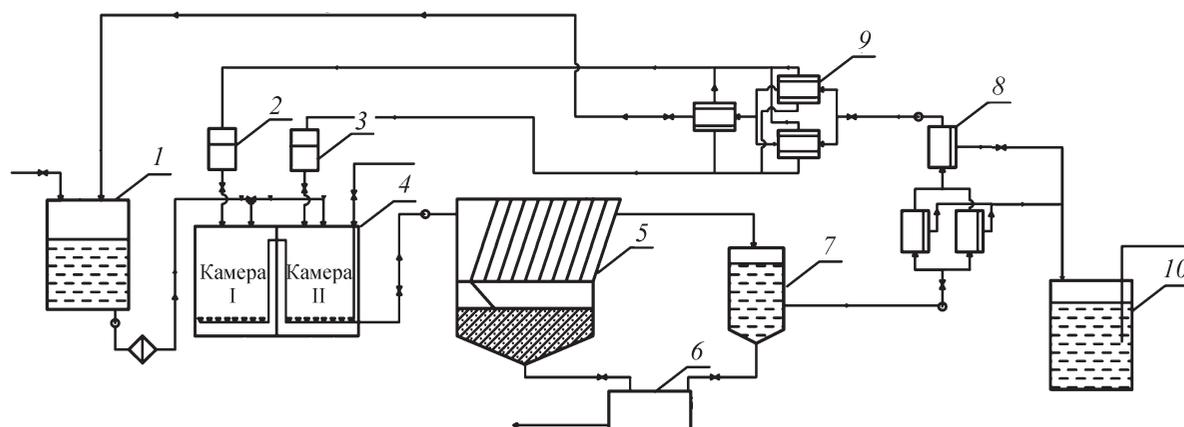


Рис. 4. Технологическая схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с оборотным водоснабжением. 1 — накопитель сточных вод; 2, 3 — емкости растворов-нейтрализаторов; 4 — реактор с барботирующим устройством; 5 — тонкослойный осадитель; 6 — емкость для сбора шлама; 7 — накопитель осветленных вод; 8 — каскад баромембранных модулей; 9 — каскад электронанофильтрационных модулей; 10 — накопитель фильтрата.

в накопитель 10 и далее используется для технологических нужд. Регентат насосом высокого давления подается на каскад электронанофильтрационных аппаратов, где происходит финишная очистка воды от остаточного содержания тяжелых металлов. При наложении разности электрических потенциалов на электробаромембранный каскад аппаратов 9 при действии градиента трансмембранного давления на мембране происходит интенсивное выделение растворителя через пористые перегородки при включенном источнике питания постоянного тока. Следует отметить, что среда прикатодного пермеата щелочная, а прианодного — кислотная, поэтому эти растворы можно использовать в качестве нейтрализаторов при обработке разделяемых растворов.

Очищенная вода соответствует как нормам ПДК по сбросу в городскую канализацию,\* так и требованиям при организации оборотного водоснабжения.\*\* Шлам из емкости 6 можно использовать при производстве огнеупорных кирпичей для гальванических ванн или в строительном производстве при изготовлении дорожных плиток и плит перекрытия.

Проведенная оценка эколого-экономической эффективности позволила определить результат внедрения предлагаемой технологической схемы по сравнению с традиционными схемами очистки. Ожидаемые экономический и экологический эффек-

ты составят 173 600 и 7200 руб. в ценах 2021 г. соответственно.

## Выводы

Оптимальная плотность тока для проведения процесса электронанофильтрационного разделения водных растворов гальванических производств, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , составила  $21\text{--}36 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ . При такой плотности тока ионы активно мигрируют к границе мембрана–раствор, но концентрация на мембране еще не достигает критического значения, при котором образуется концентрационный слой.

Коэффициент задержания по извлекаемому веществу увеличивается с ростом приложенного давления за счет уплотнения активного слоя мембраны и снижается при повышении давления на 25% от паспортного значения. Удельный выходной поток через исследуемые мембраны увеличивается для обоих типов нанофильтрационных мембран с ростом трансмембранного давления.

Предложенная технологическая схема для обезвреживания общего стока гальванического производства от солей тяжелых металлов, основанная на электронанофильтрационном методе очистки растворов, позволит реализовать на предприятиях систему оборотного водоснабжения и возвращать в технологический цикл до 80% очищенной воды.

## Конфликт интересов

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

\* СанПиН 1.2.3685–21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.

\*\* ГОСТ 9.314–90. Вода для гальванического производства и схемы промывок.

### Информация о вкладе авторов

С. И. Лазарев, И. В. Хорохорина определили цель исследования, определили объекты исследования и подобрали методики проведения экспериментов; К. В. Шестаков провел экспериментальное исследование и расчет чисел переноса катионов металлов через проницаемые мембраны для исследуемых растворов; И. В. Хорохорина провела исследования системы аппарат–мембрана–раствор; С. И. Лазарев провел сбор литературных данных; Д. С. Лазарев провел экспериментальное исследование кинетических параметров нанофильтрационного процесса разделения растворов, рассчитал численные значения кинетических коэффициентов; С. И. Лазарев, И. В. Хорохорина проанализировали и обобщили полученные данные по всем параметрам мембранного процесса; И. В. Хорохорина разработала технологическую схему с применением мембранного модуля; С. И. Лазарев, И. В. Хорохорина оценили эколого-экономическую эффективность разработанной технологической схемы.

### Информация об авторах

Лазарев Сергей Иванович, д.т.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0746-5161>  
Хорохорина Ирина Владимировна, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8722-3685>  
Шестаков Константин Валерьевич, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3429-1139>  
Лазарев Дмитрий Сергеевич,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5523-8786>

### Список литературы

- [1] Сарapulova В. В., Пасечная Е. Л., Титорова В. Д., Письменская Н. Д., Апель П. Ю., Никоненко В. В. Электрохимические свойства ультрафильтрационных и нанофильтрационных мембран в растворах хлоридов натрия и кальция // Мембраны и мембран. технологии. 2020. Т. 10. № 5. С. 350–370. <https://doi.org/10.1134/S2218117220050065> [Sarapulova V. V., Pasechnaya E. L., Titorova V. D., Pismenskaya N. D., Apel P. Yu., Nikonenko V. V. Electrochemical properties of ultrafiltration and nanofiltration membranes in solutions of sodium and calcium chloride // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. N 5. P. 332–350. <https://doi.org/10.1134/S2517751620050066>].
- [2] Чугаев И. Г. Методы ультра- и нанофильтрации для очистки хромсодержащих сточных вод гальванических производств // Ползуновский вестн. 2021. № 1. С. 125–130. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.017>
- [3] Wei X., Kong X., Wang S., Xiang H., Wang J., Chen J. Removal of heavy metals from electroplating wastewater by thin-film composite nanofiltration hollow-fiber membranes // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. N 49. P. 17583–17590. <https://doi.org/10.1021/ie402387u>
- [4] Gherasim C.-V., Hancková K., Palarčík J., Mikulášek P. Investigation of cobalt(II) retention from aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane // J. Membr. Sci. 2015. V. 490. P. 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.051>
- [5] Хорохорина И. В., Лазарев С. И., Головин Ю. М., Ковалев С. В., Кузнецов М. А. Исследование кинетических и структурных характеристик слабоионизированных ультрафильтрационных мембран при разделении растворов, содержащих поверхностно-активные вещества // Вестн. Технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 4. С. 95–98.
- [6] Хорохорина И. В., Лазарев С. И., Михайлин М. И. Расчет эколого-экономической эффективности применения электробаромембранного метода разделения технологических растворов металлообрабатывающих производств // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы XII Междунар. науч.-инновац. молодеж. конф. Тамбов, 2020. С. 138–140.

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НАНОСЕКУНДНОГО ПУЧКА РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ НА СИНТАКТНУЮ ПЕНУ С ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВОЙ ИЗ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

© Д. Н. Садовничий<sup>1</sup>, Ю. М. Милехин<sup>1</sup>, Ю. Г. Калинин<sup>2,3</sup>, Е. Д. Казаков<sup>2,3</sup>,  
К. Ю. Шереметьев<sup>1</sup>, М. Б. Марков<sup>3</sup>, Н. В. Перцев<sup>1</sup>, Д. И. Крутиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный центр двойных технологий «Союз»,  
140090, Московская обл., г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д. 42

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

<sup>3</sup> Федеральный исследовательский центр «Институт прикладной математики  
им. М. В. Келдыша РАН»,  
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 4  
E-mail: [soyuz@fcdt.ru](mailto:soyuz@fcdt.ru)

Поступила в Редакцию 3 февраля 2021 г.

После доработки 12 августа 2021 г.

Принята к публикации 8 сентября 2021 г.

*С использованием методов электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и электронно-оптической хронографии с наносекундным временным разрешением исследованы закономерности воздействия пучка релятивистских электронов ускорителя «Кальмар» на синтактную пену, образованную стеклянными микросферами, распределенными в эластичной полимерной матрице из отвержденного бутадиен-нитрильного каучука, усиленной волокнами хризотил-асбеста. Установлено, что при воздействии импульсного (~100 нс) электронного пучка мощностью 6.2–7.55 ГВт и энергией электронов до 310 кэВ на поверхности синтакта образуется кратер с характерными оплавленными вкраплениями, а начальная скорость разлета газоплазменных образований достигает  $19 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$ . Продукты абляции содержат кластеры из фрагментов стеклосфер, коротких волокон хризотил-асбеста и полимерного связующего. Показано, что в результате действия высоких температур и давлений от воздействия пучка релятивистских электронов происходит разрушение стеклосфер, а также изменение фазового состава синтакта.*

Ключевые слова: синтактная пена; стеклосферы; пучок релятивистских электронов; фазовые переходы; пиролиз; радиационная стойкость

DOI: 10.31857/S0044461821080132

Синтактные пены (сферопластики) благодаря низким значениям плотности, диэлектрической проницаемости и теплопроводности находят широкое применение в технике [1–3]. Недавно проведенные эксперименты показали, что воздействие пучка

релятивистских электронов ускорителя «Кальмар» (Институт атомной энергии им. Курчатова) [4] или ударной волны от заряда взрывчатого вещества [5] на синтактные пены с полимерной основой из блок-сополимера полифенилсилесквioxсана с по-

лидиметилсилоксаном может сопровождаться не только разрушением микросфер и уносом облучаемой поверхности образца, но и формированием на поверхности разрушенных микросфер нитевидных структур (вискеров) диаметром от 500 до 30 нм. Квазистатические и ударные нагрузки с длительностью фазы сжатия  $\sim 1$  мс вызывают разрушения микросфер в синтактной пене, но не приводят к образованию нитевидных структур [6].

Пиролиз полифенилсилесквиоксановых каучуков сопровождается образованием термостойких оксидов, карбидов, оксикарбидов кремния [7, 8], которые способны конденсироваться на стенках разрушенных ударной волной микросфер. Очевидно, что химическая природа применяемого каучука во многом определяет особенности изменения механических и реологических свойств синтактной пены при повышении температуры и величины поглощенной дозы, а также ее теплозащитные свойства.

В свете сказанного представляет интерес изучение воздействия пучка релятивистских электронов ускорителя «Кальмар» на синтактные пены на основе стеклянных микросфер и полимерного связующего из каучука, не содержащего конденсированных продуктов пиролиза. Бутадиен-нитрильные каучуки склонны к термовулканизации за счет образования системы сопряженных связей, что затрудняет их текучесть при поглощении энергии релятивистских электронов; кроме того, при их пиролизе практически не образуются конденсированные продукты [9, 10]. Проведение экспериментов с синтактной пеной на основе бутадиен-нитрильного эластомера позволит проверить гипотезу о решающей роли состава продуктов пиролиза полимерного связующего при коллапсе микросферы как необходимой стадии для образования нитевидных структур.

Цель работы — изучение кинетики уноса и изменения фазового состава синтактной пены на основе бутадиен-нитрильного каучука, стеклянных микросфер и хризотил-асбестовых волокон, вызванных однократным воздействием пучком релятивистских электронов мощностью до 7.5 ГВт.

### Экспериментальная часть

В экспериментах использовали образцы синтактной пены с полимерной основой из отвержденно-го низкомолекулярного бутадиен-нитрильного каучука СКН-10КТР (ФГУП «НИИСК»), усиленной термостойким хризотил-асбестовым волокном (АО «Оренбургские минералы») (8 мас%); стеклянные микросферы МС-А9 (ООО «ЕЗИМ») имели диаметр 30–

130 мкм. В качестве системы отверждения использовали эпоксидную смолу ЭД-20 (НПК «Синтек») и хиноловый эфир ЭХ-1 (х.ч., ООО «Ангара-реактив»). Толщина стеклянной стенки микросфер 2–2.5 мкм. Массовая доля стеклосфер составляла 23%. Плотность синтактной пены —  $830 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ .

Образцы синтактной пены изготавливали по традиционной для многих резиновых смесей безвальцовой (в данном случае заливочной) технологии [11]. Для исключения воздушной пористости неотвержденную массу в пресс-форме вакуумировали. Отверждение проводили в условиях постоянного объема при температуре в пресс-форме 373 К в течение 7 ч и 433 К в течение 6 ч. Качество изготовленных образцов контролировали методами растровой электронной микроскопии.

