

СОДЕРЖАНИЕ

Якубсон К. И.

Перспективы использования водорода в различных отраслях мировой экономики как одно из направлений ее декарбонизации (обзор)	275
---	-----

Морачевский А. Г.

Термодинамические и электрохимические исследования сплавов калий–сурьма (обзор).	312
--	-----

Неорганический синтез и технология неорганических производств

Ежов И. С., Назаров Д. В., Вишняков П. С., Коштыл Ю. М., Румянцев А. М., Кумар Раджеш, Попович А. А., Максимов М. Ю.

Использование эквивалентного напуска реагентов при получении покрытий Ni–Mn–O методом молекулярного наслаивания	323
---	-----

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Федосеев М. С., Державинская Л. Ф., Борисова И. А., Ощепкова Т. Е.

Анионная полимеризация эпоксидных смол под действием имидазолов	328
---	-----

Композиционные материалы

Аюрова О. Ж., Кожеевникова Н. М., Корнопольцев В. Н., Могнонов Д. М.

Теплофизические свойства полимерного композита политетрафторэтилен/CaF ₂ -оксифторидное стекло	337
---	-----

Микова Н. М., Иванов И. П., Жижаев А. М., Цыганова С. И., Кузнецов Б. Н.

Синтез и свойства углеродных гелей на основе таннинов коры лиственницы и гидролизного лигнина	344
---	-----

Шилова С. В., Миргалеев Г. М., Барабанов В. П.

Микросферы альгината кальция, модифицированные хитозаном, для иммобилизации цефотаксима	353
---	-----

Цыганова С. И., Фетисова О. Ю., Мазурова Е. Н., Таран О. П., Кузнецов Б. Н.

Синтез и свойства магнитовосприимчивых пористых углеродных материалов на основе гидролизного лигнина, модифицированного ZnCl ₂ и FeCl ₃	360
---	-----

Катализ

Карпов Г. О., Бермешев М. В.

Аддитивная полимеризация циклопентадиена в присутствии каталитических систем на основе комплексов Pd(0) и органических сокатализаторов	369
--	-----

Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А., Насыров И. Ш., Фаизова В. Ю.

Исследование кинетической неоднородности каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния в производстве 1,4- <i>цис</i> -полиизопрена	375
---	-----

Органический синтез и технология органических производств

Гимадиева А. Р., Хазимуллина Ю. З., Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г.

Способ получения 5-гидрокси-6-метилурацила и 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила — эффективных иммуномодуляторов и антиоксидантов 382

Петухова Н. И., Зорин В. В., Сакаева А. Р., Митягина А. В., Нуриева Э. Р., Выдрина В. А., Яковлева М. П., Ишмуратов Г. Ю.

Энантиселективное биовосстановление 5-гексен-2-она в направленном синтезе феромонов насекомых . . . 389

Сорбционные и ионообменные процессы

Алифханова Л. М. к., Петрова Ю. С., Кузнецова К. Я., Землякова Е. О., Пестов А. В., Неудачина Л. К.

Селективность сорбции палладия(II) поли(N-2-сульфоэтилаллиламином) в статических и динамических условиях 399

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ МИРОВОЙ ЭКОНОМИКИ КАК ОДНО ИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ЕЕ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ (обзор)

© К. И. Якубсон

Институт проблем нефти и газа РАН,
119333, г. Москва, ул. Губкина, д. 3
E-mail: kris.yakubson@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 января 2022 г.
После доработки 31 марта 2022 г.
Принята к публикации 31 марта 2022 г.

В обзоре рассмотрены современное состояние и перспективы использования водорода в различных отраслях мировой экономики: в промышленности (нефтеперерабатывающей, химической, сталелитейной, цементной), на транспорте (дорожном, железнодорожном, морском и авиационном), при производстве и распределении электрической и тепловой энергии как одно из эффективных направлений ее декарбонизации. Анализируются возможность и оценивается эффективность использования водорода, аммиака, метанола и синтетического керосина в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания и газовых турбин в различных видах транспорта и при производстве электрической и тепловой энергии. Показана необходимость и рассматриваются различные способы длительного хранения водорода для снижения влияния на работу электрических сетей сезонной неравномерности производства электроэнергии, генерируемой возобновляемыми источниками энергии. Анализируются возможности различных способов утилизации CO₂, образующегося при производстве водорода методом паровой конверсии метана, на промышленных предприятиях, использующих его для собственных нужд.

Ключевые слова: водород; паровая конверсия метана; электролиз воды; эмиссия углекислого газа; декарбонизация экономики

DOI: 10.31857/S004446182203001X, EDN: DENFCG

Введение

Масштабное использование водорода в различных отраслях мировой экономики является одним из основных направлений ее декарбонизации.¹ К концу 2021 г. правительства 19 стран и Европейская комиссия, представляющая согласованную позицию всех стран Европейского союза, опубликовали стра-

тегии (программы) развития водородных технологий и дорожные карты их реализации.² На эти цели они планируют инвестировать до 2030 г. 75 млрд \$. Еще 300 млрд \$ будет выделено промышленными компаниями для выполнения более 200 водородных проектов в различных регионах мира.³ По оценке

¹ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

² Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

³ Hydrogen Insights A perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness February

Международного энергетического агентства (МЭА) (International Energy Agency, IEA), для достижения углеродной нейтральности мировой экономики к 2050 г. в развитие производства и использования водорода в ближайшие 10 лет необходимо инвестировать существенно большие средства — до 1200 млрд \$.¹ Спрос на водород постоянно растет. С 70-х годов прошлого столетия, когда под влиянием мирового нефтяного кризиса водород начали рассматривать как альтернативный энергоноситель, его производство увеличилось в 5 раз и в 2020 г. достигло 90 млн т.² Основная часть водорода, произведенного в 2020 г., была получена из ископаемого топлива: 59% — паровой конверсией метана, 19% — гидрогенизацией угля, 0,5% — риформингом нефтяного сырья. Доля водорода, полученного в процессе электролиза воды, составила менее 1%. Еще около 21% водорода было побочным продуктом других технологических процессов, в основном каталитического риформинга нефти на нефтеперерабатывающих заводах.³ Использование ископаемого топлива в качестве основного сырья для производства водорода приводит к значительной эмиссии CO₂, достигшей в 2020 г. 900 млн т.⁴

В настоящее время практически весь произведенный водород используют при проведении техноло-

гических процессов на предприятиях химической, нефтеперерабатывающей и сталелитейной промышленности. Переход к низкоуглеродной экономике будет стимулировать развитие других областей применением водорода, таких как транспорт (наземный, морской и воздушный), накопление и распределение электроэнергии от возобновляемых источников энергии, производство тепловой энергии для использования в цементной и сталелитейной промышленности, для теплоснабжения зданий.⁵ Это потребует существенного увеличения производства водорода. К настоящему времени еще не сформировалась согласованная оценка темпов развития водородной энергетики. Сопоставление данных существующих прогнозов по ожидаемому к 2050 г. объему рынка водорода показывает, что расхождение оценок достигает нескольких раз [1]. Водородный Совет (Hydrogen Council) ожидает, что в 2050 г. будет произведено 546 млн т водорода.⁶ Согласно мнению экспертов МЭА, опубликованному в 2020 г., такой уровень производства водорода может быть достигнут только к 2070 г., в 2050 г. он составит лишь 280 млн т.⁷ Однако уже в 2021 г. МЭА в докладе о роли водородных технологий в обеспечении достижения нулевых выбросов углекислого газа к 2050 г., подготовленному к Конференции Организации Объединенных Наций по изменению климата [Глазго, 31.10–12.11 2021 г. (КС-26)], этот прогноз был пересмотрен и предложены существенно более высокие целевые ориентиры

2021. Hydrogen Council, McKinsey & Company. <https://hydrogencouncil.com/en/hydrogen-insights-2021/>

Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

¹ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

² Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

³ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

⁴ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

⁵ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

Hydrogen Insights. A perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness. February 2021. Hydrogen Council, McKinsey & Company. <https://hydrogencouncil.com/en/hydrogen-insights-2021/>

Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

⁶ Hydrogen scaling up. A sustainable pathway for the global energy transition. Hydrogen Council, November 2017. <https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-scaling-up-Hydrogen-Council.pdf>

⁷ Global hydrogen production in the Sustainable Development Scenario, 2019–2070. IEA, 23.09.2020. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-hydrogen-production-in-the-sustainable-development-scenario-2019-2070>

Energy Technology Perspectives. IEA. 2020. https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf

роста производства водорода: в 2030 г. оно должно составить 212 млн т и увеличиться до 528 млн т к 2050 г.¹ При этом 70% произведенного в 2030 г. водорода должно быть низкоуглеродным: «зеленым», получаемым электролизом воды [2], и «голубым», получаемым паровой конверсией метана с последующим улавливанием и утилизацией образующегося CO₂ [3]. К 2050 г. низкоуглеродным будет практически весь водород, используемый в экономике. Прогнозируют, что в 2030 г. низкоуглеродный водород на 54% будет состоять из «зеленого» и на 46% из «голубого» водорода. К 2050 г. доля «зеленого» водорода возрастет до 62%. Для этого необходимо будет довести суммарную мощность электролизеров к 2030 г. до 850 ГВт и до 3500 ГВт к 2050 г. В 2050 г. для производства запланированных 320 млн т «зеленого» водорода будет затрачено 15 000 ТВт·ч электроэнергии, из которых 95% будет получено от возобновляемых источников энергии и 5% на атомных электростанциях.² Для производства в 2050 г. запланированных 200 млн т «голубого» водорода потребуется затратить 950 млрд м³ природного газа и создать установки для улавливания 1.8 млрд т CO₂. Помимо значительных энергетических ресурсов для производства низкоуглеродного водорода необходимо большое количество пресной воды. В 2050 г. на эти цели потребуется затратить 5800 млн м³ воды, что соответствует 12% ее текущего потребления в энергетическом секторе.³ В условиях нарастающего в мире дефицита пресной воды [4] все большее значение приобретает разработка технологий, позволяющих использовать при производстве электролизного водорода соленую, в том числе морскую воду [5].⁴

Рост производства водорода будет сопровождаться существенным изменением структуры его потребления. В 2020 г. 83% водорода произвели на предприятиях, использующих его для собственных нужд в различных технологических процессах («кэптивный» водород). Прогнозируют, что доля «кэптивного» водорода снизится до 40% к 2030 г. и до 20% к 2050 г. Остальной водород будет поступать на рынок.

¹ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

² Там же.

³ Там же.

⁴ Там же.

Масштабное применение водорода в различных отраслях экономики позволит снизить выбросы CO₂ за 2020–2050 гг. суммарно на 60 млрд т, что в 1.7 раза превышает объем мировых выбросов CO₂ в 2020 г.⁵ При этом до 2030 г. снижение выбросов в основном будет определяться масштабами модернизации производства водорода на действующих и вновь создаваемых предприятиях нефтеперерабатывающей и химической промышленности. В последующие годы, когда будет создана инфраструктура для транспортировки и хранения водорода, снижение выбросов будет определяться темпами декарбонизации транспорта и тех секторов экономики, где затруднена либо невозможна электрификация технологических процессов, в первую очередь цементной и сталелитейной промышленности.⁶

Цель обзора — анализ современного состояния и перспектив применения водорода в различных отраслях мировой экономики как необходимого условия ее декарбонизации.

Использование водорода в нефтепереработке

Основными технологическими процессами нефтепереработки, в которых используют водород, являются гидрокрекинг и гидроочистка (десульфуризация). На эти цели в 2020 г. было затрачено 40 млн т водорода.⁷ Мировыми лидерами нефтеперерабатывающей промышленности уже в течение многих лет являются США и Китай, которые в 2020 г. произвели 769 и 648 млн т нефтепродуктов⁸ и израсходовали на эти цели 7 и 12 млн т водорода соответственно.⁹ Основные факторы, определяющие эффективность использования водорода в процессах нефтепереработки, проанализированы в обзоре Argonne National

⁵ Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2020 — Analysis. IEA. 2 March 2021. <https://www.iea.org/articles/global-energy-review-co2-emissions-in-2020>

⁶ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

Energy Technology Perspectives. IEA, 2020. https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf

⁷ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

⁸ Global Energy Statistical Yearbook. 2020. <https://yearbook.enerdata.ru/total-energy/world-energy-production.html>

⁹ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

Laboratory [6]. В настоящее время в США водород используют для следующих основных процессов нефтепереработки: 32% идет на гидрокрекинг тяжелой нефти для получения дизельного топлива, 28% — на гидроочистку тяжелой нефти для получения дизельного топлива с низким содержанием серы, 18% — на каталитический крекинг тяжелой нефти с последующей гидроочисткой, 4% — на сероочистку нефти. Количество водорода, используемого для переработки одинакового количества сырой нефти нефтеперерабатывающими заводами, расположенными в различных регионах страны, существенно различается, что обусловлено различием физико-химических свойств перерабатываемой нефти. В работе приведена зависимость, связывающая количество использованного водорода с основными характеристиками поступающей на завод нефти: типом нефти по классификации The American Petroleum Institute (API) (плотность нефти в градусах API изменялась от 28.5 до 34.3), содержанием в ней серы (0.65–1.6%), а также содержанием сжиженного нефтяного газа и соотношением бензина и дизельного топлива в продуктах ее переработки (0.5–5.8) [6]. В период с 2009 по 2016 г. расход водорода на переработку 1 т нефти в стране увеличился на 30% и составил около 6.3 кг H₂ на 1 т нефти. Общее потребление водорода нефтеперерабатывающей промышленностью США за этот период выросло почти в 1.5 раза и составило в 2016 г. 5.8 млн т. Прогнозируют, что к 2030 г. оно достигнет 7.5 млн т [6]. Это будет обусловлено не только ростом добычи нефти в стране, но и повышением в перерабатываемом сырье доли тяжелой нефти и увеличением потребления дизельного топлива по сравнению с бензином.