Образцы синтактной пены размером  $35 \times 35$  мм и толщиной ( $h$ ) 6.5 мм облучали в вакуумируемой камере-ускорителе «Кальмар» одиночным воздействием пучка релятивистских электронов. Температура облучения комнатная. Образцы устанавливали на подложке из органического стекла (толщиной 4 мм), закрепленной в аноде из стали 12Х18Н10Т. Анод имел боковую щель для наблюдения кинетики абляции. Пучок релятивистских электронов длительностью на полувысоте около 100 нс формировался в диоде ускорителя (остаточное давление не хуже  $10^{-2}$  Па); использовались катоды из латуни ЛС59-1. Зазор между катодом и поверхностью мишени составлял 8–10 мм [12]. Особенности проведения экспериментов на ускорителе «Кальмар» и техника измерений параметров пучка подробно изложены в работе [13].

Радиальное распределение энерговклада от пучка релятивистских электронов по площади мишени определялось по рентгеновским фотографиям, полученным с помощью рентгеновской камеры обскуры, расположенной за образцом. Типичная форма распределения энерговклада в экспериментах близка к гауссовой с плоским участком вблизи оси пучка (рис. 1, вставка б, кривая 3).

Распространение катодной и анодной плазмы вдоль оси диода ускорителя «Кальмар» исследовали методом теневого лазерного зондирования на длине волны 540 нм. Регистрация теневых изображений проводилась методом электронно-оптической хронографии с помощью камеры СФЭР-6 (ФГУП «НИИ Импульсной техники»). Применение такой диагностики позволило регистрировать перемещение границ плазменных образований концентрацией порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а также визуализировать продольные градиенты электронной плотности.

Образцы синтактной пены до и после воздействия пучка релятивистских электронов взвешивали на аналитических весах ВЛР-20 (НПП «Госметр») с абсолютной погрешностью  $7.5 \cdot 10^{-5}$  г.

Эксперименты по определению фазового состава синтактной пены до и после воздействия пучка релятивистских электронов проводили в кварцевой кювете методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D2 PHASER (Bruker) в излучении  $\text{CuK}\alpha$  с длиной волны 0.154 нм. Регистрацию дифрактограмм проводили в интервале углов  $2\theta = 0.05^\circ$  и выдержкой в точке 1 с. Рабочее напряжение 30 кВ, ток 10 мА. Обработку дифрактограмм выполняли с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA (Bruker) и базы данных ICCD PDF-2 (2012).

Морфологические исследования поверхности разрушения образцов синтактной пены после воздействия пучка релятивистских электронов ускорителя «Кальмар» выполнены с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6490 (JEOL Ltd). Специальное антистатическое напыление на образцы синтактов не наносили.

Осциллограммы напряжения и тока пучка релятивистских электронов, реализованных в экспериментах режимов работы ускорителя, характеризуют соответственно распределения во времени энергии ускоренных электронов и их количество в текущий момент времени (рис. 1). Мощность пучка релятивистских электронов для каждого момента времени  $t$  рассчитывалась как произведение мгновенных значений ускоряющего напряжения  $U(t)$  и величины тока  $I(t)$  (табл. 1). До начала абляции лазерное излучение проходит через диод беспрепятственно (рис. 1, левая часть вставки *a*), а в дальнейшем разлетающаяся плазма начинает полностью или частично перекрывать зондируемую область между катодом (К) и образцом (А) (рис. 1, правая часть вставки *a*). Поле наблюдения не захватывает двухмиллиметровую область вблизи образца.

После одиночного воздействия пучка релятивистских электронов в образцах изучаемого синтакта формировался кратер глубиной 1.2–1.25 мм.

Разлет газоплазменных образований (абляция) начинается не позднее чем через 50 нс после начала формирования тока в диоде ускорителя (рис. 1,

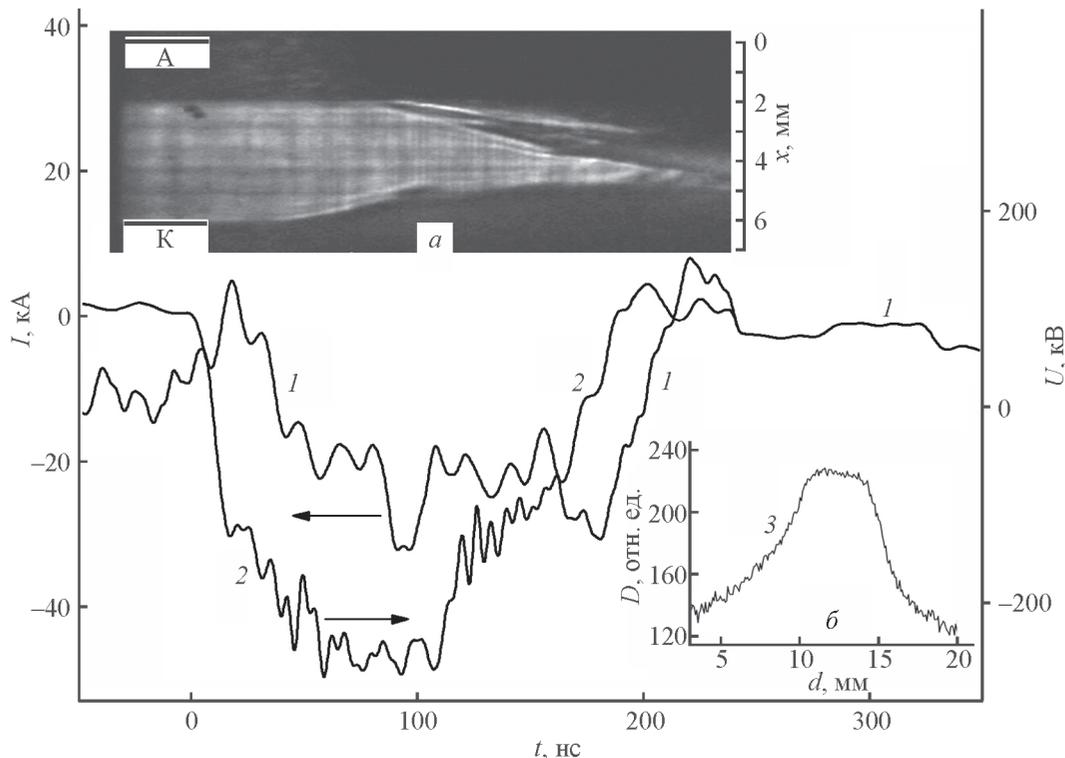


Рис. 1. Осциллограммы тока ( $I$ ) и напряжения ( $U$ ) на диоде ускорителя «Кальмар», синхронизированная с током электронно-оптическая хронография теневого лазерного зондирования пространства между катодом (К) и анодом (А) (вставка *a*).

Вставка *b* — радиальное распределение плотности пучка электронов ( $D$ ) по диаметру пучка ( $d$ ) по данным камеры обскуры.

Таблица 1

Параметры экспериментов на ускорителе «Кальмар», толщина и унос массы синтактной пены после воздействия пучка релятивистских электронов

Опыт	Плотность потока энергии электронов на всей площади облучаемой поверхности, Дж·см <sup>-2</sup>	Максимальная мощность пучка электронов, ГВт	Площадь облучения на участке почти равномерного тока пучка электронов (в пределах 15%) $S_{eq}$ , см <sup>2</sup>	Амплитуда тока пучка электронов, соответствующая площади $S_{eq}$ , кА	Средняя энергия электронов, кэВ	Длительность облучения на полувывоте амплитудного значения тока $\tau_0$ , нс	Уносимая масса, г
ОР_4	210	7.55	0.13	28.0	250	114	0.1473
ОР_5	190	6.45	0.28	23.0	257	134	0.1488
ОР_6	190	6.26	0.30	22.4	232	137	0.1376

вставка *a*). Средняя скорость абляции с поверхности образца составляет  $19 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$ . Вблизи поверхности синтакта наблюдаются осцилляции образования плазмы с характерным временем несколько наносекунд (рис. 1, вставка *a*). Наиболее возможной причиной наблюдаемой неравномерности плазмы следует считать изменение состава продуктов абляции изучаемой синтактной пены.

На поверхности кратеров, образованных пучком релятивистских электронов, не обнаружены стеклосферы или их осколки, однако имеются оплавленные образования неправильной формы (рис. 2, *a*), а также фрагменты пучков хризотил-асбестовых волокон (рис. 2, *b*).

Неожиданным оказался факт оседания на катоде кластеров продуктов абляции синтактной пены, состоящих из полимерной основы, осколков стеклосфер и хризотил-асбестовых волокон (рис. 3). Ранее в экспериментах по воздействию наносекундных потоков лазерного излучения показано, что при абля-

ции полимерных материалов за фронтом ударной волны фиксируется разлет твердых частиц малого размера [14–17]. Отметим, что в работе [4], где пучок релятивистских электронов воздействовал на синтактную пену на основе кремнийорганического полимерного связующего, подобных особенностей не обнаружено.

Микрофотографии объема синтактной пены получены методами растровой электронной микроскопии по изготовленным разломам или разрезам, проходящим через центральную область облучения. На микрофотографиях видны разрушения стеклосфер на множество частей, однако образования вискероов на внутренней поверхности стеклосфер не обнаружено (рис. 4). Как и в [4], на внутренней поверхности некоторых стеклосфер встречаются бугристые структуры, похожие на застывшие капли, которые свидетельствуют о реализации достаточно высокой температуры при коллапсе стеклосферы. На глубине 1 мм в области центра кратера разрушения стекло-

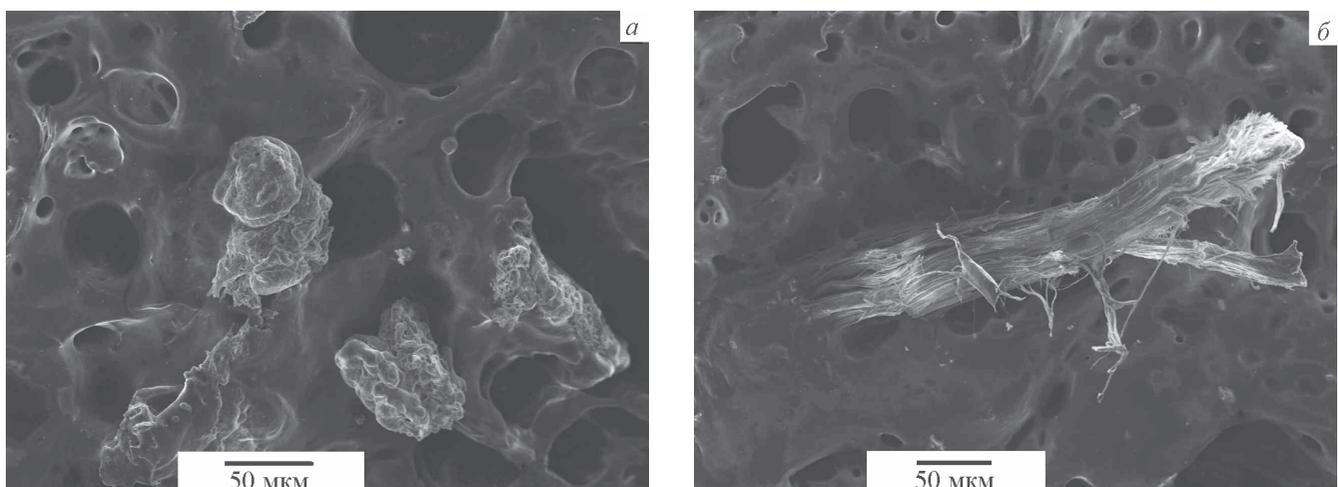


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образца в области кратера после воздействия пучка релятивистских электронов.

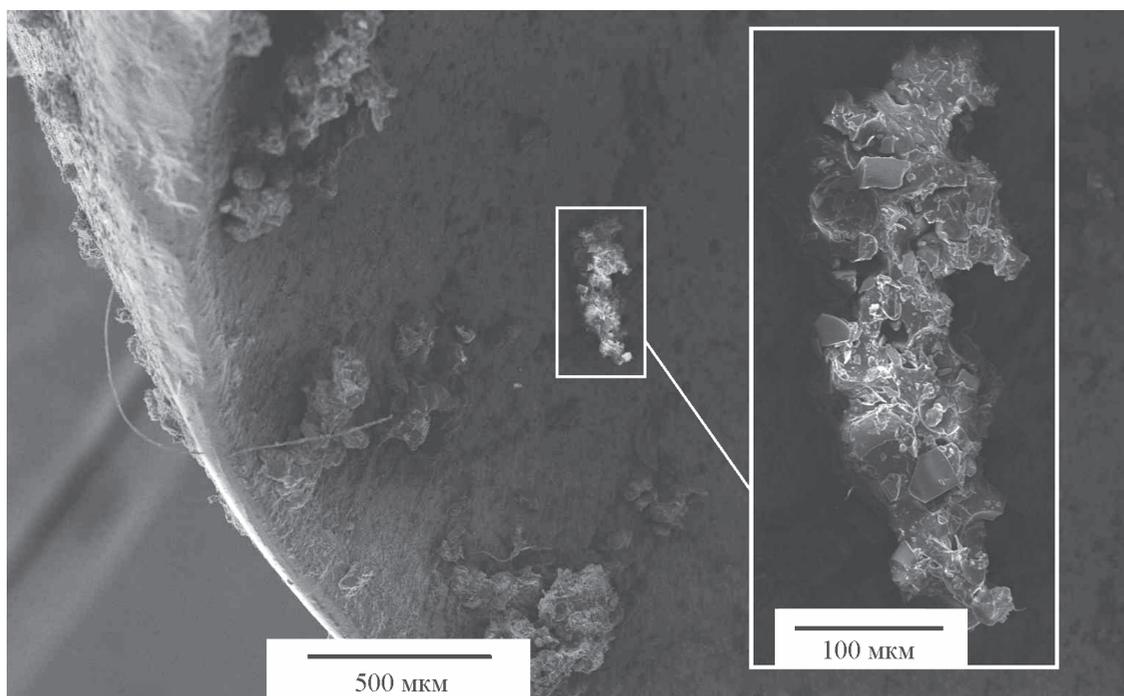


Рис. 3. Микрофотография поверхности катода с осевшими кластерами продуктов абляции синтактной пены.

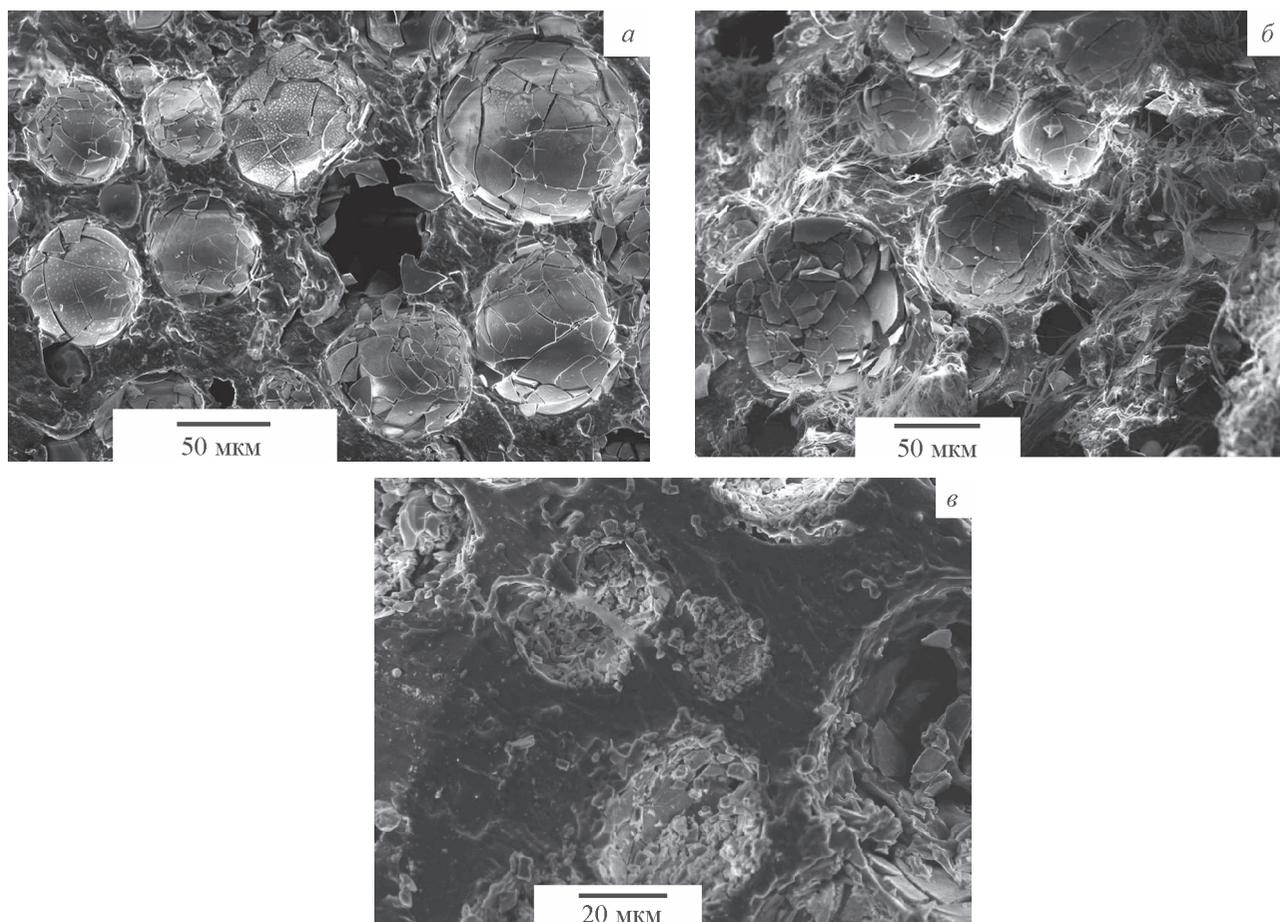


Рис. 4. Микрофотографии разреза в средней части образца на оси (а), периферии (б) и на глубине 1 мм в области центра кратера (в) после однократного воздействия пучка релятивистских электронов.

сфер столь значительны, что обнаружить формирование каких-либо дополнительных образований не представляется возможным (рис. 4, в). Отметим, что на расстоянии более 10 мм от границы кратера в образцах после воздействия пучка релятивистских электронов разрушения стеклосфер практически отсутствовали.

Методом рентгеновской дифракции были получены дифрактограммы исходной синтактной пены после воздействия на нее пучка релятивистских электронов, а также дифрактограммы стеклосфер и хризотил-асбестового волокна (рис. 5). Дифрактограмма бутадиен-нитрильного каучука обусловлена его аморфной структурой и характеризуется широкой линией с максимумом при  $2\theta = 20^\circ$  (межплоскостное расстояние 0.454 нм) [18]. Дифрактограмма изучаемой синтактной пены представляет собой наложение

широких дифракционных полос, характерных для аморфных структур полимерного связующего и стеклосфер, с рефлексами кристаллической структуры хризотил-асбестового волокна, сформированного в основном гидросиликатом магния (природный хризотил)  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . Полученные дифрактограммы отечественного хризотил-асбестового волокна достаточно хорошо совпадают с результатами изучения асбестовых волокон, изготавливаемых из минерального сырья Италии и Канады [19].

Воздействие пучка релятивистских электронов (рис. 5) вызывает некоторое смещение положения наиболее интенсивного дифракционного максимума хризотил-асбестового волокна в синтактной пене (до облучения 0.735 нм, после — 0.752 нм), а также небольшое повышение расчетной величины содержания кристаллической фазы с 20.3 в исходном образце до

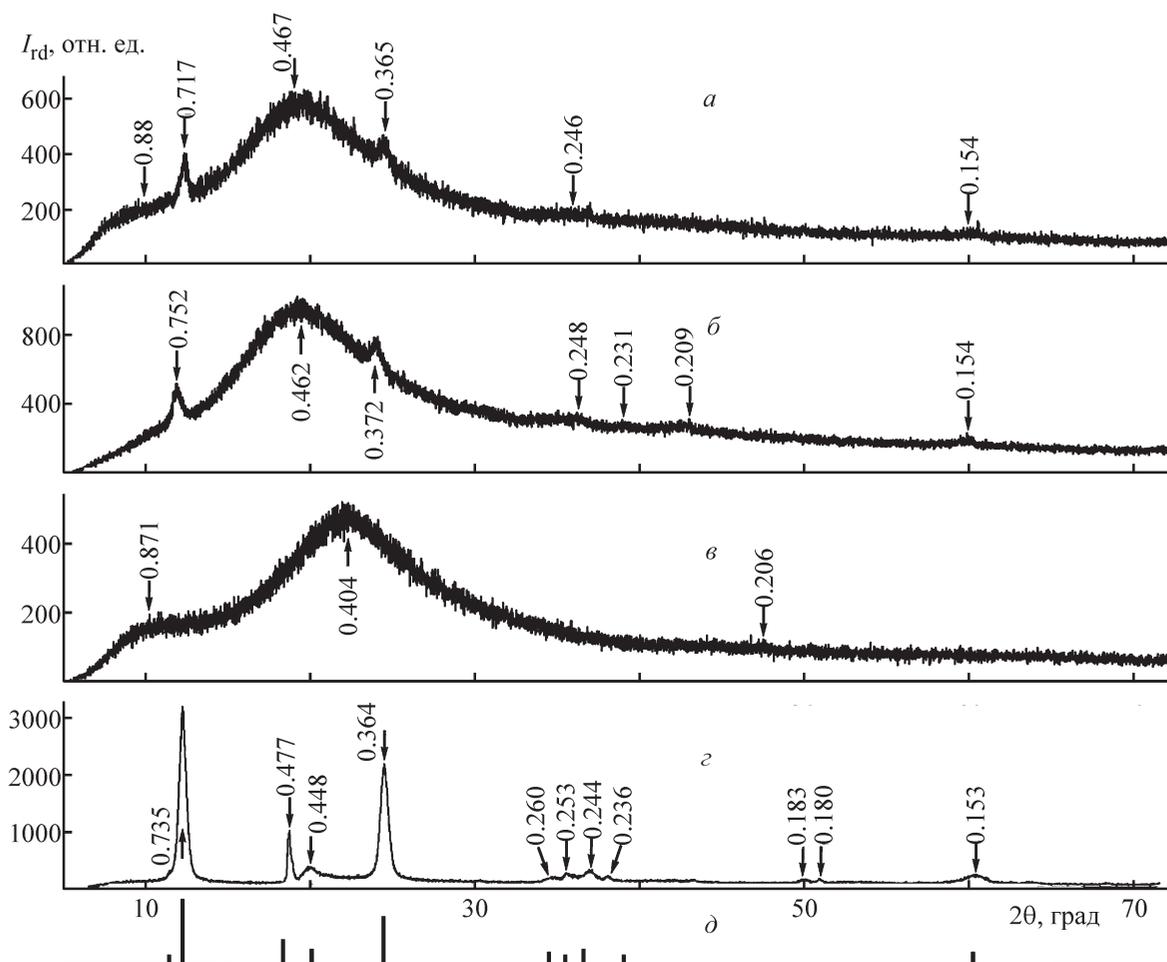


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы исходного синтакта (а), после воздействия пучка релятивистских электронов в слое на глубине 1 мм с облученной поверхности (б), стеклосфер (в), асбестового волокна (г) и природного хризотила (δ).

Цифры у кривых — межплоскостное расстояние (нм).  
Дифрактограмма δ взята из базы данных ICDD PDF-2 (2012).

23.1% после облучения. Кроме того, наблюдается исчезновение «плеча» при углах  $2\theta \sim 10^\circ$ , которое также присутствует в дифрактограмме стеклосфер и соответствует межплоскостному расстоянию  $\sim 0.87$  нм. Отметим, что форма и положение максимума других дифракционных полос практически не изменяются. Наиболее интересно вызванное воздействием пучка релятивистских электронов появление на дифрактограмме синтактной пены линии при  $2\theta \sim 43^\circ$  (межплоскостное расстояние  $\sim 0.209$  нм).

### Обсуждение результатов

Наличие в синтактной пене полых стеклосфер понижает ее плотность и увеличивает глубину проникновения пучка релятивистских электронов. Вопрос точного расчета полей поглощенных доз при воздействии пучка релятивистских электронов на диэлектрические полимерные мишени остается достаточно сложным, в первую очередь из-за генерации вторичных электромагнитных полей, способных изменить глубину проникновения высокоэнергетических электронов и пространственное распределение поглощенной дозы [20, 21]. Однако для относительно малых плотностей потока релятивистских электронов, которые нами реализованы в экспериментах, влиянием электрического поля на пробег электронов можно пренебречь [22]. Кроме того, радиационно-индуцированная электропроводность синтактных пен более чем на два порядка величины превосходит радиационную электропроводность полимеров [23], что будет еще больше снижать уровень напряженности наведенных релятивистскими электронами электрических полей.

Численное моделирование переноса релятивистских электронов в изучаемых образцах выполнено методом Монте-Карло (программный код XRAY) с детальным прослеживанием быстрых электронов до энергии 1 кэВ [24]. Разыгрывали  $10^7$  историй первичных частиц. За глубину пробега электронов

( $L$ ) принимали толщину мишени, на которой пучок релятивистских электронов ослабляется на три порядка. Поглощенная доза электронного излучения на один падающий электрон пучка на поверхности образца обозначена  $D_0$ , а при достижении максимума поглощенной дозы —  $D_{\max}$ . Глубина синтактной пены, на которой достигается максимум скорости термализации электронов пучка, обозначена  $L_p$  (табл. 2, рис. 6). Скорость термализации электронов пучка представляет собой производную по пространственной координате от плотности тока пучка в расчете на один электрон ( $J$ ) и позволяет характеризовать распределение избыточного объемного электрического заряда [25, 26]. При близких значениях плотности падающего потока пучка релятивистских электронов распределение поглощенной дозы электронного излучения по толщине синтакта заметно различается (рис. 6), а поглощенная доза электронного излучения на поверхности достигает 56–99 МГр (рис. 6,

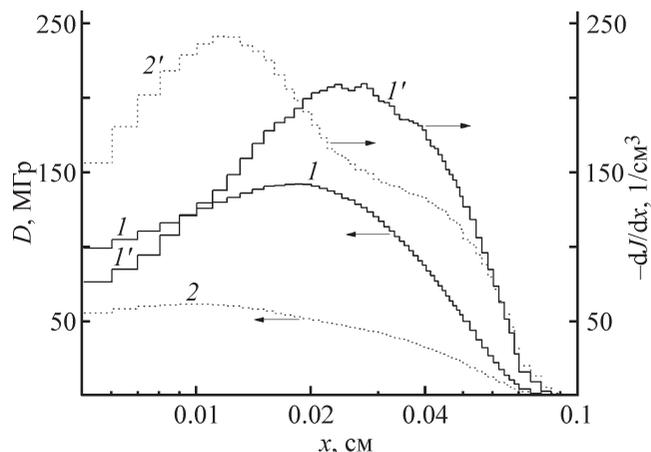


Рис. 6. Распределение поглощенной дозы электронного излучения (1, 2) и скорости термализации электронов в расчете на один электрон пучка (1', 2') при воздействии пучка релятивистских электронов в опытах ОП.4 (1, 1') с плотностью потока энергии  $210 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  и ОП.5, ОП.6 (2, 2') с плотностью потока энергии  $190 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Таблица 2

Оценки распространения пучка релятивистских электронов в синтактной пене

Опыт	Глубина пробега электронов $L$ , мкм	Глубина, на которой достигается температура 1000 К, $L_T$ , мкм	Глубина, на которой достигается максимум скорости термализации электронов пучка, $L_p$ , мкм	Поглощенная доза на поверхности в расчете на один падающий электрон пучка, $\text{МэВ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Максимальное значение поглощенной дозы в расчете на один падающий электрон пучка, $\text{МэВ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
ОП_4	890	820	250	2.90	5.95
ОП_5	930	810	120	3.28	5.68
ОП_6	940	830	140	3.56	5.45

кривые 1, 2). Тем не менее унесенная при абляции масса слабо зависит от особенностей распределения поглощенной дозы электронного излучения по глубине образца.