В настоящее время 45% водорода, используемого нефтеперерабатывающей промышленностью США, получают методом паровой конверсии метана непосредственно на нефтеперерабатывающих заводах. Примерно 20% водорода поступает с установок каталитического риформинга, еще 35% водорода покупают на рынке, где сегодня преобладает водород, получаемый паровой конверсией метана.¹ Существенно другую структуру производства водорода имеет нефтеперерабатывающая промышленность стран Европейского Союза: 52% приходится на попутный

водород каталитического риформинга и лишь 35% на водород паровой конверсии метана. В Китае 10% водорода на нефтеперерабатывающие заводы поступает с установок газификации угля.²

Роль гидропроцессов в мировой нефтеперерабатывающей промышленности обусловлена влиянием нескольких факторов. В XXI веке произошло существенное ужесточение требований к допустимому содержанию серы в органическом топливе. Так, в США нефтеперерабатывающие заводы обязали с 01.01.2017 поставлять на рынок бензин, содержание серы в котором на 97% меньше, чем в бензинах, произведенных в 2004 г.³ Для автотранспорта США с 2010 г. рекомендовано использовать дизельное топливо марки USLD, содержащее не более 15 ppm серы [7]. Еще более жесткие требования к содержанию серы в автомобильном топливе, не более 10 ppm, действуют в странах ЕС.⁴ В 2020 г. в 7 раз, с 3.5 до 0.5%, уменьшено допустимое содержание оксида серы в судовом топливе.⁵ По мнению экспертов МЭА, потенциал современных методов гидроочистки для дальнейшего снижения серосодержания органических топлив еще не исчерпан: за счет этого к 2030 г. потребность в водороде для десульфуризации нефти увеличится на 7%.⁶ Однако значительно более сильное влияние на использование водорода в нефтеперерабатывающей промышленности будут оказывать уменьшение добычи нефти⁷ и декарбонизация мирового транспорта. Прогнозируют, что уже к 2040 г. потребление ископаемого топлива различными транспортными средствами уменьшится в 2 раза по сравнению с 2020 г. и составит 50% от общего количества

² Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

³ Diesel Fuel Standards. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/diesel-fuel-standards/diesel-fuel-standards-and-rulemakings>

⁴ Transport Policy.net. EU: Fuels: Diesel and Gasoline. <https://www.transportpolicy.net/standard/eu-fuels-diesel-and-gasoline/>

⁵ Sulphur oxides (SO_x) and Particulate Matter (PM) — Regulation 14. International Maritime Organization (IMO). [http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Pages/Sulphur-oxides-\(SO_x\)-Regulation-14.aspx](http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Pages/Sulphur-oxides-(SO_x)-Regulation-14.aspx)

⁶ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

⁷ World Energy Outlook 2021. Report extract Overview. International Energy Agency. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021/overview>

¹ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

Gasoline and the environment. U. S. Energy Information administration. <https://www.eia.gov/energyexplained/gasoline/gasoline-and-the-environment.php>

потребляемой энергии. В 2050 г. его доля не превысит 10%.¹ Это приведет к снижению спроса на водород при производстве нефтепродуктов. При реализации сценария достижения углеродной нейтральности к 2050 г. потребление водорода предприятиями нефтеперерабатывающей промышленности может уменьшиться до 25 млн т в 2030 г. и до 10 млн т к 2050 г. Предполагается, что часть избыточных мощностей по производству водорода будет использована непосредственно на нефтеперерабатывающих заводах для получения синтетического водородного топлива и обезуглероживания ряда высокотемпературных тепловых операций, а также для продажи предприятиям других секторов экономики.²

Нефтеперерабатывающие заводы являются вторыми по величине локализованными источниками выбросов CO₂, уступая лишь тепловым электростанциям. Основными источниками выбросов углекислого газа на нефтеперерабатывающих заводах являются крупные стационарные установки сжигания топлива (паровые котлы, технологические печи, технологические нагреватели и др.) и большое количество небольших источников с низкой концентрацией CO₂. Суммарно на эти источники приходится не менее 80% выбросов CO₂ завода. До 20% выбросов CO₂ образуется при производстве водорода методом паровой конверсии углеводородов. Эти выбросы, характеризующиеся высокой концентрацией и высоким давлением CO₂, рассматриваются специалистами компании Shell как наиболее экономически привлекательный объект утилизации выбросов CO₂ нефтеперерабатывающих заводов [8]. В 2020 г. суммарный объем выбросов CO₂ мировой нефтеперерабатывающей промышленностью, обусловленных производством водорода, составил 200 млн т.³ Для радикального снижения выбросов CO₂ необходимо дооснащение существующих установок по производству водорода системами улавливания CO₂ либо переход на использование электролизного водорода. Экспертные оценки показывают, что в среднесрочной перспективе

наиболее реалистичным является первый вариант. К настоящему времени на шести нефтеперерабатывающих заводах уже действуют системы улавливания CO₂ (в Нидерландах, Франции, Канаде и Японии) и еще 30 подобных проектов находится на различных стадиях проектирования и реализации.⁴ Несмотря на очевидные возможности использования в процессах нефтепереработки электролизного водорода, на сегодня существуют лишь две действующие установки и несколько проектов создания электролизных установок на нефтеперерабатывающих заводах, в частности, на заводе компании Royal Dutch Shell в Германии (проект REFHYNE), где в 2018 г. началось строительство электролизера мощностью 10 МВт, который сможет производить около 1300 т водорода в год. Срок завершения проекта — декабрь 2022 г.⁵ К реализации еще большего по масштабу проекта производства «зеленого» водорода с помощью электролизера мощностью 50 МВт для нефтеперерабатывающего завода в Линдене Германии приступила компания British Petroleum.⁶ Приобретение нефтеперерабатывающими заводами значительных объемов водорода на рынке (в 2018 г. — около 5 млн т⁷) создает благоприятные предпосылки для поставок «зеленого» водорода, которые в перспективе могут в больших объемах производиться за счет электроэнергии, генерируемой возобновляемыми источниками энергии⁸ [9], и электроэнергии атомных электростанций⁹ [4]. Масштабы производства «голубого» и «зеленого» водорода для нефтеперерабатывающих заводов либо приобретения его на рынке определяются экономическими и регуля-

⁴ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

⁵ Clean Refinery Hydrogen for Europe. <https://refhyne.eu/>

⁶ Lingen Refinery Green Hydrogen Project. <https://www.nsenergybusiness.com/projects/lingen-refinery-green-hydrogen-project/>

⁷ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

⁸ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

⁹ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

¹ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

² Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

³ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

торными экологическими критериями. Модернизация установок парового риформинга с целью перехода на получение «голубого» водорода повышает стоимость производимых нефтепродуктов на 0.25–0.50 \$.¹ Еще выше дополнительные затраты при производстве «зеленого» водорода. По мнению экспертов МЭА, государство должно создавать экономические стимулы для перехода нефтеперерабатывающих заводов на использование «голубого» и «зеленого» водорода. В качестве возможных вариантов таких стимулов рассматриваются: значительное повышение стоимости выбросов CO₂, законодательно закреплённые требования к величине углеродного следа моторного топлива, учитывающего полный жизненный цикл его производства (уже действует в странах ЕС и некоторых штатах США), льготные инфраструктурные кредиты и др.² [10].

Использование водорода в химической промышленности

Химическая промышленность потребляет 46 млн т водорода, из которых 33 млн т используют для производства аммиака и 13 млн т для производства метанола.³ Основную часть водорода (65%) на предприятиях химической промышленности получают за счет паровой конверсии метана, 30% — гидрогенизацией угля, 5% — из нефтяного сырья. В Китае с использованием водорода, полученного из угля, производят более половины аммиака и почти 70% метанола. В 2018 г. на производство водорода для нужд химической промышленности было израсходовано 270 млн т ископаемого топлива.⁴

Одной из важнейших отраслей химической промышленности является производство аммиака. На его основе получают химические продукты, востребованные в различных секторах экономики. Около 80% производимого аммиака и необходимого для

этого водорода используют для получения азотных удобрений, более половины которых составляет карбамид⁵ [11]. Сложившаяся структура использования аммиака показывает, что развитие его производства в значительной степени будет определяться мировым спросом на азотные удобрения, который стимулируется основными трендами развития мирового сельского хозяйства [12]. Мировое производство аммиака составило в 2020 г. 175 млн т,⁶ увеличившись за последние десять лет на 17%.⁷ Примерно на такую же величину за этот период выросло и производство азотных удобрений.⁸ Прогнозируют, что в среднесрочной перспективе производство аммиака будет увеличиваться примерно на 1.6% в год и к 2030 г. составит 215 млн т, а к 2050 г. достигнет 250 млн т.⁹ Производство аммиака сопровождается эмиссией значительного количества углекислого газа, 30–40% которого используют для производства карбамида. С этой целью заводы по производству аммиака и азотных удобрений стремятся объединять в единый производственный комплекс [13, 14].

Помимо традиционных областей применения аммиак может быть использован как средство хранения и транспортировки водорода и как безуглеродный энергоноситель в энергетике и на транспорте. В отличие от водорода, сжижение которого при атмосферном давлении происходит при температуре –250°C, аммиак переходит в жидкое состояние уже при температуре –33°C либо при комнатной температуре и давлении 0.8 МПа. Объемная плотность энергии жидкого аммиака в 1.5 раза превосходит эту величину для сжиженного водорода (12.7 и 8.5 МДж·л^{–1} соответственно) и почти в 3 раза выше по сравнению с водородом, компримированным при давлении 70 МПа и температуре 25°C. Это существенно упрощает и

¹ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June. 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

² Там же.

³ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

⁴ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

⁵ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

⁶ Nutrien Fact Book 2020. <https://nutrien-prod-asset.s3.us-east-2.amazonaws.com/s3fs-public/uploads/2020-10/Nutrien%20Fact%20Book%202020.pdf>

⁷ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

⁸ USGS (United States Geological Survey) (2021), Mineral Industry Surveys: US Department of the Interior, Washington, DC. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>

⁹ Fertilizer Outlook 2020–2024 Market Intelligence and Agriculture Services IFA Secretariat. July 2020. <https://www.fertilizer.org>

¹⁰ Nutrien Fact Book 2020. <https://nutrien-prod-asset.s3.us-east-2.amazonaws.com/s3fs-public/uploads/2020-10/Nutrien%20Fact%20Book%202020.pdf>

¹¹ Ammonia Technology Roadmap Towards more sustainable nitrogen fertiliser production. IEA, 2021. <https://www.iea.org/reports/ammonia-technology-roadmap>

удешевляет хранение и транспортировку сжиженного аммиака по сравнению со сжиженным или сжатым водородом. Для сжижения NH_3 из газовой фазы затрачивается 0.1% содержащейся в нем энергии. Для получения и хранения жидкого водорода расходуется почти половина энергетического потенциала газобразного водорода [15]. В отличие от сжиженного водорода для хранения и транспортировки аммиака может быть использована существующая в настоящее время инфраструктура [15, 16]. По оценке экспертов Allen Consulting, стоимость транспортировки водорода в составе аммиака с использованием автомобильного и морского транспорта может быть в 3 раза дешевле, чем водорода в сжиженном состоянии. При транспортировке по железной дороге это различие может достигнуть 7 раз.¹ Для декомпозиции аммиака с целью получения водорода в основном используют его термическое разложение в присутствии катализаторов на основе Ru и Ni. Температура, необходимая для эффективного каталитического крекинга аммиака, составляет 400 и 600°C соответственно для Ru- и Ni-катализаторов. На тепловое разложение аммиака затрачивается тепловая энергия, эквивалентная не менее 15% массы содержащегося в нем водорода.²

Исследования, проводившиеся в различных странах мира с 60-х годов прошлого века, показали принципиальную возможность использования аммиака в качестве моторного топлива без существенной модернизации двигателей внутреннего сгорания как при его добавлении к стандартному моторному топливу, так и в смеси с метаном, водородом и органическими растворителями [16–19]. Кроме того, аммиак как в чистом виде, так и в смеси с метаном и водородом рассматривается в качестве топлива для газовых турбин [20–23]. В последние годы активно развиваются исследования, направленные на оценку возможности использования существующих и разработку новых топливных элементов, позволяющих преобразовывать аммиак в электроэнергию [20]. Показано, что наибольшей эффективностью характеризуются высокотемпературные твердооксидные топливные элементы с металлокерамическим никель-гадолиниевым анодом, легированным церием.