Расстояние от облучаемой поверхности, на котором достигается температура 1000 К, обозначим  $L_T$  (теплоемкость  $1550 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ). В проведенных экспериментах фактически реализованный энергетический спектр релятивистских электронов незначительно сказывается на величинах  $L$  и  $L_T$  (в пределах 10–12%), тогда как величина  $L_p$  в опытах изменяется в 2 раза (табл. 2).

Поскольку пиролиз бутадиен-нитрильного каучука при скорости нагрева  $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$  начинается при температуре 600 К [9], в условиях быстрого нагрева при температуре 1000 К следует ожидать завершения деструкции полимерного связующего. Температура плавления стеклосфер оценивается в 1600 К по данным [1, 27]. Термическое разложение хризотил-асбеста сопровождается реакцией дегидроксилирования при 933 К с образованием форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , а далее при 1043–1073 К образуются тугоплавкие энстатит  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$  и  $\text{SiO}_2$  [19, 28]. Повышение температуры образца в слое толщиной 100 мкм за счет поглощения энергии пучка релятивистских электронов ускорителя «Кальмар» превышает 4000 К. Такой температуры вполне достаточно для плавления и сублимации не только полимерной основы, но и использованных наполнителей.

Быстрый нагрев образца при неизменном объеме вызывает повышение давления. Оценку возникающего давления в ударной волне ( $P$ ) при изохорическом нагреве от воздействия релятивистских электронов легко получить:  $P = D(0)\rho_0\Gamma$ , где  $D(0)$  — поглощенная доза на поверхности,  $\Gamma$  — эффективный коэффициент Грюнайзена, который характеризует повышение давления при изохорическом нагреве гетерогенных сред. Отклонение от изохорического нагрева связано с разгрузкой у свободной поверхности образца. Экспериментальные исследования показали, что в ударно сжатом синтакте продольная скорость звука составляет  $c_0 = 840 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  [29], поэтому за время действия пучка релятивистских электронов акустическая разгрузка будет сказываться только на поверхностном слое толщиной менее 15 мкм, что значительно меньше глубины зоны энерговыделения. Экспериментально получено, что эффективный коэффициент Грюнайзена в условиях действия пучка электронов ускорителя «Кальмар» для синтактных пен зависит от объемной доли стеклосфер и для изучаемой пены составляет 0.3 [30]. Тогда оценка давления в опыте ОП\_4 составит  $\sim 20 \text{ ГПа}$ , а в опытах ОП\_5 и

ОП\_6 —  $\sim 9 \text{ ГПа}$ . Такого давления вполне достаточно для разрушения стеклосфер [27, 29]. Первоначальная временная форма ударной волны будет практически совпадать с темпом энерговыделения от воздействия пучка релятивистских электронов.

Распространение ударно-волнового процесса в образце сопровождается формированием растягивающих напряжений, способных вызвать откольное разрушение [31, 32]. Отметим, что глубина кратера, образованного пучком релятивистских электронов в изучаемой синтактной пене, превышает не только величину  $L_T$ , но и  $L$ . Наблюдение фрагментов стеклосфер и хризотил-асбестовых волокон на катоде свидетельствует о том, что при воздействии электронного пучка имел место механический отрыв кластеров от поверхности синтактной пены. Откольная прочность синтактных пен при растяжении достаточно мала —  $\sigma_{от} \leq 200 \text{ МПа}$  [29, 33]. Для оценки величины возникающего механического импульса давления ( $I_m$ ) при реализации откольного разрушения можно воспользоваться формулой [34]

$$I_m = \frac{\Gamma}{2} \int_0^{m_f} \frac{D(m)}{\sqrt{c_0^2 + \Gamma(\Gamma + 1)D(m)}} dm,$$

где  $D(m)$  — функция энерговыделения в зависимости от массовой координаты ( $m$ );  $\Gamma$  — эффективный коэффициент Грюнайзена;  $m_f$  — массовая координата внутренней границы отколовшегося слоя, которая определяется из уравнения  $\Gamma\rho_0 D(m) = 2\sigma_{от}$ .

При оценках  $I_m$  эффективный коэффициент Грюнайзена принимали 0.3. Получено, что  $I_m \approx 1260 \text{ Па} \cdot \text{с}$  в опыте ОП\_4 и  $I_m \approx 800 \text{ Па} \cdot \text{с}$  в опытах ОП\_5 и ОП\_6. Величина  $m_f$  совпадает с глубиной пробега релятивистских электронов в синтакте. Отметим, что значение  $I_m$  уменьшается в пределах 5% при увеличении  $\sigma_{от}$  до 2000 МПа. Считая, что длительность воздействия растягивающих напряжений совпадает с  $\tau_0$ , получим верхнюю оценку возникающего давления, которое в опыте ОП\_4 не превышает  $\sim 10 \text{ ГПа}$ , а в опытах ОП\_5 и ОП\_6 составляет  $\sim 5.9 \text{ ГПа}$ . Полученные оценки почти в 2 раза ниже, чем ожидается в условиях изохорического нагрева. Таким образом, откольное разрушение облучаемой поверхности синтактной пены вполне возможно на глубину пробега релятивистских электронов, а уровни возникающего давления достаточны для разрушения стеклосфер.

Итак, в условиях воздействия пучка релятивистских электронов начало процесса абляции следует связывать с сублимацией полимерного связующего синтактной пены. Образование кратера и особенно-

сти оседания на катоде кластеров в основном связаны с последующим откольным разрушением, вызванным превышением растягивающими напряжениями уровня прочности синтакта при ударно-волновых нагрузках от действия электронного пучка. С учетом того что параметры откольного разрушения выполняются уже в процессе воздействия релятивистских электронов, когда уже происходит сублимация образца, глубина кратера вполне может превышать максимальный пробег релятивистских электронов. Остывание поверхности кратера формирует отмеченную экспериментально морфологию его поверхности. Отметим, что большая по сравнению с диаметром длина хризотил-асбестового волокна будет способствовать неравномерному прогреву и, следовательно, удержанию части волокон на поверхности кратера.

Распространяющийся по образцу механический импульс давления вызывает разрушение стеклосфер и сжатие образца. Экспериментально показано, что при коллапсе стеклосфер диаметром до 100 мкм в полимерном связующем из эпоксидной смолы, вызванном ударно-волновым воздействием с давлением 2 ГПа, локальное повышение температуры достигает

1600 К за время  $\sim 300$  нс [35]. При ударно-волновом сжатии до 5 ГПа пористого полиуретана достигаются температуры более 1700 К, достаточные для образования газообразных продуктов [36]. Согласно выполненным оценкам, уровень давления и температуры от воздействия пучка релятивистских электронов вполне достаточен для термического разложения полимерной основы во всем объеме синтактной пены.

Оксид кремния при высокой температуре способен вступать в реакцию с углеродом (более 1770–1870 К) или СО с образованием карбида кремния [37]. Продуктами пиролиза хризотил-асбеста являются форстерит  $Mg_2SiO_4$ , энстатит  $Mg_2(SiO_3)_2$  и оксид кремния  $SiO_2$ . Пиролиз бутадиен-нитрильного каучука первоначально сопровождается образованием радикалов предположительно у третичного атома углерода, а также в бета-положении к связи  $C\equiv N$  [10, 38], которые способны взаимодействовать с образующимися продуктами пиролиза хризотил-асбеста или оксидной основой стекла.

Анализ причин образования линии при  $2\theta \sim 43^\circ$  на дифрактограммах синтакта после воздействия пучка релятивистских электронов представляет собой весьма сложную задачу из-за перекрывания характе-

Таблица 3

Кристаллографические параметры полиморфных модификаций неорганических соединений кремния, образование которых возможно в условиях ударно-волнового и температурного воздействий наносекундного пучка релятивистских электронов

№ модификации	Наименование	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки				Число формульных единиц	Объем элементарной ячейки, нм <sup>3</sup>
			a, нм	b, нм	c, нм	угол, град		
1	$Mg_2(SiO_3)_2$ орторомбическая	Pcab	1.8251	0.80814	0.5181	—	8	0.83344
2	$Mg_2SiO_4$ орторомбическая	Pmnb	0.4756	1.0195	0.5981	—	4	0.290
3	$Mg_2SiO_4$ моноклинная	C2/m	1.033	0.577	0.452	$\beta = 90$	4	0.26159
4	SiC (15R) ромбическая	R3m	0.3073	—	3.77	—	15	0.30832
5	SiC (6H) гексагональная	P63mc	0.3073	—	1.508	—	6	0.12333
6	$\alpha$ -SiC гексогональная	P63mc	0.3074	—	3.77	—	15	0.308
7	SiC (4H) гексогональная	P63mc	0.3081	—	1.0061	—	4	0.08271
8	$SiO_2$ кубическая	Fd-3m	0.712	—	—	—	8	0.36094
9	$SiO_2$ (тридимит) моноклинная	Aa	0.5006	0.8599	0.8215	$\gamma = 91.502$	8	0.35348

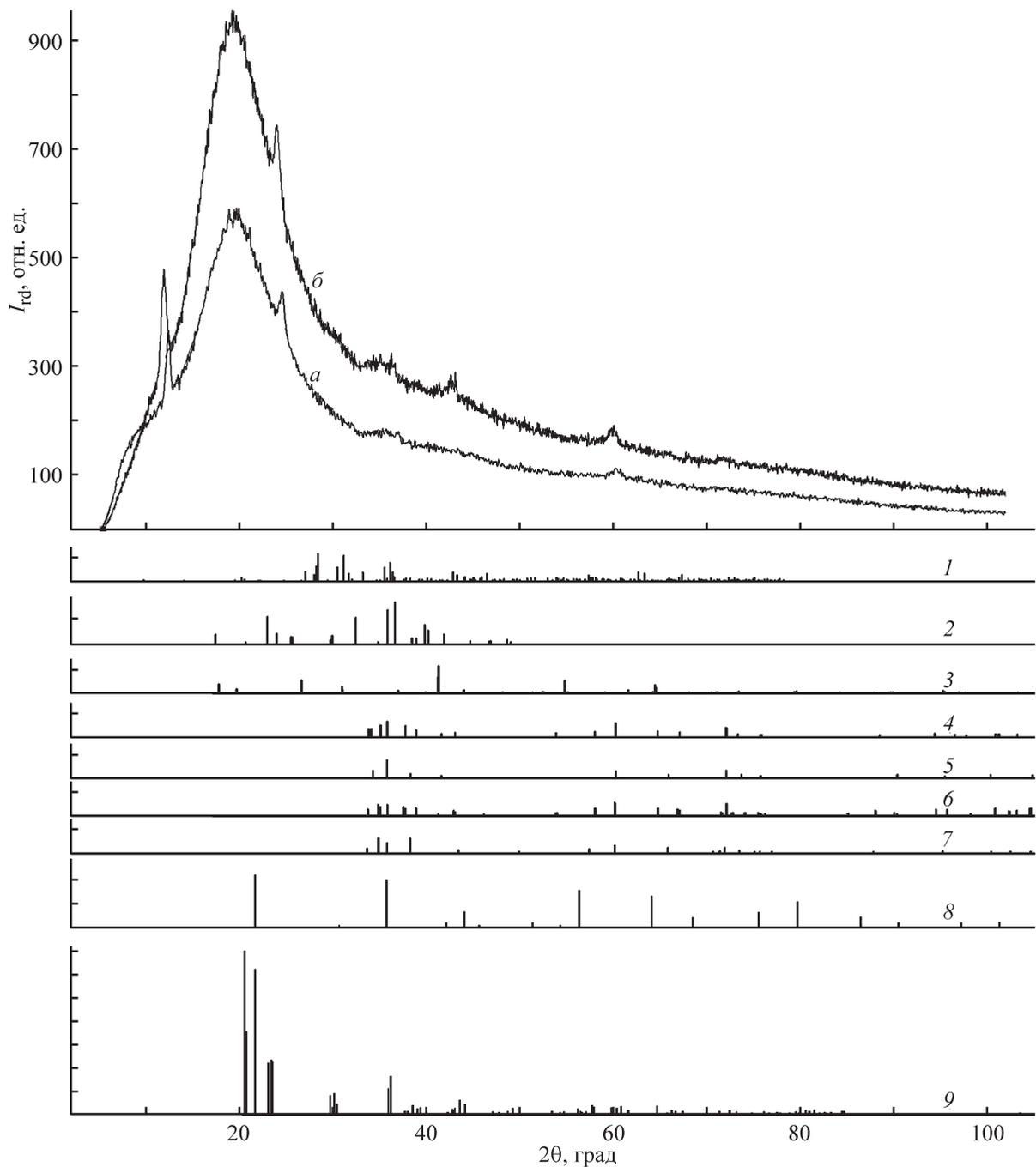


Рис. 7. Рентгенограммы исходной (*a*) и после однократного воздействия пучка релятивистских электронов (*б*) синтактной пены, обработанные по стандартной процедуре фильтрации шумов программного обеспечения DIFFRAC.EVA. Рефлексы полиморфных модификаций неорганических соединений кремния при рентгеновской дифракции по данным ICDD PDF-2 (2012): 1 —  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$  орторомбическая, 2 —  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  орторомбическая, 3 —  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  моноклинная, 4 — SiC (15R) ромбическая, 5 — SiC (6H) гексагональная, 6 —  $\alpha$ -SiC гексагональная, 7 — SiC (4H) гексагональная, 8 —  $\text{SiO}_2$  кубическая, 9 —  $\text{SiO}_2$  (тридимит) моноклинная.

ристических линий брэгговского отражения аморфной части синтакта при углах менее  $28^\circ$  и наличия полос хризотил-асбеста в диапазоне углов  $34\text{--}38^\circ$ . Исследования поведения силикатов, плавленного и пористого  $\text{SiO}_2$  при воздействии ударной волны об-

наруживают ряд аномалий по сравнению с пористыми металлами и подробно изложены в обзоре [39]. Фазовые превращения при высоких давлениях остаются предметом активных исследований даже в кристаллическом кварце [40, 41].

Линии при  $2\theta \sim 43^\circ$  на дифрактограммах могут соответствовать кристаллическим структурам ряда веществ. Рефлексы наиболее подходящих полиморфных модификаций из ряда возможных структур получены с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2012) и представлены на рис. 7, а их кристаллографические параметры — в табл. 3.

Среди многочисленных полиморфных модификаций  $\text{SiO}_2$  появление рефлексов в области  $43^\circ$  следует ожидать у кубической (кристобалит, группа Fd-3m) и моноклинной сингоний (группа Aa)  $\text{SiO}_2$ . Образование фазы стишовита при ударном воздействии возможно при более высоких давлениях и сопровождается появлением рефлекса при  $2\theta \sim 30^\circ$  [40]. Отметим, что для кубической и моноклинной сингоний  $\text{SiO}_2$  свойственны более интенсивные рефлексы при углах  $2\theta$  от  $21$  до  $25^\circ$  (рис. 5 и 7), которых в проведенных экспериментах не обнаружено.

Согласно анализу полиморфных модификаций карбида кремния [42, 43], следует ожидать появление рефлекса при углах около  $43^\circ$  (межплоскостное расстояние 0.209 нм) в SiC (15R) и SiC (4H), однако основной рефлекс должен был бы отчетливо проявиться при  $2\theta \sim 35.6^\circ$  (межплоскостное расстояние 0.252 нм), где его наблюдение осложняется наличием размытых линий поглощения исходного хризотил-асбеста.

Наиболее вероятным объяснением появления на дифрактограмме линии в области  $2\theta \sim 42\text{--}43^\circ$  можно считать частичное дегидроксилирование участков волокон хризотил-асбеста с образованием моноклинной сингонии форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (группа C2/m) или его орторомбической сингонии (группа Pmnb) [19] (рис. 7).

Исчезновение на дифрактограмме синтактной пены после воздействия пучка релятивистских электронов «плеча» при углах  $2\theta \sim 10^\circ$ , возможно, свидетельствует о разрушении мезофазных областей в стеклофазе микросфер или разрушении мезофазы, сформированной за счет взаимодействия поверхности стеклосфер с полимерным связующим.

### Выводы

Анализ выполненных экспериментов по воздействию пучка релятивистских электронов ускорителя «Кальмар» с энергией до 310 кэВ и мощностью 6.2–7.5 ГВт показал возможность как сублимации (при времени воздействия  $\sim 50$  нс), так и откольного разрушения синтактной пены. Откольное разрушение фрагментов синтакта позволяет объяснить наблюдаемую экспериментально осцилляцию плотности при разлете газоплазменных образований и оседание на

катоде кластеров, содержащих полимерную основу, фрагменты стеклосфер и хризотил-асбестовых волокон.

Формируемое поле энергосвечения создает в сохраненной части образца синтактной пены высокие уровни давления ударной волны — более 5 ГПа и температур — более 1600 К, при которых происходит разрушение стеклосфер и изменение фазового состава синтактной пены.

Растровые электронные микрофотографии разломов и срезов синтактной пены показали, что использование полимерного связующего на основе бутадиен-нитрильного каучука, неспособного к образованию конденсированных продуктов пиролиза, препятствует формированию нитевидных образований (вискеров) при коллапсе стеклосфер в синтактной пене.

С использованием метода рентгеновской дифракции показана возможность частичного дегидроксилирования волокон хризотил-асбеста с образованием моноклинной или орторомбической сингонии форстерита от воздействия на изучаемую синтактную пену пучка релятивистских электронов ускорителя «Кальмар».

Целесообразно отметить, что короткие длительности действия высокого давления способствуют образованию наноразмерных фаз, которые не могут быть идентифицированы методом рентгеновской дифракции.

### Благодарности

Эксперименты на установке «Кальмар» выполнены при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ № 2073 от 09.10.2020). Авторы признательны Д. В. Кондратьевой, А. А. Коптелову, С. А. Малинину и Б. Р. Гафарову за помощь в проведении работы.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

Д. Н. Садовничий — концепция статьи, литературный поиск, написание статьи, участие в проведении экспериментов по определению фазового состава; Ю. М. Милехин — формирование направления исследований и решаемых задач; Ю. Г. Калинин — формирование концепции проведения экспериментов на ускорителе «Кальмар», задание параметров ускорите-

ля «Кальмар» для транспортировки пучка релятивистских электронов; Е. Д. Казаков — проведение работ по диагностике пучка релятивистских электронов, получение хронограмм теневого лазерного зондирования, написание текста статьи в части описания работ на ускорителе; Д. И. Крутиков — участие в проведении экспериментов на ускорителе «Кальмар», диагностика пучка релятивистских электронов; К. Ю. Шереметьев, М. Б. Марков — проведение численного моделирования переноса пучка релятивистских электронов в образцах методом Монте-Карло, проведение теоретических оценок ударно-волновых процессов, участие в подготовке статьи и рисунков; Н. В. Перцев — подготовка образцов, исследование на растровом электронном микроскопе.

### Информация об авторах

Садовничий Дмитрий Николаевич, д.т.н., проф. РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1993-2161>

Милехин Юрий Михайлович, д.т.н., акад. РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0592-0618>

Калинин Юрий Григорьевич, д.ф.-м.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5123-5211>

Казаков Евгений Давидович, к.ф.-м.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4334-2428>

Шереметьев Константин Юрьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1995-3130>

Марков Михаил Борисович, д.ф.-м.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3428-9688>

Перцев Никита Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7671-8877>

Крутиков Дмитрий Игоревич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5967-2843>

### Список литературы

- [1] Гуртовник И. Г., Соколов В. И., Трофимов Н. Н., Шалгунов С. И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. М.: Мир, 2003. С. 31–32, 135–145.
- [2] Берлин А. А., Шутков Ф. А. Упрочненные газонаполненные пластмассы. М.: Химия, 1980. 222 с.
- [3] Afolabi L. O., Ariffb Z. M., Hashimb S. F. S., Alomayri T., Katarudina S. M. K.-A., Muhammad I. D. Syntactic foams formulations, production techniques, and industry applications: A review // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. N 5. P. 10698–10718. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.074>
- [4] Милехин Ю. М., Садовничий Д. Н., Шереметьев К. Ю., Калинин Ю. Г., Казаков Е. Д., Марков М. Б. Формирование нановискеров наносекундным потоком релятивистских электронов в сферопластике, содержащем вольфрам // ДАН. 2019. Т. 487. № 2. С. 159–163. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524872159-163> [Milekhin Yu. M., Sadovnichii D. N., Sheremetyev K. Yu., Kalinin Yu. G., Kazakov E. D., Markov M. B. Formation of nanowhiskers in tungsten-containing syntactic foam under nanosecond relativistic electron beam // Dokl. Chem. 2019. V. 487. N 1. P. 184–187. <https://doi.org/10.1134/S0012500819070085>].
- [5] Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Калинин С. А., Потапенко А. И., Чепрунов А. А., Ульяновков Р. В., Шереметьев К. Ю., Перцев Н. В., Марков М. Б., Савенков Е. Б. Экспериментальное исследование образования нитевидных структур и свойств сферопластика при ударно-волновом воздействии // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 2. С. 123–131. <https://doi.org/10.15372/FGV20210213> [Sadovnichii D. N., Milekhin Yu. M., Malinin S. A., Potapenko A. I., Cheprunov A. A., Ulyanenkova R. V., Sheremet'ev K. Yu., Pertsev N. V., Markov M. B., Savenkov E. B. Experimental study of whisker formation and properties of spheroplastic under shock-wave loading // Combust. Explos. Shock Waves. 2021. V. 57. N 2. P. 238–245. <https://doi.org/10.1134/S0010508221020131>].
- [6] Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Калинин С. А., Вихорнова Т. Л., Осавчук А. Н., Мельников В. П., Шереметьев К. Ю., Перцев Н. В. Изменения диэлектрических и механических свойств сферопластика, содержащего металлизированные стеклянные микросферы, вызванные деформацией сжатия // ЖТФ. 2020. Т. 90. Вып. 7. С. 1121–1127. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.07.49445.384-19> [Sadovnichii D. N., Milekhin Yu. M., Malinin S. A., Vikhornova T. L., Osavchuk A. N., Mel'nikov V. P., Sheremet'ev K. Yu., Pertsev N. V. Changes in dielectric and mechanical properties of spheroplastic containing metallized glass microspheres under compressive deformation // Tech. Phys. 2020. V. 65. N 7. P. 1076–1082. <https://doi.org/10.1134/S1063784220070166>].
- [7] Hurwitz F. I., Heimann P., Farmer S. C., Hembree D. M. Characterization of the pyrolytic conversion of polysilsesquioxanes to silicon oxycarbides // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 6622–6630.
- [8] Henderson E. J., Jonathan G. C. Veinot from phenylsiloxane polymer composition to size-controlled silicon carbide nanocrystals // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 809–815. <https://doi.org/10.1021/ja807701y>
- [9] Коптелов А. А., Милехин Ю. М., Шленский О. Ф. Тепловые эффекты термического разложения полимеров // Высокомолекуляр. соединения. 2005. Т. 47А. № 9. С. 1628–1634 [Koptelov A. A., Milekhin Yu. M., Shlenskii O. F. Heat effects in thermal degradation of polymer // Polym. Sci. Ser. A. 2005. V. 47. N 3. P. 948–953].