Еще одной перспективной областью промышленного применения аммиака и «аммиачных» топливных элементов являются накопление, хранение и последующее обратное преобразование избыточной электроэнергии, производимой возобновляемыми источниками энергии. Необходимый для синтеза аммиака водород получают электролизом, азот выделяют из воздуха [22]. Прогнозируют, что использование аммиака в качестве водородсодержащего безуглеродного топлива начнется после 2030 г. Это приведет к существенному увеличению производства аммиака и необходимого для этого водорода. По прогнозу МЭА, в 2050 г. производство аммиака, используемого в качестве топлива, будет примерно на 10% больше, чем аммиака, применяемого в сельском хозяйстве и в химической промышленности. Для этого потребуется около 50 млн т дополнительного водорода.³

Второй по уровню использования водорода отраслью мировой химической промышленности является производство метанола. За последние 10 лет оно увеличилось в 2.5 раза и достигло в 2020 г. 102 млн т. Прогнозируют, что в 2050 г. будет произведено 140 млн т метанола⁴ [24]. В настоящее время 55% метанола используют как базовый продукт в химической промышленности. Второй по объему (31%) используемого метанола отраслью экономики является транспорт: 11% метанола затрачивают на получение метил-*трет*-бутилового эфира, 3% — диметилового эфира, 14% — непосредственно в качестве моторного топлива или в смеси с бензином и дизельным топливом, 3% идет на производство биодизеля⁴ [24]. Прогнозируют, что в среднесрочной перспективе произойдет увеличение доли метанола, используемого в качестве топлива, к 2025 г. она достигнет 38% [24]. Стимулом к широкому использованию метанола как моторного топлива послужили результаты масштабного эксперимента, проводившегося в Калифорнии в 80–90-е годы прошлого столетия. В этот период было выпущено и эксплуатировалось 15 тыс. автомобилей, работающих на топливе M85, содержащем 15% стандартного бензина и 85% метанола. Было показано, что без снижения эффективности работы двигателей удалось существенно уменьшить выбросы в атмосфе-

¹ Opportunities for Australia from Hydrogen Exports, ACIL Allen Consulting for ARENA, August 2018. <https://acilallen.com.au/projects/energy/opportunities-for-australia-from-hydrogen-exports>

² The Royal Society. Ammonia: zero-carbon fertiliser, fuel and energy store. The Royal Society. London, U.K., 2020. <https://royalsociety.org/-/media/policy/projects/green-ammonia/green-ammonia-policy-briefing.pdf>

³ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

⁴ Innovation outlook. Renewable methanol. IRENA. Methanol Institute. 2021. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/Jan/IRENA_Innovation_Renewable_Methanol_2021.pdf

ру несгоревших углеводородов и NO_x .¹ В настоящее время метанол используют во многих странах мира в бензиновых смесях в различных концентрациях, а также в качестве добавки к дизельному топливу. Он также все чаще используется в качестве компонента, добавляемого в бензин вместе с этанолом, например, в Израиле и в Австралии. Использование метанола в качестве добавки к бензину, в том числе содержащему этанол, регламентируется национальными стандартами многих стран² [25–27]. Мировым лидером использования метанольного топлива на транспорте является Китай. В 2018 г. в стране на эти цели было затрачено 1,2 млн т метанола. Содержание метанола в используемых в Китае топливных смесях составляет от 5 до 100% [25]. Один из ведущих автопроизводителей страны — Geely Group планирует ежегодно выпускать до 500 тыс. автомобилей, работающих на метанольном топливе. Привлекательность использования метанола в качестве моторного топлива во многом определяется возможностью использования для его транспортировки и хранения существующей инфраструктуры, в том числе заправочных станций.³

Перспективным направлением применения метанола является производство электроэнергии с использованием топливных элементов. Очевидным преимуществом метанольных топливных элементов является простота хранения и транспортировки метанола по сравнению с транспортировкой водорода. При этом возможно либо непосредственное преобразование метанола в электроэнергию в метанольных топливных элементах, либо путем предварительной конверсии метанола с получением газовой смеси, обогащенной водородом, и использования ее в водородных топливных элементах. Метанольный топливный элемент (DMFC) представляет собой один из вариантов протонообменных мембранных топливных элементов

(РЕМ), использующих вместо газообразного водорода жидкую смесь метанола и воды при температуре 80–100°C. Электрическая эффективность метанольных топливных элементов не превышает 40%, что ограничивает область их практического использования преимущественно портативными устройствами небольшой мощности.⁴ Система риформинга метанола, используемая для получения водорода, включает камеру сгорания, испаритель для нагрева и испарения топлива, риформер для проведения реакции риформинга и конвертер монооксида углерода в диоксид углерода. Для очистки водорода от вредных примесей используют металлические мембраны на основе палладия или его сплавов с другими металлами, которые обеспечивают высокую чистоту водорода и низкий уровень содержания в нем CO (<10 ppm), что делает возможным его подачу в топливный элемент РЕМ, работающий при температуре порядка 80°C. При использовании высокотемпературных РЕМ (рабочая температура 170°C) требования к допустимому содержанию монооксида углерода в водороде снижаются почти в 1000 раз. Это позволяет отказаться от применения дорогостоящих палладиевых мембран для его очистки [26, 27]. В настоящее время выполнено несколько пилотных проектов, подтвердивших возможность эффективного применения топливных элементов, работающих на основе конверсии метанола, в автомобильной промышленности, в коммунальном хозяйстве для комбинированного производства тепла и электроэнергии, для электропитания телекоммуникационных систем взамен используемых сегодня дизельных генераторов, а также в морском секторе — на катерах и небольших туристических судах и паромов.⁵

По оценке МЭА, потребление водорода предприятиями химической промышленности к 2030 г. увеличится примерно на 40% по сравнению с 2019–2020 гг. и составит 63 млн т. К 2050 г. оно достигнет 83 млн т.⁶ В настоящее время химическая промышленность ге-

¹ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

² Innovation outlook. Renewable methanol. IRENA. Methanol Institute, 2021. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/Jan/IRENA_Innovation_Renewable_Methanol_2021.pdf

Methanol price and supply/demand. Methanol Institute. <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/Chemicals>. IEA, 2020. Paris <https://www.iea.org/reports/chemicals>

³ Innovation outlook. Renewable methanol. IRENA. Methanol Institute. 2021. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/Jan/IRENA_Innovation_Renewable_Methanol_2021.pdf

⁴ Methanol: properties and uses. Issued: March 2020. Author: SGS Inspire team. <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2020/03/SGS-INSPIRE-Methanol-Properties-and-Uses.pdf>

⁵ Innovation outlook. Renewable methanol. IRENA. Methanol Institute. 2021. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/Jan/IRENA_Innovation_Renewable_Methanol_2021.pdf

Methanol price and supply/demand. Methanol Institute. <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>

⁶ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

нерирует около 600 млн т CO₂, из которых две трети обусловлено производством аммиака. На 1 т произведенного аммиака величина выбросов CO₂ составляет 1.6–2.7 т CO₂ для различных предприятий отрасли. При производстве метанола величины выбросов CO₂ изменяются от 0.8 до 3.1 т CO₂ на 1 т метанола. Максимальные значения удельных выбросов CO₂ характерны для предприятий, использующих в качестве энергетического сырья уголь. Так, в Китае средняя величина выбросов углекислого газа на аммиачных заводах, работающих на угле, составляет 4.2 т CO₂ на 1 т аммиака. Прогнозируют, что к 2025 г. эмиссия углекислого газа при производстве аммиака и метанола увеличится еще на 3% и составит 635 млн т в основном за счет быстро растущего производства метанола. Это делает снижение выбросов CO₂, генерируемых предприятиями отрасли, одной из актуальных и важных задач декарбонизации мировой экономики. МЭА считает необходимым довести уровень утилизации этого источника эмиссии углекислого газа до 70 и 540 млн т в 2030 и 2050 г.¹ Можно выделить несколько направлений решения этой задачи.

Значительная часть эмиссии углекислого газа при производстве аммиака и метанола обусловлена использованием водорода, получаемого методами паровой конверсии природного газа и газификации угля и характеризующегося высокими значениями углеродного следа: в среднем 12.4 и 19.4 кг CO₂ на 1 кг H₂ при использовании природного газа и угля соответственно. Улавливание и утилизация образующегося CO₂ позволяет уменьшить углеродный след водорода до 4.3–4.5 кг CO₂ на 1 кг H₂ [28]. В настоящее время стоимость этого водорода примерно на 50% превышает стоимость водорода, получаемого из метана без улавливания углекислого газа.² По последнему прогнозу Hydrogen Council, к 2025–2030 гг. это различие может стать минимальным при условии существенного роста масштабов утилизации CO₂ и ожидаемой величине налога на его выбросы около 35–50 \$ за тонну CO₂.³

Увеличение производства «голубого» водорода будет также стимулировать развитие и коммерциализация технологий применения CO₂ для получения конкурентоспособной продукции: строительных материалов, химических промежуточных продуктов, топлива и полимеров⁴ [29]. Выполненная в работе⁵ оценка рыночных перспектив этих продуктов показала, что масштабное промышленное использование технологий утилизации CO₂ позволит сократить его выбросы к 2030 г. более чем на 10%. Одним из перспективных направлений утилизации CO₂ является его закачка в нефтяные пласты для повышения их нефтеотдачи.⁶ В настоящее время в США на трех заводах, производящих аммиак, действуют установки по улавливанию CO₂ общей мощностью 2 млн т CO₂ в год, который по специальному трубопроводу поставляют на нефтяное месторождение.⁷

Наиболее эффективным методом снижения выбросов CO₂ является отказ от использования при производстве аммиака и метанола водорода, получаемого из органического сырья, и замена его «зеленым» электролизным водородом, углеродный след которого при использовании электроэнергии от ветровых и атомных электростанций составляет лишь 1.5 кг CO₂ на 1 кг H₂ [28]. Сегодня стоимость электролизного водорода в среднем в 3 раза превосходит стоимость водорода, получаемого методом паровой конверсии природного газа.⁸ По оценке экспертов Allen Consulting, уже к 2025 г. это соотношение составит 1.5–2.0 раза.⁹ Динамика соотношения цен «зеленого» водорода и водорода, получаемого паровой конверсией метана, в

⁴ Global Roadmap for Implementing CO₂ Utilization. CO₂ Sciences and the Global CO₂ Initiative. 2016. https://assets.ctfassets.net/xg0gv1arhdr3/27vQZEvrxAQiQEAsGyoSQu/44ee0b72ceb9231ec53ed180cb759614/CO2U_ICEF_Roadmap_FINAL_2016_12_07.pdf

⁵ Там же.

⁶ Carbon dioxide enhanced oil recovery. Untapped domestic energy supply and long term carbon storage solution. https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/CO2_EOR_Primer.pdf

⁷ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan. June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

⁸ Hydrogen Insights. A perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness. February 2021. Hydrogen Council, McKinsey & Company. <https://hydrogencouncil.com/en/hydrogen-insights-2021/>

⁹ Opportunities for Australia from Hydrogen Exports, ACIL Allen Consulting for ARENA, August 2018. <https://acilallen.com.au/projects/energy/opportunities-for-australia-from-hydrogen-exports>

¹ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

² Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

³ Hydrogen Insights A perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness. February 2021. Hydrogen Council, McKinsey & Company. <https://hydrogencouncil.com/en/hydrogen-insights-2021/>

значительной степени будет определяться величиной налога на выбросы углекислого газа. Прогнозируют, что если он составит около 50 \$ за 1 т CO_2 к 2030 г. и 150 \$ к 2040 г., то паритет в их стоимости может быть достигнут в период с 2028 по 2034 г.¹ В настоящее время на стадии технико-экономической оценки и проектирования находится несколько крупных проектов по промышленному производству «зеленого» аммиака и метанола в странах ЕС, в Австралии, США, на Ближнем Востоке.²

Одним из перспективных направлений снижения выбросов CO_2 в химической промышленности является усовершенствование существующих и разработка новых технологий получения аммиака и метанола.

Традиционная технология синтеза аммиака (процесс Габера–Боша) требует значительных энергозатрат для получения необходимых для ее реализации высоких температуры (450°C) и давления (20 МПа). Это определило интерес к разработке альтернативных энергосберегающих технологий синтеза аммиака. Особенно интенсивно в последние годы развиваются исследования, направленные на разработку электрохимических методов получения аммиака, что отражает общий тренд на декарбонизацию и электрификацию химической промышленности [30–32]. В настоящее время Минэнерго США финансирует несколько проектов по электрохимическому синтезу аммиака, в которых аммиак получают с использованием электролизного водорода либо воды и мембранных реакторов различной конструкции: с протонопроводящими керамическими, щелочными (гидроксидобменными) и металлическими мембранами [32]. Так, в технологии, предложенной австралийской компанией CSIRO ENERGY, синтез аммиака осуществляется в мембранном реакторе при давлении 1–3 МПа и температуре 450°C. Уменьшение рабочего давления более чем в 10 раз по сравнению со стандартными

условиями процесса Габера–Боша позволяет снизить на 25% потребление энергии.³

Ожидаемый рост использования метанола при переходе в низкоуглеродной экономике стимулировал научные исследования по созданию альтернативной технологии производства метанола на основе гидрирования CO_2 [33–36]. С учетом высокой термодинамической стабильности молекул CO_2 для его эффективной конверсии в метанол необходимо использование дополнительной энергии и катализаторов, обладающих соответствующей селективностью и активностью. С этих позиций рассматриваются возможности гидрирования CO_2 на основе гомогенного и гетерогенного катализа, электрохимических и фотокаталитических методов. Основные усилия исследователей сосредоточены на повышении эффективности применяемых и поиске новых катализаторов, в частности, гибридных каталитических систем, содержащих молекулярный катализатор, иммобилизованный на углеродных нанотрубках. Стоимость метанола, получаемого из CO_2 с использованием «зеленого» электролизного водорода, примерно в 1.5 раза превосходит стоимость метанола, получаемого по традиционной технологии. Это различие определяется в основном стоимостью производства водорода, которая в перспективе будет снижаться. В настоящее время действует несколько пилотных установок по производству метанола на основе гидрирования CO_2 . Исландская компания Carbon Recycling International (CRI) — технологический лидер в этой области разрабатывает проект завода, который будет перерабатывать в метанол 160 тыс. т углекислого газа в год.⁴

Масштабное использование для получения водорода в химической промышленности парового риформинга природного газа и электролиза воды имеет серьезные ресурсные ограничения. По оценкам экспертов МЭА, для производства прогнозируемого к 2030 г. объема аммиака и метанола потребуется примерно 230 млрд м^3 природного газа (около 10% мирового спроса сегодня), 3020 ТВт·ч в год дополнительной электроэнергии (около 11% сегодняшней мировой выработки электроэнергии) и около 0.6 млрд м^3 воды в год (примерно 1% от общего потребления воды в энергетическом секторе сегодня).

¹ Hydrogen Insights. A perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness. February 2021. Hydrogen Council, McKinsey & Company. <https://hydrogencouncil.com/en/hydrogen-insights-2021/>

² Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

Mapping of Zero Emission Pilots and Demonstration Projects Second edition. Getting to Zero Coalition. March 2021. <https://www.globalmaritimeforum.org/content/2021/03/Mapping-of-Zero-Emission-Pilots-and-Demonstration-Projects-Second-edition.pdf>

³ CSIRO Hydrogen to Ammonia R&D Project. Energy Technologies Program, Energy Business Unit. Report number: 2020 / EP 205166. <https://arena.gov.au/assets/2021/03/csiro-hydrogen-to-ammonia-july-2020.pdf>

⁴ Projects emissions to liquids technologies -CRI- Carbon Recycling International. <https://www.carbonrecycling.is/projects>

Для промышленной реализации этих проектов потребуется построить к 2030 г. не менее 450 установок для улавливания CO₂ единичной мощностью 1 млн т CO₂ в год и 3500–4000 электролизеров единичной мощностью 100 МВт.¹ Очевидно, что производство «голубого» и «зеленого» аммиака и метанола требует значительных капиталовложений и должно, особенно в начальный период, стимулироваться государством.²

Использование водорода в сталелитейной промышленности

По данным Всемирной ассоциации стали (World Steel Association), мировое производство стали за последние 20 лет увеличилось почти в 3 раза и достигло в 2019 г. 1 869 млн т. Мировым лидером сталелитейной промышленности является Китай, где в 2019 г. было произведено 996.3 млн т стали (53.3% мирового производства). Другие страны — крупные производители стали существенно уступают Китаю: в Индии в 2019 г. было произведено 111.2 млн т стали, в США — 87.9 млн т, в странах Европейского Союза — 159.4 млн т.³ По мнению экспертов МЭА, «под влиянием роста населения и ВВП мировой спрос на сталь, вероятно, будет продолжать расти, особенно из-за экономического роста в Индии, в странах Юго-Восточной Азии и Африки, даже несмотря на постепенное снижение спроса в Китае». ⁴ Прогнозируют, что к 2050 г. мировое производство стали может достигнуть 2.5 млрд т.⁵

Основными технологиями производства стали, используемыми сегодня в мировой сталелитейной промышленности, являются технологии BF–BOF (последовательное проведение доменного и кислородно-конвертерного процессов) и EAF (плавление металлолома в дуговых и индукционных электропечах). В последние годы примерно 70% сырой стали производят с использованием технологии BF–BOF и 30% технологии EAF.⁶ Это соотношение изменяется в ши-

роких пределах в основных странах-производителях стали. В Китае оно составляет 88% к 12%, в США — 32% к 68%, в ЕС (среднее по 28 странам) — 58% к 42%. При проведении доменного процесса образуется значительное количество CO₂ — в среднем 1.8 т CO₂ на 1 т произведенной стали, из которых порядка 60% — при плавке чугуна в доменных печах и 30% — при производстве кокса [37]. Величины выбросов CO₂ при применении технологии EAF практически полностью определяются значениями углеродного следа используемой электроэнергии. Для европейской сталелитейной промышленности выбросы в среднем составляют 500–600 кг CO₂ на 1 т стали [38, 39]. В последние годы в ряде стран (Индия, Ближний Восток, Иран, США) в качестве сырья для процесса EAF наряду с металлоломом начали использовать железо, полученное методом прямого восстановления железной руды (DRI). В настоящее время на долю технологии DRI–EAF приходится до 7% мирового производства стали.⁷ В качестве восстановителя для металлизации железной руды и получения DRI используют синтез-газ, получаемый паровой конверсией метана, или чистый водород. Замена металлолома на DRI при выплавке стали в электропечах приводит к увеличению выбросов CO₂ до 1270 кг CO₂ на 1 т стали при восстановлении железной руды метаном и примерно до 1000 кг CO₂ на 1 т стали при использовании для этого водорода, получаемого электролизом воды сетевой электроэнергией [40].

В 2020 г. выбросы CO₂ предприятиями черной металлургии достигли 2.4 млрд т. МЭА в дорожной карте достижения нулевых выбросов к 2050 г. считает необходимым уменьшить их величину до 1.8 млрд т к 2030 г. и до 0.2 млрд т к 2050 г.⁸ Это потребует существенной технологической модернизации предприятий отрасли [41, 42]. Одной из первоочередных задач модернизации является повышение энергоэффективности производства стали. По оценке МЭА, потенциал энергосбережения современных технологий, используемых в черной металлургии, в среднем составляет 20%.⁹ Применение разработан-

¹ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

² Там же.

³ Steel statistical yearbook. <http://www.worldsteel.org>

⁴ Iron and steel. More efforts needed. Tracking report. IEA, June 2020. <https://www.iea.org/reports/iron-and-steel>

⁵ Там же.

⁶ World steel in figures 2019. World Steel Association 2019. <https://worldsteel.org/media-centre/press-releases/2019/world-steel-in-figures-2019-now-available/>

⁷ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

⁸ NetZero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZero by 2050-A Roadmap for the Global Energy Sector_CORR.pdf

⁹ Energy technology transitions for industry. Strategies for the next industrial revolution. IEA, 2009. P. 324. <https://doi.org/10.1787/9789264068612-en>

ных к настоящему времени наилучших доступных технологий позволяет реализовать значительную его часть, что приведет к снижению выбросов CO_2 на 15–20% [42]. Другим перспективным направлением снижения углеродоемкости производства стали является увеличение доли стали, получаемой плавлением металлолома в электропечах. Прогнозируют, что в электропечах в 2030 г. будут производить 38% стали, в 2050 г. — 46%.¹ В настоящее время помимо плавления в электропечах разрабатывается технология прямого электролиза железной руды, которая уже подтвердила свою эффективность в цветной металлургии [43].

Мировые ресурсы лома имеют естественные ограничения и весьма неравномерно распределяются между странами-производителями стали. Поэтому можно ожидать, что производство стали на основе процесса DRI–EAF будет увеличиваться. По прогнозу экспертов банка HSBC (Hongkong and Shanghai Banking Corporation), к 2060 г. производство DRI будет лишь на 30% меньше производства стали из металлолома.² Использование DRI в электропечах вместо металлолома позволяет получать сталь более высокого качества, поскольку DRI содержит существенно меньше таких вредных примесей, как S, Cu, Sn, Ni, Cr, Mo. Восстановленное железо DRI в виде горячего брикетированного железа может также заменять часть железной руды при получении чугуна в доменной печи. Это позволяет уменьшить потребление кокса и приведет к снижению выбросов CO_2 [44]. Важная роль в декарбонизации черной металлургии принадлежит водороду. В 2020 г. для получения железа прямым восстановлением DRI было использовано около 5 млн т водорода.³ Прогнозируют, что к 2050 г. около 60% выплавки стали в электропечах будут проводить с использованием железа, восстановленного водородом. Это потребует увеличения его потребления примерно до 19 млн т к 2030 г. и до

54 млн т к 2050 г.⁴ Часть произведенного водорода планируют использовать для снижения выбросов CO_2 при производстве чугуна. Для этого предлагается обогащать коксовый газ водородом и применять его для восстановления железной руды в доменной печи.⁵ Японская федерация черной металлургии планирует подготовить к 2030 г. демонстрационный проект по использованию этой технологии с одновременным улавливанием CO_2 из доменного газа, что должно привести к сокращению выбросов CO_2 на единицу произведенной стали на 30%.⁶

В настоящее время водород, используемый для производства стали, получают методами паровой конверсии метана и газификации угля, приводящими к значительным выбросам CO_2 . Для достижения намеченных целей декарбонизации металлургической промышленности необходимо его постепенное замещение «зеленым» водородом [39–41, 42]. Его производство потребует использования значительного количества электроэнергии, генерируемой с использованием возобновляемых источников энергии. Например, для реализации планов декарбонизации сталелитейной промышленности стран ЕС и Великобритании ежегодная потребность в «зеленой» электроэнергии составит 55, 143 и 183 ТВт·ч в 2030, 2040 и 2050 г. соответственно.⁷ По оценке МЭА, полный отказ от использования органического топлива при получении водорода в мировой металлургической промышленности потребует дополнительного расхода электроэнергии порядка 2500 ТВт·ч в год, что составляет около 9% мирового спроса на электроэнергию сегодня.⁸ В настоящее время на несколь-

¹ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

² Steel for the Future: The transition to responsible, zero carbon steel making. Report by: HSBC Centre of Sustainable Finance. November 2019. <https://www.sustainablefinance.hsbc.com/-/media/gbm/sustainable/attachments/4016-hsbc-csf-steel-report-2019v5.pdf>

³ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

⁴ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

⁵ Analyzing future demand, supply, and transport of hydrogen. June 2021. European Hydrogen Backbone. <https://hydrogen-central.com/2021-european-hydrogen-backbone-demand-supply-transport-hydrogen/>

⁶ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

⁷ Analyzing future demand, supply, and transport of hydrogen. June 2021. European Hydrogen Backbone. <https://hydrogen-central.com/2021-european-hydrogen-backbone-demand-supply-transport-hydrogen/>

⁸ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

ких сталелитейных заводах в Австрии, Швеции и Германии уже приступили к реализации проектов по производству «зеленого» водорода, который будет использован для получения DRI [45].