- [10] *Hiltz J. A.* Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry identification of poly(butadiene-acrylonitrile) rubbers // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2000. V. 55. N 2. P. 135–150. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00090-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00090-X)
- [11] *Сакович Г. А.* Методология построения и практического применения композиционных материалов с дисперсными наполнителями // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. № 10. С. 2354–2374.
- [12] *Демидов Б. А., Ивкин М. В., Петров В. А., Фанченко С. Д.* Импульсный электронный ускоритель «Кальмар-1» с плотностью мощности РЭП до  $5 \times 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup> // *Атом. энергия.* 1979. Т. 46. Вып. 2. С. 101–104 [*Demidov B. A., Ivkin M. V., Petrov V. A., Fanchenko S. D.* KAL'MAR-1 pulsed electron accelerator with relativistic electron beam power of up to  $5 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> // *Atom. Energy.* 1979. N 2. P. 111–116].
- [13] *Ананьев С. С., Багдасаров Г. А., Гасилов В. А., Данько С. А., Демидов Б. А., Казаков Е. Д., Калинин Ю. Г., Курило А. А., Ольховская О. Г., Стрижаков М. Г., Ткаченко С. И.* Исследование динамики анодной плазмы при воздействии мощного электронного пучка на эпоксидную смолу // *Физика плазмы.* 2017. Т. 43. № 7. С. 608–615. <https://doi.org/10.7868/S0367292117070022> [*Ananyev S. S., Bagdasarov G. A., Gasilov V. A., Dan'ko S. A., Demidov B. A., Kazakov E. D., Kalinin Yu. G., Kurilo A. A., Ol'khovskaya O. G., Strizhakov M. G., Tkachenko S. I.* Study of the anode plasma dynamics under the action of a high-power electron beam on epoxy resin // *Plasma Phys. Rep.* 2017. V. 43. N 7. P. 726–732. <https://doi.org/10.1134/S1063780X17070029>].
- [14] *Furutani H., Fukumura H., Masuhara H., Kambara S., Kitaguchi T., Tsukada H., Ozawa T.* Laser-induced decomposition and ablation dynamics studied by nanosecond interferometry. 2. A Reactive Nitrocellulose Film // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 3395–3401.
- [15] *Hauer M., Funk D. J., Lippert T., Wokaun A.* Time-resolved techniques as probes for the laser ablation process // *Optics and Lasers in Engineering.* 2005. V. 43. N 3–5. P. 545–556. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2004.03.013>
- [16] *McGrane S. D., Moore D. S., Funk D. J.* Subpicosecond shock interferometry of transparent thin films // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. N 9. P. 5063–5068. <https://doi.org/10.1063/1.1563034>
- [17] *Frank P., Shaw-Stewart J., Lippert T., Boneberg J., Leiderer P.* Laser-induced ablation dynamics and flight of thin polymer films // *Appl. Phys. A.* 2011. V. 104. N 2. P. 579–582. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6500-3>
- [18] *Nihmath A., Ramesan M. T.* Synthesis, characterization, processability, mechanical properties, flame retardant, and oil resistance of chlorinated acrylonitrile butadiene rubber // *Polym. Adv. Technol.* 2018. V. 29. N 8. P. 2165–2173. <https://doi.org/10.1002/pat.4324>
- [19] *Bloise A., Catalano M., Barrese E., Gualtieri A. F., Gandolfi N. B., Capella S., Belluso E.* TG/DSC study of the thermal behaviour of hazardous mineral fibres // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 123. P. 225–229. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4939-8>
- [20] *Аккерман А. Ф., Бушман А. В., Демидов Б. А., Ивкин М. В., Ни А. Л., Петров В. А., Рудаков Л. И., Фортвов В. Е.* Влияние размера зоны поглощения энергии на характеристики ударных волн, возбуждаемых сильноточным электронным пучком в металлической мишени // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* 1986. Т. 91. Вып. 3. С. 1762–1766 [*Akkerman A. F., Bushman A. V., Demidov B. A., Zavgorodnil S. F., Ivkin M. V., Ni A. L., Petrov V. A., Rudakov L. I., Fortov V. E.* Effect of size of energy absorption zone on the characteristics of shock waves excited by a strong relativistic electron beam in a metallic target // *J. Exp. Theor. Phys.* 1986. V. 64. N 5. P. 1043–1045].
- [21] *Воронин Ф. Н., Иноземцева К. К., Марков М. Б.* Электромагнитное и термомеханическое воздействие электронного пучка на преграду // *Математическое моделирование.* 2017. Т. 29. № 12. С. 29–45 [*Voronin F. N., Inozemtseva K. K., Markov M. V.* Electromagnetic and Thermomechanical effect produced by an electronic beam on a solid barrier // *Mathematical Models and Computer Simulations.* 2018. V. 10. P. 407–417. <https://doi.org/10.1134/S2070048218040154>].
- [22] *Гафаров Б. Р., Ефремов В. П., Садовничий Д. Н., Демидов Б. А., Фортвов В. Е.* Генерация давления в гетерогенном материале при неравновесном энерговыделении в компонентах // *Хим. физика.* 2001. Т. 20. № 4. С. 66–72.
- [23] *Садовничий Д. Н., Тютнев А. П., Милехин Ю. М.* Электрические эффекты в полимерах и композиционных материалах при облучении пучками электронов // *Изв. АН. Серия хим.* 2020. № 9. С. 1607–1613 [*Sadovnichii D. N., Tyutnev A. P., Milekhin Yu. M.* Electrical effects in polymers and composite materials under electron beam irradiation // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. N 9. P. 1607–1613. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2944-y>].
- [24] *Ланна А. В., Бурмистров Д. С., Васильев О. Н.* Расчет микродозиметрических характеристик в воде, облучаемой электронами и гамма-квантами // *Изв. вузов МВ и ССО СССР. Сер. Физика.* 1988. № 2. С. 77–82.
- [25] *Тютнев А. П., Ванников А. В., Мингалеев С. Г.* Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 177–183.
- [26] *Садовничий Д. Н., Тютнев А. П., Милехин Ю. М.* Электризация политетрафторэтилена потоком электронов // *Химия высоких энергий.*

2008. Т. 42. № 6. С. 485–491 [Sadovnichii D. N., Tyutnev A. P., Milekhin Yu. M. Electron-beam charging of polytetrafluoroethylene // High Energy Chem. 2008. V. 42. N 6. P. 435–441. <https://doi.org/10.1134/S0018143908060039>].
- [27] Семенов Г. А., Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
- [28] MacKenzie K. J. D., Meinhold R. H. Thermal reactions of chrysotile revisited: A  $^{29}\text{Si}$  and  $^{25}\text{Mg}$  MAS NMR study // Am. Mineral. 1994. V. 79. P. 43–50.
- [29] Гафаров Б. Р., Коргунов И. Г., Милехин Ю. М., Уткин А. В. Особенности поведения сферопластика с мягким связующим при умеренном ударно-волновом нагружении // Сб. тр. «Физика экстремальных состояний вещества-2003» / Под ред. акад. В. Е. Фортова. Черногловка: Институт проблем химической физики РАН, 2003. С. 76–80.
- [30] Ефремов В. П., Потепенко А. И. Термомеханические процессы в композиционных материалах под действием интенсивных потоков энергии // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 6. С. 924–930 [Efremov V. P., Potapenko A. I. Thermomechanical processes of composite materials under the action of intense energy fluxes // High Temp. 2010. V. 48. P. 881–886. <https://doi.org/10.1134/S0018151X10060155>].
- [31] Каннель Г. И., Разоренов С. В., Уткин А. В., Фортвов В. Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996. С. 128–134, 149–229.
- [32] Бойков В. И., Скворцов В. А., Фортвов В. Е., Шаманин И. В. Взаимодействие импульсных пучков заряженных частиц с веществом. М.: Физматлит, 2003. С. 96–139.
- [33] Зубарева А. Н., Уткин А. В., Ефремов В. П. Ударно-волновые свойства сферопластиков // Конструкции из композиционных материалов. 2016. № 3. С. 45–50.
- [34] Бакулин В. Н., Острик А. В. Расчетно-экспериментальное исследование механического действия излучений на композитные элементы конструкций летательных аппаратов в полетных условиях // Механика композиционных материалов и конструкций. 1999. Т. 5. № 4. С. 151–166.
- [35] Караханов С. М., Пластинин А. В., Бордзиловский Д. С., Бордзиловский С. А. Время формирования горячих точек при ударном сжатии микробаллонов в конденсированной среде // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 3. С. 105–113. <https://doi.org/10.15372/FGV20160315>
- [Karakhanov S. M., Platinin A. V., Bordzilovskii D. S., Bordzilovskii S. A. Time of hot-spot formation in shock compression of microballoons in a condensed medium // Combust. Explos. Shock Waves. 2016. V. 52. N 3. P. 350–357. <https://doi.org/10.1134/S0010508216030151>].
- [36] Dattelbaum D. M., Coe J. D. Shock-driven decomposition of polymers and polymeric foams // Polymers. 2019. V. 11. N 3. P. 493–516. <https://doi.org/10.3390/polym11030493>
- [37] Мэттьюз Ф. Л., Роллинг Р. Д. Композиционные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. С. 68 [Matthews F. L., Rawling R. D. Composite materials: Engineering and science. Cambridge: Woodhead Publ. Limited, 1999. 470 p.].
- [38] Shield S. R., Ghebremeskel G. N., Hendrix C. Pyrolysis-GC/MS and TGA as tools for characterizing blends of SBR and NBR // Rubber Chem. Technol. 2001. V. 74. N 5. P. 803–813. <https://doi.org/10.5254/1.3547654>
- [39] Медведев А. Б., Трунин Р. Ф. Ударное сжатие пористых металлов и силикатов // Успехи физ. наук. 2012. Т. 182. № 8. С. 829–846. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201208b.0829> [Medvedev A. B., Trunin R. F. Shock compression of porous metals and silicates // Phys. -Usp. 2012. V. 55. N 8. P. 773–789. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201208b.0829>].
- [40] Gleason A. E., Bolme C. A., Lee H. J., Nagler B., Galtier E., Milathianaki D., Hawreliak J., Kraus R. G., Eggert J. H., Fratanduono D. E., Collins G. W., Sandberg R., Yang W., Mao W. L. Ultrafast visualization of crystallization and grain growth in shock-compressed  $\text{SiO}_2$  // Nat. Commun. 2015. N 6. P. 8191-1–8191-6. <https://doi.org/10.1038/ncomms9191>
- [41] Tracy S. J., Turneaure S. J., Duffy T. S. In situ X-ray diffraction of shock-compressed fused silica // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 135702-01–135702-06. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.120.135702>
- [42] Pujar V. V., Cawley J. D. Effects of stacking faults X-ray diffraction profiles of b-SiC powders // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. N 3. P. 774–782. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08246.x>
- [43] Ortiz A. L., Sanchez-Bajo F., Cumbreira F. L., Guiberteau F. X-ray powder diffraction analysis of a silicon carbide-based ceramic // Mater. Lett. 2001. V. 49. N 2. P. 137–145. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00358-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00358-X)

## МНОГОСТУПЕНЧАТАЯ ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОЙЛЯ ВИСБРЕКИНГА N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

© А. В. Камешков<sup>1</sup>, А. А. Гайле<sup>2,\*</sup>, М. Ахмад<sup>2</sup>, А. Р. Воробьева<sup>2</sup>, П. Ю. Башмаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»,

187110, Ленинградская обл., Киришский р-н, г. Кириши, ш. Энтузиастов, д. 1

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

\* E-mail: gaileaa@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2021 г.

После доработки 31 августа 2021 г.

Принята к публикации 15 сентября 2021 г.

*Приведено описание результатов четырехступенчатой экстракционной очистки газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» от серо- и азотсодержащих компонентов, полиароматических и непредельных углеводородов в перекрестном токе и противоточном процессе при массовом соотношении N,N-диметилформамид:сырье = 0.4:1, 0.5:1 и 0.75:1. Описаны физико-химические свойства полученных рафинатов и экстрактов, их состав и степень извлечения компонентов, наличие которых в дизельных и судовых топливах нормативно ограничено современными экологическими требованиями.*

Ключевые слова: газойль висбрекинга; N,N-диметилформамид; четырехступенчатая экстракция

DOI: 10.31857/S0044461821080144

Газойли термодеструктивных процессов переработки тяжелого нефтяного сырья, в том числе получаемые на установках висбрекинга, низкокачественные по сравнению с прямогонными среднестиллятными фракциями. Парафиновые углеводороды крекируются с образованием низкомолекулярных алканов и алкенов. Нафтеновые и ароматические углеводороды, а также гетероциклические серо- и азотсодержащие соединения с длинными алкильными заместителями крекируются так, что боковые цепи укорачиваются до метильных или этильных групп, при этом гомологи полициклоаренов, дибензотиофена, бензотиофена, индола, хинолина, карбазола, содержащиеся в вакуумных газойлях, концентрируются в атмосферных газойлях [1]. При крекинге образуются и голаядерные соединения ароматического характера, о чем свидетельствует повышение доли атомов водорода при атомах углерода в составе ароматических колец [2].

Гетероциклические серо- и азотсодержащие компоненты газойля висбрекинга, добавляемого к прямогонным дизельным фракциям, трудно подвергаются гидрогенолизу по сравнению с насыщенными сераорганическими соединениями [3]. Азотистые соединения промотируют полимеризацию непредельных углеводородов, усиливают смолообразование, дезактивируют кислотные центры катализаторов гидроочистки. Смолы и полициклоарены ускоряют закоксовывание катализаторов гидроочистки.

Вследствие нормативных ограничений по содержанию в дизельном топливе не только серы, но и полициклоаренов, разработаны двустадийные процессы: на первой стадии на Ni-Mo- или Ni-W-катализаторах при 340–380°C и давлении 50–70 атм содержание серы снижается до 30–100 ppm, а на второй стадии в присутствии катализатора на основе благородных металлов при 260–300°C и дав-

лении до 70 атм содержание аренов снижается до уровня 10 мас% и серы — до 5–10 ppm [4]. Возможно получение дизельного топлива, удовлетворяющего требованиям Евро-5\* и при одноступенчатом процессе, но при параметрах процесса мягкого гидрокрекинга — давлении около 90 атм, температуре 350–370°C, объемной скорости подачи сырья 2–2.5 ч<sup>-1</sup> [5].

В то же время наиболее трудно удаляемые нежелательные компоненты дизельного топлива, содержащегося в газойле висбрекинга, гетероциклические азот- и сераорганические соединения ароматического характера, полициклоарены с короткими алкильными заместителями легче всего экстрагируются полярными селективными растворителями, в том числе N,N-диметилформамидом [6]. Так, даже при одноступенчатой экстракции при 20°C из модельных систем с ундеканом при содержании в них экстрагируемого компонента 10 мас% и массовом соотношении N,N-диметилформамид:сырье = 1:1 степень извлечения карбазола, индола, дибензотиофена, фенантрена составляет 98.8, 96.6, 93.2 и 86.2 мас% соответственно.