Использование водорода при производстве цемента

Цемент — один из наиболее востребованных в мире промышленных товаров. По объему производства он значительно превосходит сталь, алюминий и другие металлы, древесину, пластик [46]. За последние 20 лет его производство увеличилось в 2.4 раза: с 1.7 млрд т в 2000 г. до 4.1 млрд т в 2019 г.¹ Прогнозируют, что в результате продолжающегося увеличения численности населения и развития процесса урбанизации к 2050 г. его производство может вырасти на 12–23%. При использовании существующих технологий при производстве 1 т цемента образуется в среднем около 0.6 т CO₂.² С учетом масштабов мирового производства цемента это делает цементную промышленность одним из крупнейших эмитентов CO₂: в 2019 г. на нее приходилось примерно 7% от величины глобальных выбросов CO₂ (2.4 млрд т).³ Поэтому декарбонизация производства цемента является одной из приоритетных задач программы достижения мировой экономикой к 2050 г. нулевых выбросов CO₂.⁴

Производство цемента является многостадийным процессом, в основе которого лежит термическое разложение известняка при температуре примерно 900°C с получением окиси кальция и ее последующее спекание с глиной при температуре 1450°C с образованием клинкера — основного компонента бетона. CO₂, образующийся на этих стадиях технологического процесса, по классификации Всемирного

делового совета по устойчивому развитию (World Business Council for Sustainable Development) относят к прямым выбросам CO₂ цементных заводов. Из них 30–40% обусловлены сжиганием ископаемого топлива с целью получения тепловой энергии, необходимой для образования клинкера, и 60–70% — в результате термического разложения известняка на CaO и CO₂.⁵ [47]. Ископаемое топливо, используемое в настоящее время на цементных заводах, в основном состоит из угля и нефтяного кокса.⁶ Поэтому его замена альтернативными видами топлива с меньшим содержанием углерода является необходимым условием декарбонизации цементной промышленности. В качестве альтернативного топлива рассматриваются природный газ, биомасса, включая возобновляемые органические отходы различного происхождения, водород и электроэнергия. Сегодня из перечисленных видов альтернативного топлива на цементных заводах в небольших объемах применяют природный газ (15%) и биомассу (5%). В соответствии с прогнозом⁷ уже к 2040 г. на цементных заводах за счет сжигания водорода (в чистом виде или путем добавления к используемому топливу) будут производить до 10% необходимой тепловой энергии, к 2050 г. доля водорода при производстве клинкера увеличится до 15%. Прогнозируют, что использование водорода в цементной промышленности в 2030 г. составит 2 млн т и к 2050 г. достигнет 12 млн т.⁸ Уже сегодня

⁵ Cement Sector Scope 3 GHG Accounting and Reporting Guidance. World Business Council for Sustainable Development (WBCSD). <https://www.wbcsd.org/Sector-Projects/Cement-Sustainability-Initiative/Resources/Cement-Sector-Scope-3-GHG-Accounting-and-Reporting-Guidance>

⁶ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

Energy Technology Perspectives. IEA, 2020. https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf

⁷ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

⁸ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

¹ USGS (United States Geological Survey) (2020), Mineral Industry Surveys: Cement in May 2020, US Department of the Interior, Washington, DC. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>

² Technology roadmap — low-carbon transition in the cement industry. IEA, Paris, 2018. <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-cement-industry>

³ Energy Technology Perspectives. IEA, 2020. https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf

⁴ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

ня один из крупнейших мировых производителей цемента — компания CEMEX начала использовать водород в качестве компонента топливных смесей на всех принадлежащих ей заводах в Европе и активно внедряет эту технологию в других странах. Компания поставила цель осуществить к 2050 г. полную декарбонизацию своей продукции.¹

Использование альтернативных видов топлива является лишь одним из возможных направлений уменьшения выбросов CO₂ при производстве цемента. Расход топлива для получения клинкера может быть также уменьшен за счет повышения эффективности оборудования для термической обработки сырья [48], оптимизации состава цемента. В настоящее время среднее содержание клинкера в цементе составляет 71%, к 2030 г. прогнозируют его снижение до 65% и к 2050 г. до 57%.² Для этого часть клинкера в цементе может быть заменена летучей золой угольных электростанций, доменным шлаком либо такими природными материалами, как вулканический пепел. Так, в странах ЕС в настоящее время 80% всего доменного шлака, получаемого в металлургической промышленности, используют для производства цемента [49]. Прогнозируют, что к 2050 г. в связи с практически полным закрытием угольных электростанций и сокращением использования доменных процессов в металлургии основными компонентами, замещающими клинкер в смесевых цементах, будут известняк и обожженная глина.

Рассмотренные выше направления снижения выбросов CO₂ в цементной промышленности не затрагивают принципиальных основ получения клинкера путем термического разложения известняка. Возможной альтернативой традиционной технологии производства клинкера является электрохимический метод, разрабатываемый в Массачусетском технологическом институте [50]. В результате электролиза воды в электрохимическом реакторе создается градиент pH. При этом на аноде при низком значении pH происходит декарбоксилирование размолотого CaCO₃, а на катоде при высоком pH в осадок выпадает твердый гидроксид кальция — Ca(OH)₂. При нагревании с диоксидом кремния (SiO₂) он образует

алит, один из основных компонентов портландцемента. Одновременно с твердыми продуктами реакции в реакторе возникают концентрированные потоки высокочистых газов: смеси O₂ и CO₂ на аноде и H₂ на катоде. Образующиеся газы могут быть эффективно использованы для различных технологических операций на заводе, например для производства электроэнергии на основе водородных топливных элементов, или реализованы на рынке. Наряду с технологическими инновациями важную роль при сокращении выбросов CO₂ предприятиями цементной промышленности будет играть его улавливание и утилизация. По прогнозу МЭА,³ это направление начнет активно развиваться после 2030 г., и к 2070 г. 80% цементных заводов будет оснащено установками улавливания CO₂, что обеспечит 60% общего снижения выбросов углекислого газа предприятиями отрасли.

Использование водорода в транспортном секторе

Мировой транспортный сектор в результате сжигания бензина и дизельного топлива генерирует 24% глобальных выбросов CO₂: в 2020 г. они составили 7.2 млрд т. В дорожной карте развития мировой энергетики, обеспечивающей достижение углеродной нейтральности к 2050 г., обозначены следующие целевые ориентиры снижения выбросов транспортным сектором: до 5.7 млрд т в 2030 г., 2.7 млрд т в 2040 г. и 0.7 млрд т в 2050 г. Для этого необходимо существенное изменение структуры источников энергии, используемых транспортными средствами. В настоящее время более 90% необходимой энергии они получают из органического топлива. Прогнозируют, что к 2040 г. доля этого источника энергии сократится практически в 2 раза, до 50%, а в 2050 г. составит лишь 10%. Одновременно будет возрастать роль электроэнергии и альтернативных видов топлива. К 2050 г. доля электроэнергии достигнет 45%, водородного топлива — 30%, биотоплива — 15%.⁴ Водород может быть использован как топливо для транспорта в различных формах, как альтернативный вид топлива для двигателей внутреннего сгорания, преобразованный в метанол и аммиак, для выработки электроэнергии

¹ CEMEX to deploy hydrogen technology throughout its cement operations. <https://www.worldcement.com/europe-cis/23022021/cemex-to-deploy-hydrogen-technology-throughout-its-cement-operations/>

² Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

³ Energy Technology Perspectives. IEA, 2020. https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf

⁴ Hydrogen Insights. A perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness. February 2021. Hydrogen Council, McKinsey & Company. <https://hydrogencouncil.com/en/hydrogen-insights-2021/>

с помощью топливных элементов. Применение водорода для различных видов транспорта имеет свою специфику, определяемую технологическими и экономическими факторами.

Дорожный транспорт. На дорожные транспортные средства (легковые автомобили, грузовики, автобусы и мотоциклы) приходится три четверти выбросов, генерируемых транспортным сектором.¹ При этом около 60% выбросов углекислого газа обусловлено пассажирским, в первую очередь городским транспортом и 40% грузовым транспортом.² Международный транспортный форум (The International Transport Forum) прогнозирует существенный, более чем в 2 раза, рост пассажирских и грузовых перевозок к 2050 г. Отмечается, что выбросы CO₂ от транспорта увеличатся на 16% к 2050 г., даже если сегодняшние обязательства по декарбонизации транспорта будут полностью выполнены — поскольку ожидаемое сокращение выбросов не сможет компенсировать ожидаемый рост перевозок.³ В качестве основных направлений декарбонизации транспортных средств в настоящее время рассматривают использование электромобилей на аккумуляторных батареях и на водородных топливных элементах, автомобилей с двигателями внутреннего сгорания, работающими на водородном топливе, биотопливе или синтетическом топливе.

Для достижения углеродной нейтральности автомобильного транспорта к 2050 г. МЭА считает необходимым уже к 2030 г. довести до 62% долю легковых электромобилей и до 30% долю грузовых автомобилей с низким уровнем выбросов CO₂. Предполагается, что практически все легковые электромобили будут работать на аккумуляторных батареях и около 5% грузового транспорта будет использовать водород. К 2050 г. пассажирский транспорт должен быть полностью безуглеродным, причем доля использования водорода возрастет до 8%. При достижении 90% уровня обезуглероживания грузового транспорта к 2050 г. доля использования водорода должна соста-

вить 30%. Выполнение этих условий позволит снизить выбросы CO₂, генерируемого дорожным транспортом, до 0.5 млрд т на 90% по сравнению с 2020 г. Предполагается, что для зарядки аккумуляторов и производства водорода будут использовать электроэнергию от возобновляемых источников энергии.⁴ По данным [51], на конец 2020 г. в мире было 34 млн 804 тыс. электромобилей на топливных элементах, из которых 65% в Азии (Китай, Япония, Южная Корея), 27% в Северной Америке, 8% в Европе. Только за последние 3 года их количество выросло в 2.7 раза. В 2020 г. более 90% электромобилей на топливных элементах использовалось для перевозки пассажиров (легковые автомобили — 75% и автобусы — 16%) и лишь 9% — для перевозки грузов. Водородный совет прогнозирует, что к 2030 г. количество легковых электромобилей на топливных элементах увеличится до 10–15 млн, грузовиков — до 500 тыс. К 2050 г. количество легковых автомобилей на топливных элементах достигнет 400 млн, автобусов — 5 млн, грузовиков — 15–20 млн.⁵ Доля рынка дорожного транспорта на топливных элементах составит около 17% к 2050 г.⁶

Для развития и эффективного функционирования электромобильного дорожного транспорта необходимо опережающее создание соответствующей инфраструктуры для его заправки. В настоящее время в мире работает 540 водородных заправочных станций, из которых 278 расположено в Азии, 190 — в Европе и 68 — в Северной Америке. За последние три года количество водородных заправок увеличилось в 1.4 раза, что почти в 2 раза меньше темпов роста мирового парка электромобилей на топливных элементах. Прогнозируют, что к 2030 г. количество водородных заправочных станций будет увеличено до 18 тыс. и к 2050 г. до 40 тыс.⁷ Затраты на строитель-

¹ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

² ITF Transport Outlook 2021, OECD. <https://www.itf-oecd.org/itf-transport-outlook-2021>

Carbon dioxide emissions from passenger road transportation worldwide between 2010 and 2020 | Statista. <https://www.statista.com/statistics/1107970/carbon-dioxide-emissions-passenger-transport/>

³ ITF Transport Outlook 2021, OECD. <https://www.itf-oecd.org/itf-transport-outlook-2021>

⁴ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

⁵ Hydrogen Insights A perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness. February 2021. Hydrogen Council, McKinsey & Company. <https://hydrogen-council.com/en/hydrogen-insights-2021/>

⁶ Global Roadmap for Implementing CO₂ Utilization. CO₂ Sciences and The Global CO₂ Initiative. 2016. https://assets.ctfassets.net/xg0gvlarhdr3/27vQZEvrraQiQEAsGyoSQu/44ee-0b72ceb9231ec53ed180cb759614/CO2U_ICEF_Roadmap_FINAL_2016_12_07.pdf

⁷ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/>

ство водородных заправок существенно превышают стоимость строительства заправок как для электромобилей, так и для автотранспорта на органическом топливе. Это определяется не только высокой стоимостью резервуаров для хранения водорода, но и необходимостью выделения для их строительства заправок земельных участков, примерно в 7 раз превосходящих размеры участков для традиционных заправок. В настоящее время стоимость строительства водородной заправочной станции в зависимости от объема хранящегося водорода оценивается в 0.6–2 млн. \$ для резервуаров с давлением 70 МПа и 0.15–1.6 млн. \$ при давлении 35 МПа.¹ Еще более дорогостоящим является сооружение заправочных станций, где водород хранится в сжиженном состоянии. Первая такая станция уже построена в Калифорнии компанией Linde.²

Водород для заправки автомобилей можно производить непосредственно на заправочных станциях с использованием возобновляемых источников энергии или доставлять специализированным автомобильным транспортом. Анализ экономической эффективности различных способов доставки водорода (в сжатом или сжиженном состоянии) показал, что транспортировка сжатого водорода конкурентоспособна при расстояниях от места производства или хранения, не превышающих 130 км, при больших расстояниях водород выгоднее транспортировать в виде жидкости [52]. При этом должно быть обеспечено отсутствие в водороде примесей, которые могут снизить надежность работы топливных элементов [53].

Реализация масштабных планов по созданию инфраструктуры для обеспечения водородом дорожного транспорта требует значительных инвестиций и мер государственной поддержки.³ При оценке эффективности использования электромобилей на батареях и топливных элементах для перевозки пассажиров и грузов необходимо учитывать их соответствие требованиям к дальности перевозок и весу перевозимого

груза, допустимому времени простоя, наличие и доступность инфраструктуры для восполнения энергоресурса электромобилей. Энергия сжатого водорода на единицу массы составляет почти 40 кВт·ч на 1 кг, для современных литий-ионных батарей — в 150 раз меньше, 260 Вт·ч на 1 кг. Это приводит к тому, что при одинаковой дальности движения вес аккумуляторных батарей существенно превосходит суммарный вес топливных элементов и баков со сжатым водородом. Например, суммарный вес топливных элементов, баков с водородом и вспомогательной батареи тяжелого грузовика Xcient FC компании Hyundai, обеспечивающих перевозку груза на расстояние 400 км, составляет 1 т. Вес необходимого для этого аккумулятора 3 т, что приводит к соответствующему уменьшению веса перевозимого груза [54]. Возможность увеличения дальности перевозок без существенного снижения грузоподъемности делает электромобили на топливных элементах приоритетным транспортным средством для перевозки тяжелых грузов на большие расстояния [54–56]. Прогнозируют, что в странах ЕС водородные топливные элементы будут обеспечивать энергией 5, 30 и 55% грузовых автомобилей в 2030, 2040 и 2050 г. соответственно [57]. Еще одним важным преимуществом электромобилей на топливных элементах является небольшое время, необходимое для заправки их водородом, обычно не превышающее 15 мин. Полная зарядка аккумулятора электромобиля занимает сегодня от 4 до 8 ч, при использовании технологии «быстрой зарядки» легковых автомобилей типа Tesla это время может быть уменьшено до 40 мин [57]. Этим определяется эффективность использования топливных элементов в транспортных средствах, работающих в интенсивном режиме, с минимальными простоями: такси, городские автобусы, небольшие грузовики (фургоны)⁴ [57, 58].

По прогнозу Международного энергетического агентства, широкое использование топливных элементов в различных сегментах дорожного транспорта начнется после 2030 г.⁵ Ожидают, что к этому време-

NetZero by 2050-A Roadmap for the Global Energy Sector_CORR.pdf

¹ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

² Power boost for fueling stations with liquid H2. <https://www.linde-engineering.com/en/about-linde-engineering/success-stories/power-boost-for-liquid-hydrogen.html>

³ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZero by 2050-A Roadmap for the Global Energy Sector_CORR.pdf

⁴ European hydrogen backbone. Analyzing future demand, supply and transport of hydrogen. June 2021. <https://hydrogen-central.com/2021-european-hydrogen-backbone-demand-supply-transport-hydrogen/>

Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZero by 2050-A Roadmap for the Global Energy Sector_CORR.pdf

⁵ European hydrogen backbone. Analyzing future demand, supply and transport of hydrogen. June 2021. <https://hydrogen-central.com/2021-european-hydrogen-backbone-demand-supply-transport-hydrogen/>

ни полная стоимость владения электромобилями с топливными элементами и батареями, учитывающая все капитальные и операционные затраты, достигнет паритета и будет меньше, чем аналогичная величина для автомобилей, работающих на ископаемом топливе.¹ Использование батарей и топливных элементов для декарбонизации транспортных средств имеет определенные ограничения как по уровню допустимой температуры и вибрации, так и по величине создаваемой мощности, которая даже для тяжелых грузовиков не превосходит несколько сотен кВт [53, 58]. Это практически исключает возможность электрификации таких видов внедорожного транспорта, широко применяемых в горнодобывающей и строительной промышленности, как карьерные самосвалы, погрузчики, бульдозеры и экскаваторы. В частности, для работы карьерных самосвалов необходимы двигатели мощностью 3 МВт и более. По мнению экспертов McKinsey & Company, наиболее эффективным способом декарбонизации этих транспортных средств является замена ископаемого топлива водородом [58]. Возможность надежной, устойчивой работы двигателей внутреннего сгорания на водородном топливе обоснована и подтверждена многочисленными исследованиями, проводившимися в течение нескольких десятилетий [59, 60]. В настоящее время несколько автомобильных и моторостроительных компаний разрабатывают специализированные дизельные двигатели, работающие на водороде.²

Железнодорожный транспорт. Одним из основных трендов развития мирового железнодорожного транспорта уже в течение многих лет является увеличение доли электропоездов.³ В настоящее время электроэнергия обеспечивает 46% энергопотребления на этом виде транспорта. Прогнозируют, что к 2030 г. доля электроэнергии возрастет до 65% и к 2050 г. достигнет 96%, из которых 5% будет обеспечено водородными топливными элементами. Это позволит снизить выбросы углекислого газа железнодорож-

ным транспортом с 95 млн т в 2020 г. практически до нуля к 2050 г.⁴ Традиционный путь электрификации железных дорог связан с большими капитальными затратами, обусловленными установкой и регулярным ремонтом воздушных линий электропередачи. По данным Ассоциации железнодорожной промышленности Великобритании (Railway Industry Association), стоимость электрификации 1 км железных дорог в стране составляет 1.5–2.5 тыс. £.⁵ Это определяет интерес, проявляемый к использованию на железнодорожном транспорте электрических батарей и водородных топливных элементов. По мнению экспертов, электропоезда на топливных элементах обладают следующими основными преимуществами [61]:

- поезда, работающие на водороде, заправляются менее чем за 20 мин и могут работать более 18 ч без дополнительной заправки;

- поезда с батарейным питанием имеют меньшую дальность действия и большое время простоя, необходимое для подзарядки батарей;

- водородные поезда имеют более низкую общую стоимость эксплуатации как по сравнению с дизельными поездами, так и с поездами, получающими электроэнергию по проводным линиям электропередач;

- электропоезда на топливных элементах с экономической точки зрения целесообразно использовать в первую очередь на неэлектрифицированных железнодорожных маршрутах дальностью до 100 км, на участках железных дорог с низкой загрузкой (до 10 составов в день), а также на трансграничных железных дорогах, поскольку они могут работать независимо от уровня напряжения контактной сети, который различается во многих странах;

- возможные области использования топливных элементов в железнодорожном транспорте существенно расширяются при их совместном применении с электрическими батареями (гибридные электропоезда), в частности увеличивается их грузоподъемность, дальность и скорость движения, примерно на 30% снижается энергопотребление [62];

- поезда на топливных элементах, как и другие типы электропоездов, характеризуются существенно меньшим уровнем шума и вибрации по сравнению

hydrogen-central.com/2021-european-hydrogen-backbone-demand-supply-transport-hydrogen/

¹ Fueling the future of mobility. Hydrogen and fuel cell solutions for transportation. Deloitte China. <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/cn/Documents/finance/deloitte-cn-fueling-the-future-of-mobility-en-200101.pdf>

² Cummins begins testing of hydrogen fueled internal combustion engine. BUSINESS WIRE. July 2021. <https://www.businesswire.com/news/home/20210713005213/en/Cummins-Begins-Testing-of-Hydrogen-Fueled-Internal-Combustion-Engine>

³ The future of rail opportunities for energy and the environment. IEA: Technology report. January 2019. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-rail>

⁴ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

⁵ RIA Electrification Cost Challenge. 14 March 2019. <https://www.nsar.co.uk/wp-content/uploads/2019/03/RIAECC.pdf>

нию с поездами на дизельном топливе и поэтому не оказывают негативного воздействия на человека, что особенно существенно для железнодорожного транспорта, маршруты которого проходят рядом с населенными пунктами [63].

В настоящее время в Германии (Нижняя Саксония) между несколькими городами уже курсирует поезд на водородных топливных элементах, созданный совместными усилиями компаний Alstoma (Франция) и Siemens (Германия). В 2021 г. в Германии планируют начать эксплуатацию еще 14 подобных поездов. В 2022 г. «водородные» поезда должны появиться на железных дорогах Франции и Великобритании. Программа декарбонизации экономики Европейского Союза ставит амбициозные задачи по использованию водорода, преимущественно «зеленого», на железнодорожном транспорте: планируется, что уже к 2030 г. доля поездов на топливных элементах должна достигнуть 40%, в первую очередь за счет перевода на водородное топливо пассажирских поездов. Это потребует опережающего развития соответствующей инфраструктуры, в первую очередь хранилищ водорода и заправочных станций на железнодорожных трассах.¹

Морской транспорт. Морской транспорт осуществляет 75% мировых грузоперевозок. За последние 20 лет общий вес грузов, перевезенных морским транспортом, увеличился в 2 раза: с 5984 млн т в 2000 г. до 11 076 млн т в 2019 г.² При сохранении существующих темпов роста грузоперевозки морским транспортом могут увеличиться к 2050 г. почти в 3 раза.³ В отличие от дорожного и железнодорожного транспорта практически всю энергию, необходимую для работы морского транспорта, получают в результате сжигания углеводородного топлива. В 2019 г. на это было израсходовано 180 млн т мазута, 45 млн т морского дизельного топлива и морского газойля, 0.1 млн т сжиженного природного газа.⁴ Это привело к эмиссии в 2020 г. 880 млн т CO₂, что составило око-

ло 12% от общего объема выбросов в транспортном секторе.⁵

В 2018 г. Международной морской организацией (International Maritime Organization) была сформулирована стратегия, призванная обеспечить к 2030 г. сокращение выбросов углекислого газа морскими судами на 40% по сравнению с 2008 г. и достичь сокращения на 70% к 2050 г. (примерно до 300 млн т). На первом этапе, в краткосрочной и среднесрочной перспективе, основные усилия будут сосредоточены на реализации комплекса технических и организационных мер, которые должны повысить энергетическую эффективность судов и оптимизировать логистику перевозок. На втором этапе, в долгосрочной перспективе, помимо дальнейшего совершенствования этих мер планируется постепенная замена части сжигаемых углеводородов альтернативными видами топлива, характеризующимися существенно меньшим углеродным следом.⁶ В обзоре [64] на основе анализа 150 опубликованных работ оценено потенциальное влияние 22 различных технических и организационных мер на снижение выбросов углекислого газа при эксплуатации морских судов за счет уменьшения удельного расхода топлива. К числу таких мер относится усовершенствование конструкции корпуса судов, улучшающее их гидродинамические характеристики, повышение эффективности силовых установок, в том числе за счет использования дополнительных электродвигателей для работы при малых скоростях движения, уменьшение скорости движения судов и др. Возможное уменьшение выбросов CO₂ при применении рассмотренных мер в большинстве случаев не превосходит 10–20%. Эффективность технических мер существенно повышается при их совместном использовании. В полной мере этот подход может быть реализован при проектировании и строительстве новых судов. Прогнозируют, что к 2040 г. выбросы CO₂ вновь построенными многоцелевыми грузовыми судами (сухогрузами) будут на 40% меньше по сравнению с судами этого типа, эксплуатиру-

¹ RIA Electrification Cost Challenge. 14 March 2019. <https://www.nsar.co.uk/wp-content/uploads/2019/03/RIAECC.pdf>

² Review of Maritime Transport 2020. United Nations Conference on Trade and Development (UNCTAD 2020). https://unctad.org/system/files/official-document/rmt2020_en.pdf

³ ITF Transport Outlook 2019, OECD Publishing. https://www.oecd-ilibrary.org/transport/itf-transport-outlook-2019_transp_outlook-en-2019-en

⁴ Energy Technology Perspectives. IEA, 2020. https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf

⁵ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

⁶ Resolution MEPC.304(72) (Adopted on 13 April 2018): Initial IMO Strategy on Reduction of GHG Emissions from Ships. https://unfccc.int/sites/default/files/resource/250_IMO%20submission_Talanoa%20Dialogue_April%202018.pdf

Maritime Forecast to 2050 Energy Transition Outlook 2020. DNV GL. https://www.anave.es/images/documentos/DNVGL_2020_Maritime_Forecast_to_2050_WEB.pdf

емыми в настоящее время. Срок службы различных типов морских судов составляет 20–35 лет. В 2019 г. 75–78% судов, перевозящих наиболее тяжелые грузы и являющихся основными эмитентами углекислого газа (контейнеровозы, танкеры и сухогрузы), имели возраст менее 14 лет.¹ Их вывод из эксплуатации и замена более совершенными новыми судами потребует значительного времени [65] и в значительной степени будет определять темпы декарбонизации морского флота.