В работе [7] приведены результаты экстракционной очистки легкого газойля установки висбрекинга ООО «ЛУКОЙЛ–Нижегороднефтеоргсинтез» с содержанием серы 1.853 мас% и азота 465 ppm. Газойль разделяли на легкую фракцию, экстракционную очистку которой проводили фенолом с содержанием воды 10 мас%, и тяжелую фракцию (>234°C), для очистки которой использовали N-метилпирролидон с 1 мас% воды. Выбор экстрагентов проводили с учетом отсутствия образования гомогенных азеотропов с ароматическими компонентами фракций, которые осложнили бы регенерацию экстрагентов. В легкой фракции газойля преобладают насыщенные сераорганические соединения, по отношению к которым наиболее эффективен фенол [8]. В тяжелой фракции преобладают бензолы тиофена и пиррола, при экстракции которых более селективны апротонные растворители, в том числе N-метилпирролидон. Смешением выделенных рафинатов получено сырье для последующего процесса гидроочистки с содержанием серы и азота 0.44 мас% и 46 ppm соответственно.

Технологическая схема экстракционного процесса с использованием двух экстрагентов, которые необходимо отдельно регенерировать, очень сложна. Ранее предлагался подобный процесс экстракционной очистки с использованием на первой стадии

апротонного растворителя — фурфурола, а на второй стадии фенола [9], однако применения в промышленности он не получил. Совместное же использование в одноступенчатом экстракционном процессе апротонного растворителя — N-метилпирролидона и протонодонорного экстрагента — фенола не приводит к аддитивному эффекту по степени извлечения тиофеновой и сульфидной серы из-за образования водородной связи между молекулами экстрагентов [10].

Цель работы — установление степени извлечения серо- и азотсодержащих соединений, полиароматических углеводородов и олефинов при экстракционной очистке газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» с использованием растворителя — N,N-диметилформамида.

### Экспериментальная часть

Характеристика использованного в работе газойля висбрекинга приведена в табл. 1.

Содержание моноароматических и полиароматических углеводородов в газойле и рафинатах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции на жидкостном хроматографе ProStar 210 (Varian). Содержание общей серы — методом волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии на анализаторе серы Mini-Z (Rigaku). Содержание общего азота — методом высокотемпературного сжигания в среде кислорода с последующим хемилюминесцентным детектированием на анализаторе азота Antek 9000 (Antek). Фракционный состав газойля висбрекинга (191–332°C) исследовали микрометодом ASTM D7345-17\*\* с объемом пробы 10 мл с использованием автоматизированного аппарата микродистилляции PMD 110 (Instrumentation Scientifique de laboratoire).

Цетановые индексы (ЦИ) газойля висбрекинга и рафинатов рассчитывали в соответствии с ГОСТ 27768–88 «Топливо дизельное. Определение цетанового индекса расчетным методом» по формуле

$$\text{ЦИ} = 454.74 - 1641.41\rho + 774.74\rho^2 - 0.554t_{50} + 97.803(\lg t_{50})^2,$$

где  $\rho$  — плотность при 15°C (г·см<sup>-3</sup>),  $t_{50}$  — температура выкипания 50 об% фракции при атмосферном давлении (°C).

\* ГОСТ 32511–2013 (EN 590:2009). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. Diesel fuel EURO. Specifications.

\*\* ASTM D7345-17. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure (Micro Distillation Method).

**Таблица 1**  
Характеристика газойля висбрекинга

Показатель	Метод испытания	Значение показателя
Показатель преломления $n_D^{20}$	—	1.4815
Плотность при 20°C, кг·м <sup>-3</sup>	ASTM D4052-18a «Стандартный метод определения плотности, относительной плотности и силы тяжести жидкостей с помощью цифрового плотномера»	856.6
Групповой углеводородный состав, мас%: н-алканы	МВИ 11-83 «Методика выполнения измерений массовой доли индивидуальных парафиновых углеводородов и их фракций в потоках и средах технологического процесса выделения н-парафинов (Парекс) хроматографическим методом»	12.26
бромное число, г Br <sub>2</sub> /100 г	ASTM D1159-01 «Стандартный метод определения бромного числа нефтяных дистиллятов и товарных алифатических олефинов потенциометрическим титрованием»	31
сумма аренов, в том числе: моноароматические углеводороды	ГОСТ EN12916 «Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции»	33.8
полиароматические углеводороды		10.0
Содержание серы, мас%	ASTM D4294-16e1 «Стандартный метод определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах с помощью энергодисперсионной рентгеновской люминесцентной спектроскопии»	1.896
Содержание азота, ppm	ASTM D5762-18a «Стандартный метод определения содержания азота в жидких углеводородах, нефти и нефтепродуктах с помощью хемилюминесценции введенного на лодочке материала»	380
Цетановый индекс	ГОСТ 27768 «Определение цетанового индекса расчетным методом»	37.2

*N,N*-Диметилформамид (х.ч., ООО «Экрос-Аналитика») не образует гомогенных азеотропов с компонентами газойля висбрекинга ароматического характера, что позволит проводить его регенерацию из экстракционной и рафинатной фаз ректификацией [11]. Кроме того, *N,N*-диметилформамид проявляет достаточно высокие групповую селективность по отношению к ароматическим углеводородам (отношение предельных коэффициентов активности гексана и бензола в *N,N*-диметилформамиде при 30°C составляет 11.7); хорошую растворяющую способность (величина, обратная предельному коэффициенту активности бензола в *N,N*-диметилформамиде, при 30°C равна 0.690); невысокую селективность по молекулярным массам (отношение предельных коэффициентов активности гептана и гексана в *N,N*-диметилформамиде составляет при 30°C 1.237), что

позволяет эффективно экстрагировать компоненты из фракций с широкими пределами кипения.\*

Четырехступенчатую противоточную экстракционную очистку газойля висбрекинга проводили в системе четырех термостатированных делительных воронок по классической схеме, моделирующей работу экстракционной колонны, при 40°C [12]. Четырехступенчатую экстракцию в перекрестном токе проводили при той же температуре с использованием *N,N*-диметилформамида на каждой ступени при заданном массовом соотношении экстрагента и сырья.

В качестве примера приведен материальный баланс противоточной экстракции при массовом со-

\* *Gmehling J., Menke J., Schiller M.* Activity Coefficients at Infinite Dilution. Pt 3. C<sub>1</sub>–C<sub>9</sub>. Frankfurt / Main: DECHEMA (Chemistry Data Series: V. 9), 1994. P. 1001–1003.

Таблица 2

Материальный баланс четырехступенчатой противоточной экстракции газойля висбрекинга при массовом соотношении N,N-диметилформамид:сырье = 0.4:1

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	мас%	г	мас%	г	мас%
Сырье	70.1	71.38	53.0	90.28	17.1	43.3
N,N-Диметилформамид	28.1	28.62	5.7	9.72	22.4	56.7
Всего	98.2	100	58.7	100	39.5	100

Таблица 3

Характеристика рафинатов, полученных при различных массовых соотношениях N,N-диметилформамид:сырье четырехступенчатой экстракцией в перекрестном токе

Показатель	N,N-Диметилформамид:сырье		
	0.4:1	0.5:1	0.75:1
Выход рафината, мас%	44.8	36.0	33.7
Показатель преломления $n_D^{20}$	1.4570	1.4570	1.4530
Плотность при 20°C, кг·м <sup>-3</sup>	821.5	821.0	814.9
Содержание серы, мас%	0.691	0.604	0.369
Содержание азота, ppm	72	57	27
Содержание моноароматических углеводородов, мас%	12.1	12.0	7.6
Содержание полиароматических углеводородов, мас%	2.1	2.2	0.9
Бромное число, г Вг <sub>2</sub> /100 г	21.4	23.6	21.0
Степень извлечения, мас%:			
сернистых соединений	83.7	88.5	93.4
азотистых соединений	91.5	94.6	97.6
моноароматических углеводородов	77.2	81.8	89.2
полиароматических углеводородов	90.6	92.1	97.0
непредельных углеводородов	69.1	72.6	77.2

Таблица 4

Характеристика экстрактов, полученных при различных массовых соотношениях N,N-диметилформамид:сырье четырехступенчатой экстракцией в перекрестном токе

Показатель	N,N-Диметилформамид:сырье		
	0.4:1	0.5:1	0.75:1
Выход экстракта, мас%	55.2	64.0	66.3
Плотность при 20°C, кг·м <sup>-3</sup>	885.2	876.7	877.7
Содержание серы, мас%	2.87	2.63	2.65
Содержание азота, ppm	630	563	560
Содержание моноароматических углеводородов, мас%	33.2	30.5	31.8
Содержание полиароматических углеводородов, мас%	16.5	14.6	14.5
Бромное число, г Вг <sub>2</sub> /100 г	38.6	35.0	36.1

отношении N,N-диметилформамид:сырье = 0.4:1 (табл. 2). Удаление примесей экстрагента из рафинатной фазы проводили трехступенчатой реэкстракцией в перекрестном токе дистиллированной водой при

объемном соотношении к рафинатной фазе 2:1. Из экстрактной фазы N,N-диметилформамид отгоняли от экстракта вакуумной дистилляцией.

### Обсуждение результатов

Характеристика рафинатов и экстрактов, выделенных в результате экспериментов экстракции в перекрестном токе, представлена в табл. 3, 4. Наиболее высокая степень извлечения достигается для азотистых соединений, представленных в газойле висбрекинга гетероциклическими соединениями ароматического характера, которые образуют наиболее стабильные  $\pi$ -комплексы с молекулами *N,N*-диметилформамида, а гомологи индола и карбазола — еще и водородные связи. Степень извлечения полиароматических углеводородов превышает 90% даже при массовом соотношении *N,N*-диметилформамид:сырье 0.4:1. Более высокая степень извлечения полиароматических углеводородов по сравнению с моноароматическими углеводородами объясняется повышением электронодонорной способности аренов с увеличени-

ем числа ароматических циклов. Степень извлечения сернистых соединений ниже, чем полиароматических углеводородов, что обусловлено наличием в газойле не только гетероциклических сераорганических соединений ароматического характера, которые экстрагируются лучше, чем арены с тем же числом циклов, но и насыщенных сернистых соединений, неспособных к образованию  $\pi$ -комплексов и водородных связей с апротонными растворителями. Бромное число рафинатов снижается по сравнению с газойлем висбрекинга, но степень извлечения непредельных углеводородов, рассчитанная при допущении, что они представлены моноолефинами, ниже, чем моноароматических углеводородов, что объясняется их меньшей электронодонорной способностью и стабильностью  $\pi$ -комплексов с молекулами *N,N*-диметилформамида.

Недостатком многоступенчатой экстракции в перекрестном токе, обеспечивающей высокую степень

**Таблица 5**

Характеристика рафинатов и экстрактов, полученных при различных массовых отношениях *N,N*-диметилформамид:сырье четырехступенчатой противоточной экстракцией

Показатель	<i>N,N</i> -Диметилформамид:сырье		
	0.4:1	0.5:1	0.75:1
<b>Характеристика рафинатов</b>			
Выход рафината, мас%	75.6	73.1	60.9
Показатель преломления $n_D^{20}$	1.4650	1.4640	1.4625
Плотность при 20°C, кг·м <sup>-3</sup>	831.4	828.7	822.2
Содержание серы, мас%	1.31	1.06	0.731
Содержание азота, ppm	90	87	65
Содержание моноароматических углеводородов, мас%	19.1	19.0	15.5
Содержание полиароматических углеводородов, мас%	4.4	3.7	2.0
Бромное число, г Br <sub>2</sub> /100 г	27.8	27.5	27.3
Степень извлечения, мас%:			
сернистых соединений	47.8	59.1	76.5
азотистых соединений	82.1	83.3	89.6
моноароматических углеводородов	39.3	41.7	60.3
полиароматических углеводородов	66.7	73.0	87.8
непредельных углеводородов	32.2	35.2	46.4
Цетановый индекс	51.5	52.4	54.8
<b>Характеристика экстрактов</b>			
Выход экстракта, мас%	24.4	26.9	39.1
Плотность при 20°C, кг·м <sup>-3</sup>	935.0	932.4	921.3
Содержание серы, мас%	3.70	4.15	3.75
Содержание азота, ppm	1280	1180	827
Содержание моноароматических углеводородов, мас%	38.5	36.8	36.7
Содержание полиароматических углеводородов, мас%	27.4	27.0	22.7

Таблица 6

Характеристика рафинатов, полученных одноступенчатой экстракцией N,N-диметилформамидом и экстракционной системой N,N-диметилформамид–гептан

Показатель	N,N-Диметилформамид	N,N-Диметилформамид–гептан
Массовое соотношение:		
N,N-диметилформамид:сырье	0.75:1	0.7:1
гептан:сырье	—	0.3
Выход рафината, мас%	79.04	89.0
Показатель преломления $n_D^{20}$	1.4675	1.4670
Плотность при 20°C, кг·м <sup>-3</sup>	841.5	824.7
Содержание серы, мас%	1.32	1.30
Содержание азота, ppm	239	192
Содержание полиароматических углеводородов, мас%	3.9	6.3
Степень извлечения, мас%:		
сернистых соединений	45.0	39.0
азотистых соединений	50.3	55.0
полиароматических углеводородов	69.2	44.0

извлечения из газойля висбрекинга нежелательных компонентов, является низкий выход рафината, вследствие чего в промышленности применяется в основном противоточная экстракция.

Характеристика рафинатов и экстрактов, полученных при четырехступенчатой противоточной экстракции, приведена в табл. 5. Выход рафинатов при переходе от экстракции в перекрестном токе к противоточному процессу повышается на 30 мас% и более, однако качество рафинатов, как и следовало ожидать, снижается. Последовательность групп экстрагируемых компонентов по степени извлечения сохраняется такой же: азотистые соединения > полиароматические углеводороды > сернистые соединения > моноароматические углеводороды > непредельные углеводороды.