МЭА считает необходимым снижение выбросов CO₂ морским транспортом на 6% в год, что позволит довести их к 2050 г. до 120 млн т.² Это в 2.5 раза меньше уровня выбросов, планируемых к этому сроку Международной морской организацией. В соответствии с дорожной картой, разработанной экспертами МЭА, уже в 2030 г. 17% энергии, используемой морскими судами, будет получено за счет низкоуглеродных видов топлива: аммиака (8%), водорода (2%) и биотоплива (7%). К 2050 г. их доля в энергопотреблении морского транспорта возрастет до 84%, из которых 46% придется на аммиак, 17% на водород и 21% на биотопливо.³ Эксперты Организации экономического сотрудничества и развития (Organisation for Economic Cooperation and Development) предполагают, что к 2035 г. реально уменьшить выбросы углекислого газа от морского судоходства на 80% за счет замены 70% ископаемого топлива аммиаком и водородом, 22% — биотопливом.⁴

Во всех сценариях декарбонизации морского транспорта ведущая роль отводится использованию аммиака в качестве судового топлива. В настоящее время аммиак уже является коммерческим товаром, для перевозки которого успешно используют морской транспорт: 120 портов уже имеют необходимую для этого инфраструктуру, 170 судов — соответствующее

оборудование. Прогнозируемый перевод значительной части морских судов на аммиачное топливо потребует существенного увеличения производства аммиака. По оценке,⁵ для перевода 30% действующих в настоящее время судов на аммиачное топливо потребуются увеличивать производство низкоуглеродного аммиака («голубого» и «зеленого») на 150 млн т в год. Одновременно необходимо будет создавать дополнительную наземную инфраструктуру транспортировки, хранения и бункеровки аммиака [66]. Организация производства «зеленого» аммиака непосредственно в портах позволит снизить его стоимость для морских судов. Этот подход начали реализовывать в Марокко, где определены порты, перспективные для производства и хранения «зеленого» аммиака. Одним из них является порт Иорф-Лафар, в котором планируют производить 700 т аммиака в сутки, используя возобновляемую электроэнергию от установленных там солнечных панелей мощностью 300 МВт. Для производства «зеленого» аммиака, необходимого для заправки всех крупных судов, проходящих через порты Марокко, потребуется 280 МВт·ч электроэнергии. Это составляет менее 1% от потенциала производства возобновляемой (ветровой и солнечной) электроэнергии страны [67]. Применение аммиака в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания, которые сегодня являются основными двигательными установками на морских судах, требует решения ряда технологических и экологических проблем. Аммиак имеет более высокую температуру самовоспламенения и более низкую ламинарную скорость распространения пламени по сравнению с углеводородным топливом, что может приводить к нестабильной работе дизельного двигателя при низких и высоких оборотах. Этого удастся избежать при добавлении к аммиаку одного из углеводородных топлив либо водорода [68, 69]. При сжигании аммиака в двигателях внутреннего сгорания образуется значительное количество оксидов азота. Для их нейтрализации может быть использована стандартная технология SCR, позволяющая восстанавливать NO_x до азота и водяного пара [66].

Как следует из прогноза МЭА, можно ожидать, что в период до 2050 г. масштабы использования водорода для декарбонизации морского транспорта будут существенно, в 3–4 раза, меньше по сравнению с ам-

¹ The 2019 World Fleet Report Statistics from Equasi. 20 years Promoting Ship Safety and Environmental Protection. <https://www.equasis.org/Fichiers/Statistique/MOA/Documents%20availables%20on%20statistics%20of%20Equasis/Equasis%20Statistics%20-%20The%20world%20fleet%202019.pdf>

² Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

³ Там же.

⁴ Decarbonizing Maritime Transport. Pathways to zero-carbon shipping by 2035. Case-Specific Policy Analysis. The International Transport Forum. OECD, 2018. <https://www.itf-oecd.org/sites/default/files/docs/decarbonising-maritime-transport.pdf>

⁵ Ammonfuel — an industrial view of ammonia as a marine fuel. August 2020. Alfa Laval, Hafnia, Haldor Topsøe, Vestas, Siemens Games. <https://hafniabw.com/wp-content/uploads/2020/08/Ammonfuel-Report-an-industrial-view-of-ammonia-as-a-marine-fuel.pdf>

миаком.¹ Это обусловлено рядом факторов. Объемная плотность энергии жидкого аммиака в 2 раза превосходит ее значение для сжиженного водорода и в 3.5 раза для газообразного водорода при давлении 70 МПа. Это приведет к соответствующему увеличению емкости баков для хранения водорода на борту судна и уменьшению полезного объема, занимаемого перевозимым грузом. Расчеты, выполненные авторами работы [70] на основе анализа энергетических затрат более 100 рейсов танкеров в течение 3 лет, показали, что баки со сжиженным водородом могут занимать 3–5% объема танкера: в 2 раза больше, чем при использовании дизельного топлива. Сжижение водорода является энергоемким и дорогостоящим процессом. Кроме того, криогенное хранение жидкого водорода существенно усложняет его бункеровку [71]. Это послужило основанием экспертам МЭА прогнозировать, что на маршрутах средней дальности между портами, имеющими соответствующую наземную инфраструктуру, судоходные компании в основном будут использовать сжатый водород.² Сжиженный водород, по мнению специалистов Международного совета по чистому транспорту (International Council on Clean Transportation), может быть эффективно использован для крупнотоннажных морских перевозок на дальние расстояния. Расчеты, оценивающие количество водородного топлива, необходимого для крупнейших в мире контейнерных судов, перевозящих грузы по трансатлантическому коридору между США и Китаем и сжигающих 100 т и более углеводородного топлива в сутки, позволили сделать следующие выводы:

- около 43% рейсов может быть выполнено без увеличения площади, занимаемой топливными баками, и без дополнительной дозаправки в пути;

- количество рейсов без дозаправки может вырасти до 86% при увеличении площади для хранения водородного топлива на 2%;

- при замене 5% грузового пространства дополнительными топливными баками или при одной дозаправке топливом можно выполнить 99% рейсов.

— контейнеровозы среднего размера могут совершать рейсы без размещения дополнительных топливных баков и без дозаправки [72].

При расчетах принималось, что энергию для силовых установок судов будут получать от водородных топливных элементов, которые рассматриваются многими авторами как наиболее эффективный способ использования безуглеродного топлива на морских судах [73–75].

По данным Global Maritime Forum, в настоящее время выполняется 106 пилотных и демонстрационных проектов, направленных на декарбонизацию мирового морского транспорта,³ почти в 1.5 раза больше, чем годом ранее. При этом более 2/3 проектов связаны с использованием судового топлива на основе водорода и аммиака. За последний год количество подобных проектов существенно увеличилось. Так, для категории крупных судов этот рост составил 3 и 2.5 раза соответственно. Большинство проектов (71 проект) выполняются в странах ЕС, из них около половины при финансовой поддержке государства. Среди стран Азиатско-Тихоокеанского региона по числу проектов лидируют Япония, Китай и Южная Корея. Декарбонизация мирового морского транспорта требует значительных инвестиций. По оценке специалистов Global Maritime Forum, они могут составить 40–60 млрд \$ в год на протяжении ближайших 30 лет. Основная часть инвестиций (87%) потребуется для производства безуглеродного топлива для морских судов («зеленого» и «голубого» водорода и аммиака) и создания необходимой инфраструктуры для его хранения и бункеровки, 13% будет затрачено на сооружение новых и модернизацию существующих судов [76]. Для стимулирования судоходных компаний использовать безуглеродное топливо необходимы соответствующие меры государственного регулирования на региональном и международном уровне [77]. Европейской комиссией в 2013 г. была утверждена стратегия сокращения выбросов парниковых газов в судоходной отрасли.⁴ В сентябре 2020 г. европейский парламент принял поправки, тре-

¹ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

² Energy Technology Perspectives. IEA, 2020. https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf

³ Mapping of zero emission pilots and demonstration projects. Second edition 2021. Getting to Zero Coalition. Global Maritime Forum. 2021. <https://www.globalmaritimeforum.org/news/new-mapping-of-zero-emission-pilots-and-demonstration-projects-shows-an-increasing-focus-on-hydrogen-based-fuels>

⁴ Integrating maritime transport emissions in the EU's greenhouse gas reduction policies European Commission Brussels, 28.6.2013 Com (2013) 479 Final. <https://www.iea.org/policies/8790-integrating-maritime-transport-emissions-in-the-eus-greenhouse-gas-reduction-policies>

бующие от судоходных компаний линейно сокращать среднегодовые выбросы CO₂ для всех своих судов, по крайней мере на 40% к 2030 г., со штрафами за их несоблюдение. С 2023 г. Европейская комиссия планирует включить морское судоходство в систему торговли выбросами CO₂ (ETS EC).¹

Авиационный транспорт. Авиационный транспорт относится к секторам мировой экономики, наиболее пострадавшим от пандемии Covid-19: в 2020 г.² это привело к снижению выбросов CO₂ от авиационного транспорта с почти 1 млрд т в 2019 г. до 640 млн т в 2020 г. Прогнозируют, что уже к 2025 г. выбросы вновь достигнут уровня 2019 г. (950 млн т).³ По оценке группы авиационных экспертов Waypoint 2050, ежегодный рост пассажиропотока авиационного транспорта составит в последующие 30 лет в среднем 3% и достигнет к 2050 г. 20 трлн чел. × км, что более чем в 2 раза превысит его значение в 2019 г. При сохранении существующего уровня использования в авиации реактивного керосина, получаемого из ископаемого топлива, это приведет к росту выбросов CO₂ до 1.8 млрд т в год.⁴ Международная ассоциация воздушного транспорта (International Air Transport Association) в 2016 г. обязалась к 2050 г. снизить выбросы CO₂ от авиационного транспорта до 325 млн т в год, на 50% по сравнению с 2005 г., и добиться углеродной нейтральности отрасли к 2060–2065 гг.⁵ Значительно более жесткие требования к декарбонизации авиации обозначены в дорож-

ной карте МЭА: снизить выбросы CO₂ к 2050 г. до 210 млн т.

Для достижения этого уровня выбросов CO₂ необходимо в 5 раз уменьшить использование традиционного керосина — в 2050 г. он должен обеспечивать лишь 20–23% общего энергопотребления авиационного транспорта. Ведущую роль в топливном балансе авиации МЭА отводит чистому авиационному топливу (SAF): биокеросину (45%) и синтетическому топливу на основе водорода (30%). Предполагается, что вклад электрических батарей, топливных элементов и водородного топлива не превысит 2%, хотя их внедрение начнется еще в 2035 г.⁶ Помимо CO₂ при сжигании керосина выделяется водяной пар, оксиды азота, сульфатные аэрозоли, продукты неполного сгорания углеводородов и твердые частицы (сажа). Их присутствие в атмосфере приводит к изменению содержания метана и озона, образованию инверсионных перистых облаков [78]. Эти атмосферные процессы оказывают существенное влияние на изменение климата (глобальное потепление). Их суммарный вклад в изменение климата может в несколько раз превосходить негативное влияние CO₂.⁷ [79]. Авторами⁸ разработана методика, позволяющая количественно оценивать влияние на изменение климата содержания в атмосфере оксидов азота, водяного пара и инверсионных следов, выражая его в эквивалентном количестве углекислого газа — CO₂ экв. Показано, что к 2050 г. общее количество вредных выбросов авиационного транспорта, образующихся при сжигании керосина, может составить 5.7 млрд т CO₂ экв, что более чем в 3 раза превосходит прогнозируемые выбросы CO₂.⁹

Авиационное топливо на основе водорода, используемого в топливных элементах или сжигаемого в турбинных двигателях, в случае получения его электролизом с использованием «зеленой» электроэнергии характеризуется практически нулевой эмиссией CO₂. Уровень выбросов CO₂ при сжигании в авиа-

¹ Proposal for a Regulation Amending Regulation (Eu) 2015/757 in Order to Take Appropriate Account of the Global Data Collection System for Ship Fuel Oil Consumption Data Legislative Train 05.2021. A European Green Deal. <https://www.europeansources.info/record/proposal-to-amend-regulation-eu-2015-757-in-order-to-take-appropriate-account-of-the-global-data-collection-system-for-ship-fuel-oil-consumption-data/>

² Effects of Novel Coronavirus (COVID-19) on Civil Aviation: Economic Impact Analysis. Montréal, Canada. 17 August 2021. IATA Economic Development — Air Transport Bureau. <https://www.icao.int/sustainability/Pages/Economic-Impacts-of-COVID-19.aspx>

³ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

⁴ Waypoint 2050. Balancing growth in connectivity with a comprehensive global air transport response to the climate emergency. First Ed. September 2020. https://aviationbenefits.org/media/167187/w2050_full.pdf

⁵ IATA. Halving Emissions by 2050—Aviation Brings its Targets to Copenhagen. <https://www.iata.org/en/press-room/2009-releases/2009-12-08-01/>

⁶ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

⁷ Hydrogen-powered aviation A fact-based study of hydrogen technology, economics, and climate impact by 2050. May 2020. [https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20\(ID%208706035\).pdf](https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20(ID%208706035).pdf)

⁸ Там же.