О снижении содержания соединений ароматического характера в рафинатах свидетельствуют пониженные по сравнению с сырьем значения показателей преломления, плотности.

Важное преимущество процесса экстракции перед гидроочисткой — значительное увеличение цетанового индекса рафинатов — на 14–17.5 цетановой единицы по сравнению с газойлем висбрекинга. Это также следствие удаления полициклоаренов, характеризующихся отрицательными цетановыми числами, при гидрировании которых цетановые числа циклоалканов возрастают незначительно.

Даже при низком массовом соотношении N,N-диметилформамида и газойля висбрекинга (0.4–0.5):1 степень извлечения сернистых соединений составляет 50–60%. При экстракционной очистке

прямогонных дизельных фракций для достижения таких показателей обессеривания требуется отношение экстрагентов к сырью в 5–8 раз более высокое [13]. Это объясняется преобладанием в газойле висбрекинга голоядерных сераорганических соединений ароматического характера (или с короткими алкильными заместителями), которые сравнительно легко экстрагируются, как и аналогичные полициклоарены и азотсодержащие гетероциклические соединения.

При близких показателях обессеривания и деазотирования использование экстракционной системы, включающей неполярный растворитель, позволяет повысить выход рафината на 10 мас% (табл. 6). Гептан, плохо растворимый в N,N-диметилформамиде, концентрируется в рафинатной фазе и образует с насыщенными углеводородами системы, близкие к идеальным, а с гетероатомными компонентами — неидеальные системы с положительными отклонениями от закона Рауля. Содержание насыщенных углеводородов в рафинатной фазе повышается, а в экстрактной фазе снижается, что приводит к увеличению коэффициентов разделения и выхода рафината.

## Выводы

Четырехступенчатая противоточная экстракционная очистка газойля висбрекинга при невысоких массовых соотношениях N,N-диметилформамида и сырья (0.4–0.5):1 обеспечивает степень извлечения азотистых компонентов, полиароматических углево-

дородов и сернистых соединений на уровне 82–83, 67–73 и 48–59 мас% соответственно при выходе рафината 73–76 мас%. Повышение выхода рафината возможно при использовании экстракционной системы, включающей кроме N,N-диметилформамида неполярный растворитель, например гептан.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

А. В. Камешков – постановка задач и плана исследования и участие в обсуждении результатов; А. А. Гайле — написание текста статьи; М. Ахмад — сбор литературных данных, анализ сырья; А. Р. Воробьева — проведение экстракционных экспериментов и теоретических расчетов; П. Ю. Башмаков — анализ полученных продуктов.

### Информация об авторах

*Камешков Алексей Викторович*, к.т.н., директор технический ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6542-2798>

*Гайле Александр Александрович*, д.х.н., проф., профессор кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1897-8053>

*Ахмад Мария*,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0412-8373>

*Воробьева Анастасия Романовна*,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1997-4089>

*Башмаков Павел Юрьевич*,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8586-7919>

### Список литературы

- [1] *Солодова Н. А., Емельянычева Е. А.* Висбрекинг. Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. С. 12.
- [2] *Seki H., Kamata F.* Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization // *Energy and Fuels*. 2000. V.14. N 5. P. 980–985. <https://doi.org/10.1021/ef000009m>
- [3] *Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S.* Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // *Catal. Today*. 2010. V. 153. P. 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- [4] *Van der Berg J. P., Lucien J. P., Germaine G., Thielemans G. L. B.* Deep desulphurization and aromatics saturation for automotive gasoil manufacturing // *Fuel Proc. Technol.* 1993. V. 35. P. 119–136. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(93\)90088-L](https://doi.org/10.1016/0378-3820(93)90088-L)
- [5] *Виноградова Н. Я., Гуляева Л. А., Хавкин В. А.* О современных технологиях глубокой гидроочистки дизельных топлив // *Технология нефти и газа*. 2008. № 1. С. 4–9.
- [6] *Верещагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Землянский О. В., Бедда К.* Фазовые равновесия жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан–арен (или гетероциклическое соединение)–N,N-диметилформамид // *Нефтеперераб. и нефтехимия*. 2017. № 10. С. 29–37.
- [7] *Шишкин С. Н., Гайле А. А., Бакаушина Д. А., Кузичкин Н. В.* Экстракционная очистка легкого газойля висбрекинга // *ЖПХ*. 2013. Т. 86. № 5. С. 707–710 [*Shishkin S. N., Gaile A. A., Bakaushina D. A., Kuzichkin N. V.* Extractive purification of light visbreaker gasoil // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 5. P. 654–657. <https://doi.org/10.1134/S1070427213050078>].
- [8] *Паус М. А., Бондаренко М. Ф., Абрамович З. И., Круглов Э. А.* Коэффициенты активности сернистых соединений в различных экстрагентах // *Нефтехимия*. 1975. Т. 15. № 4. С. 626–629.
- [9] *Бондаренко М. Ф., Паус М. А., Абрамович З. И.* Получение концентратов сульфидов из дистиллятов нефти экстракцией органическими растворителями // *Нефтехимия*. 1977. Т. 17. № 6. С. 904–909.
- [10] *Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Хасанова А. А.* Экстракционная очистка атмосферного газойля смешанными экстрагентами и экстракционными системами, включающими неполярный растворитель // *Нефтеперераб. и нефтехимия*. 2015. № 12. С. 3–6.
- [11] *Камешков А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Воробьева А. Р.* Образование азеотропных смесей диметилформамида с углеводородами // *Нефтеперераб. и нефтехимия*. 2021. № 1. С. 9–12.
- [12] *Альдерс Л.* Жидкостная экстракция. М.: ИЛ, 1969. С. 125.
- [13] *Гайле А. А., Верещагин А. В., Клементьев В. Н.* Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Ч. 2. Использование органических растворителей в качестве экстрагентов (обзор) // *ЖПХ*. 2019. Т. 92. № 5. С. 547–559. <https://doi.org/10.1134/S0044461819050013> [*Gaile A. A., Klement'ev V. N., Vereshchagin A. V.* Refining of diesel and ship fuels by extraction and combined methods. Part 2. Use of organic solvents as extractants // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 5. P. 583–595. <https://doi.org/10.1134/S107042721905001X>].

## К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ СТАНИСЛАВА ИВАНОВИЧА КОЛЬЦОВА (1931–2003)



30 августа 2021 г. исполнилось 90 лет со дня рождения доктора химических наук профессора Станислава Ивановича Кольцова — выпускника Ленинградского технологического института им. Ленсовета, известного своими работами в области химии и химических превращений твердых веществ, одного из главных создателей метода молекулярного наслаивания.

Станислав Иванович родился 30 августа 1931 года в станице Пролетарская Ростовской области СССР. В 1950 г. после окончания средней школы поступил в Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, который окончил в 1955 г. с отличием с присвоением квалификации инженера-технолога химика.

Вся последующая научная и педагогическая деятельность С. И. Кольцова до последних дней жизни была связана с Ленинградским технологическим институтом им. Ленсовета. После окончания института он был зачислен аспирантом на кафедру аналитической химии, а по завершении обучения в аспирантуре работал на этой же кафедре младшим научным сотрудником (1958–1959), старшим инженером (1959–1965), старшим научным сотрудником (1965–1970). В 1963 г. он защитил кандидатскую диссертацию, в 1971 г. — диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук. С 1974 по 1982 г. Станислав Иванович возглавлял кафедру химии твердых веществ, созданную его учителем В. Б. Алесковским в 1967 г., который с 1974 г. возглавлял Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова. В 1974–1982 гг. д.х.н. Кольцов С. И. был деканом специального факультета по переподготовке кадров по новым перспективным направлениям науки и техники. С 1982 г. работал на кафедре в должности профессора.

С. И. Кольцов внес большой вклад в развитие представлений о химии и путях превращений твердых веществ, базирующихся на сформулированной В. Б. Алесковским в 1952 г. «остовой» гипотезе и предложенной его учителем химической модели твердого тела. Им совместно с В. Б. Алесковским была разработана классификация рядов твердых соединений, различающихся молекулярной массой остова (гомологические ряды твердых соединений) и, при неизменности остова, различным набором функциональных групп на поверхности (псевдоморфозы — генетические ряды твердых соединений). Каждый член такого гомологического или генетического ряда является, с позиций химии надмолекулярных соединений, новым веществом со своим составом, строением и свойствами.

С. И. Кольцов начал научную деятельность с изучения реакций хлоридов различных элементов

с функциональными группами твердого тела (такой синтез в середине шестидесятых годов получил название «метод молекулярного наслаивания»). Именно в Журнале прикладной химии появились первые статьи, посвященные этому методу. В кандидатской диссертации С. И. Кольцова получили экспериментальное обоснование представления об «остовной» гипотезе на примере взаимодействия тетрахлорида углерода с силикагелем.

Завершающим этапом создания научных основ метода молекулярного наслаивания явилась докторская диссертация С. И. Кольцова («Синтез твердых веществ методом молекулярного наслаивания»), в которой дано определение разработанного прецизионного приема синтеза твердых веществ, сформулированы его принципы и экспериментально проиллюстрированы синтетические возможности, предложена классификация реакций молекулярного наслаивания, подразделяющихся на равномерные, равномерно-чередующиеся, затухающие. В работе также впервые введен термин «химическая сборка» твердых веществ методом молекулярного наслаивания.

На основании данных, представленных в работах С. И. Кольцова, и результатов последующих исследований был предложен процесс химической сборки твердых веществ методом молекулярного наслаивания, с помощью которого можно синтезировать на поверхности твердофазной матрицы наноструктуры

различного химического состава (монослои, в том числе многокомпонентные), а также осуществлять поэтапную химическую сборку соединений, химически связанных с поверхностью.

Совместно с учениками С. И. Кольцов выявил ряд важных закономерностей в продуктах, полученных методом молекулярного наслаивания, которые получили экспериментальное обоснование при использовании разработанного процесса в различных областях твердофазного материаловедения. К ним относятся:

— эффект монослоя, т. е. резкое скачкообразное изменение свойств материала при нанесении на поверхность от одного до четырех монослоев вещества-модификатора;

— эффект перекрывания подложки, который характеризует полное физическое перекрывание поверхности матрицы после формирования на поверхности от четырех до шести и более монослоев вещества-модификатора;

— эффект многокомпонентной системы (в том числе синергические структуры) в продуктах синтеза нанопокровов сложного состава при создании градиентных «умных» материалов с новыми свойствами;

— эффект взаимного согласования структуры поверхности подложки и наращиваемого слоя, влияющий на фазовые и химические превращения твердого тела.



Коллектив кафедры химии твердых веществ ЛТИ им. Ленсовета (1974 г.).  
Сидит в центре заведующий кафедрой С. И. Кольцов.



Группа молекулярного наслаивания на кафедре химии твердых веществ ЛТИ им. Ленсовета (1973 г.).  
Стоит третий справа С. И. Кольцов.

Результаты ранее проведенных фундаментальных и прикладных исследований нашли применение при создании и организации в середине восьмидесятых годов под руководством и при непосредственном участии С. И. Кольцова производства новых материалов, полученных методом молекулярного наслаивания и внедренных в промышленность. Это относится к образцам на основе промышленных силикагелей, модифицированных по новой технологии фосфор-оксидными слоями (сорбент ФС-1-3 на пары воды, аминов, органических веществ) и ванадийоксидным монослоем (сорбент-индикатор на пары воды ИВС-1). Новые сорбенты поставляются и в настоящее время на промышленные предприятия и используются для стабилизации газовой среды в герметичных изделиях авиаприборостроения и других отраслей.

Внедрение в промышленность новых материалов, созданных по технологии молекулярного наслаивания, способствовало постановке исследований по разработке не только лабораторных, но и прообразов промышленных установок для реализации указанного процесса.

Станислава Ивановича всегда отличала скромность, высокая работоспособность, он был талантливым экспериментатором. Созданные им научные основы метода молекулярного наслаивания, предложенные схемы синтетических установок легли в основу создания современного высокотехнологичного

процесса, который находит все более широкое применение в микроэлектронике и других отраслях.

Разработанный С. И. Кольцовым метод молекулярного наслаивания в настоящее время является динамично развивающимся направлением нанотехнологии. Мировым научным сообществом признан приоритет российских ученых и С. И. Кольцова в создании указанного прецизионного синтеза.

Первые публикации С. И. Кольцова по методу молекулярного наслаивания в Журнале прикладной химии:

*Кольцов С. И.* Изучение взаимодействия трихлорсилана с силикагелем // ЖПХ. 1965. Т. 38. № 6. С. 1384.

*Кольцов С. И., Алесковский В. Б.* Взаимодействие четыреххлористого титана с кремнеземом // ЖПХ. 1967. Т. 40. № 4. С. 907.

*Кольцов С. И., Кузнецова Г. Н., Алесковский В. Б.* Изучение стехиометрии продуктов реакции трихлорсилана с функциональными группами поликремнекислоты // ЖПХ. 1967. Т. 40. № 12. С. 2774–2777.

*Кольцов С. И.* Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого титана с силикагелем // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 5. С. 1023–1028.

*Ученик С. И. Кольцова  
д.х.н. профессор А. А. Малыгин*