⁹ IATA. Halving Emissions by 2050—Aviation Brings its Targets to Copenhagen. <https://www.iata.org/en/press-room/2009-releases/2009-12-08-01/>

ционных двигателях синтетического авиационного топлива определяется величиной углеродного следа синтез-газа, являющегося исходным сырьем для процесса Фишера–Тропша. При получении синтез-газа с использованием «зеленого» водорода и CO₂ из атмосферного воздуха его углеродный след принимают, как и для чистого водородного топлива, близким к нулю [80, 81]. Авторами работы¹ выполнена сравнительная оценка влияния на изменение климата различных видов водородного авиационного топлива по сравнению с керосином, получаемым из нефтяного сырья. Наибольшим потенциалом снижения негативного влияния на изменение климата обладают водородные топливные элементы: оно может быть уменьшено на 90–75%. Для водорода, сжигаемого в авиационных турбинах, это уменьшение составляет 75–50% и для синтетического авиационного топлива — 60–30%. Авторы указывают, что достаточно широкие диапазоны изменения сделанных оценок отражают недостаточную изученность различных факторов влияния авиационного топлива на изменение климата. Результирующие профили выбросов вредных веществ самолетами, использующими авиационный керосин и биотопливо, получаемое из биомассы различного происхождения, очень близки [82]. Это позволяет сделать вывод о существенном влиянии сжигания авиационного биотоплива на изменение климата, превосходящем, в частности, влияние синтетического топлива на основе водорода.²

Более масштабное, чем прогнозирует МЭА,³ использование водородного топлива в авиации позволит к 2050 г. не только достигнуть углеродной нейтральности авиационного транспорта, но и на 40–50% уменьшить его негативное влияние на изменение климата. Для этого необходимо, чтобы к 2050 г. от 40 до 60% самолетов (в зависимости от темпов декарбонизации авиации) использовали сжиженный водород в качестве авиационного топлива, остальные самолеты — синтетическое водородное топливо и биотопливо.⁴ Программа (дорожная карта)

декарбонизации авиационного транспорта⁵ предусматривает, что в ближайшие 10–15 лет будут разработаны и поступят в продажу самолеты на водородном топливе, совершающие полеты дальностью от 500 до 2000–3000 км (местная, региональная и ближнемагистральная авиация). В настоящее время они составляют 70% всех эксплуатируемых самолетов и на них приходится около 30% выбросов CO₂ авиационного транспорта. Более длительный срок (20–25 лет) потребуется для разработки и вывода на рынок среднемагистральных (7000 км) и дальнемагистральных (10 000 км) самолетов, использующих водородное топливо. Эти категории самолетов создают сегодня 73% выбросов углекислого газа от авиационного транспорта. Предполагают, что самолеты местной и региональной авиации будут использовать электромоторы, работающие от водородных топливных элементов. Самолеты ближнемагистральной авиации на основной части полета будут использовать электромоторы, получающие электроэнергию от водородных топливных элементов, а при взлете и наборе высоты — турбины, работающие на водороде. Полет средне- и дальнемагистральных самолетов будет полностью осуществляться за счет энергии, создаваемой водородными турбинами. Топливные элементы в этом случае целесообразно использовать лишь для питания бортовых электрических систем. Прогнозируя количества водорода, необходимое для реализации разработанной программы декарбонизации авиационного транспорта, ее авторы исходили из двух возможных сценариев: эффективной и максимальной декарбонизации. Первый сценарий предполагал, что к 2040 и 2050 г. потребуется 10 и 40 млн т водорода. По второму сценарию — 40 и 130 млн т.⁶ Первый сценарий представляется более реалистичным. Прогнозируемое количество водорода составило бы 2.5 и 7.5% от ожидаемого мирового производства водорода в 2040 и 2050 г.⁷

¹ Hydrogen-powered aviation. A fact-based study of hydrogen technology, economics, and climate impact by 2050. May 2020. [https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20\(ID%208706035\).pdf](https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20(ID%208706035).pdf)

² Там же.

³ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

⁴ Hydrogen-powered aviation. A fact-based study of hydrogen technology, economics, and climate impact by 2050. May

2020. [https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20\(ID%208706035\).pdf](https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20(ID%208706035).pdf)

⁵ Там же.

⁶ Hydrogen-powered aviation. A fact-based study of hydrogen technology, economics, and climate impact by 2050. May 2020. [https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20\(ID%208706035\).pdf](https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20(ID%208706035).pdf)

⁷ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

Перевод значительной части авиационного транспорта на водородное топливо потребует существенно изменения конструкции самолетов. Это в первую очередь касается выбора оптимальной конструкции, количества и места расположения на борту самолета резервуаров со сжиженным водородом. В настоящее время предложено несколько принципиально различных технологических схем хранения водорода на борту самолета: водородные баки могут устанавливаться внутри самолета либо на его внешней поверхности (на планере или на крыльях самолета). Расположение баков с водородом вне фюзеляжа самолета может ухудшать его аэродинамические характеристики и повышает требования к устойчивости баков к внешним аэродинамическим нагрузкам. Объемная плотность энергии сжиженного водорода в 3.8 раза меньше, чем у авиационного керосина. Это приводит к необходимости соответствующего увеличения общего объема бортовых емкостей для хранения водорода, что может потребовать не только существенной переконфигурации внутреннего пространства самолета, но и изменения его габаритов, в первую очередь длины фюзеляжа¹ [83]. Важной проблемой использования водорода в качестве авиационного топлива является обеспечение надежной тепловой изоляции баков со сжиженным водородом с целью максимального снижения потерь от испарения водорода. Сравнительный анализ различных способов изоляции показал, что наилучшими изолирующими свойствами обладает слой пенопластовой пены, которая вводится между внешней и внутренней стенками бака для хранения водорода [84].

Первые исследования по оценке возможности использования водородного топлива в авиации были проведены в СССР в 1988 г. в Авиационном научно-техническом комплексе (АНТК) им. А. Н. Туполева. На базе самолета ТУ-154В была создана испытательная лаборатория, позволившая экспериментально установить принципиальные особенности использования водорода в качестве авиационного топлива.² В начале 2000-х годов в рамках международного проекта КРИОПЛАН (CRYOPLANE System Analysis) были сформулированы концептуальные основы и обоснованы средне- и долгосрочные сценарии перехода от керосина к водороду в авиации. По мнению

авторов проекта, это обеспечило прочную основу для начала более масштабных мероприятий по подготовке к разработке и внедрению жидкого водорода в качестве авиационного топлива.³ В настоящее время один из ведущих производителей авиационной техники Airbus приступил к проектированию нескольких типов коммерческих самолетов, работающих на водороде, выпуск которых планируется к 2035 г.⁴

Использование водородного топлива в авиации потребует существенной модернизации аэропортов, которые должны будут обеспечивать надежные поставки и хранение водорода, заправку им самолетов. Предполагается, что на небольшие аэропорты, обслуживающие местную и региональную авиацию, сжиженный водород будут доставлять специализированным автотранспортом⁵ [52]. Для крупных аэропортов, обслуживающих средне- и дальнемагистральные рейсы, с экономической точки зрения предпочтительнее производить его на месте с использованием возобновляемых источников энергии [85]. Но и в этом случае, поскольку в аэропорту постоянно должен находиться запас авиационного топлива на несколько дней работы, потребуются строительство в аэропортах хранилищ для значительного объема сжиженного водорода. Доставка водорода из центрального хранилища водорода к месту заправки самолетов может осуществляться либо специальными грузовиками-заправщиками, либо по криогенным трубопроводам [84, 85]. Одной из наиболее технически сложных проблем модернизации инфраструктуры аэропортов при переходе на водородное топливо является заправка самолетов сжиженным водородом. Создаваемые для этого специальные гидранты должны не только исключать потери водорода за счет испарения, но и обеспечивать высокую производительность, которая должна максимально сократить время заправки самолета, несмотря на почти четырехкратное увеличение объема перекачиваемого водорода по сравнению с

³ Cryoplane System Analysis. Final Technical Report. Reporting Period: from 1st April, 2000 to 31st May 2002. Date of issue of this report: 24. September 2003. https://www.fzt.haw-hamburg.de/pers/Scholz/dglr/hh/text_2004_02_26_Cryoplane.pdf

⁴ Airbus reveals new zero-emission concept aircraft. 21 September 2020. <https://www.airbus.com/en/newsroom/press-releases/2020-09-airbus-reveals-new-zero-emission-concept-aircraft>

⁵ Hydrogen-powered aviation. A fact-based study of hydrogen technology, economics, and climate impact by 2050. May 2020. [https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20\(ID%208706035\).pdf](https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20(ID%208706035).pdf)

¹ Hydrogen-powered aviation. A fact-based study of hydrogen technology, economics, and climate impact by 2050. May 2020. [https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20\(ID%208706035\).pdf](https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20(ID%208706035).pdf)

² Ту-155: начало криогенной авиации. <https://rostec.ru/news/tu-155-nachalo-kriogennoy-aviatsii/>

авиационным керосином¹ [85]. Учитывая сложность задачи подготовки аэропортов к обслуживанию самолетов, использующих водородное топливо, компания Airbus в 2020 г. разработала концепцию «Водородный хаб в аэропортах», целью которой является учет интересов всех участников этого процесса. Эта концепция предусматривает также перевод на водородное топливо всего аэродромного транспорта, на долю которого сегодня приходится 3–5% выбросов углекислого газа, создаваемых авиацией.² В 2021 г. на базе аэропорта Гамбурга (Германия) начат двухлетний исследовательский проект по разработке и испытанию процессов технического обслуживания самолетов на водородном топливе [86].

Использование водорода в энергетике и при эксплуатации зданий

Переход к низкоуглеродной экономике предполагает масштабную электрификацию ее различных секторов. МЭА прогнозирует, что мировой спрос на электроэнергию увеличится с 23 230 ТВт·ч в 2020 г. до 60 тыс. ТВт·ч в 2050 г. При этом доля возобновляемых источников энергии в общем объеме производства электроэнергии возрастет с 29% в 2020 г. до 61% в 2030 г. и 88% в 2050 г. Одновременно будет сокращаться вклад электрогенерации на основе ископаемого топлива. Если в 2020 г. электростанции, использующие уголь и газ, обеспечивали 35 и 23% мирового производства электроэнергии, то уже к 2030 г. их доля уменьшится до 8 и 17% соответственно, к 2050 г. все угольные электростанции будут выведены из эксплуатации, а доля электрогенерации за счет газового топлива сократится до 0.45%. В 2020 г. производство электроэнергии привело к эмиссии 12.3 млрд т CO₂, 74% из которых приходилось на угольные электростанции. Прогнозируемое изменение структуры производства электроэнергии позволит, по мнению экспертов МЭА, уже к 2040 г. практически до нуля уменьшить выбросы CO₂ в этом секторе мировой экономики.³

¹ Hydrogen-powered aviation. A fact-based study of hydrogen technology, economics, and climate impact by 2050. May 2020. [https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20\(ID%208706035\).pdf](https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH%20Docs/20200507_Hydrogen%20Powered%20Aviation%20report_FINAL%20web%20(ID%208706035).pdf)

² Tomorrow's airports: future energy ecosystems? — Innovation — Airbus. 21 June 2021. <https://www.airbus.com/en/newsroom/news/2021-06-tomorrows-airports-future-energy-ecosystems-0>

³ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. <https://iea.blob.core.win->

Одной из тенденций развития мировой энергетики является опережающий рост производства электроэнергии за счет использования солнечной и ветровой энергии по сравнению с другими возобновляемыми источниками энергии. В 2020 г. доля солнечной и ветровой электроэнергии составила 31% от общего количества электроэнергии, произведенной из возобновляемых источников энергии, к 2030 г. оно может увеличиться до 66%, а к 2050 г. — до 77%.⁴ Электроэнергия, получаемая с использованием солнечной и ветровой энергии, характеризуется значительной временной нестабильностью различного масштаба, которая может негативно влиять на надежность работы электросетей. Необходимость учета при проектировании энергетических установок на основе возобновляемых источников энергии сезонных и годовых изменений скорости ветра и солнечной радиации стимулировала появление новой быстро развивающейся научной дисциплины — энергетической климатологии [87]. В настоящее время опубликовано большое число работ, в которых на основе фактических данных и климатических моделей оценивается изменчивость характеристик погодных условий, определяющих производительность солнечных и ветровых энергоустановок [88]. В работе [89] на основе ретроспективного анализа изменения погодных условий в Германии в 1990–2015 гг. показано, что сезонное изменение выработки электроэнергии солнечными фотоэлектрическими установками может достигать 5 раз: от максимального значения в июле (4.4 ТВт·ч) до минимального в декабре (0.8 ТВт·ч). Для ветровой электрогенерации различие между максимальной выработкой электроэнергии в январе (8.7 ТВт·ч) и минимальной в августе (3.8 ТВт·ч) в 2 раза меньше. Примерно такие же значения сезонной изменчивости производства электроэнергии различными возобновляемыми источниками энергии были получены для погодных условий Великобритании [90]. Прогнозируемые величины коэффициента использования установленной мощности для солнечной электрогенерации имели максимальные значения 17–18% в июне-июле и минимальные 2–3% в декабре-январе. Для ветровых энергоустановок величина этого параметра изменяется от 50–60% в декабре-январе до 23–25% в июне-июле. При проектировании энергетических систем, в том числе инфраструктуры для хранения электроэнергии, необходимо учитывать

[dows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf](https://www.dows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf)

⁴ Там же.

изменение сезонности производства электроэнергии с использованием возобновляемых источников энергии в течение полного срока эксплуатации солнечных и ветровых энергоустановок. Как показано в [91], на 20-летнем временном интервале (примерный срок службы ветровых электрогенераторов) производство ветровой электроэнергии в зимнее и летнее время может изменяться на 15%. Возможный уровень сезонных колебаний суммарного производства переменной возобновляемой электроэнергии в конкретном регионе наряду с присущими ему климатическими характеристиками зависит от соотношения установленной мощности солнечных и ветровых электростанций. Например, в Германии, где, по данным на 2015 г., установленные мощности солнечных и ветровых электростанций различались лишь на 5%, разница между максимальным и минимальным месячным производством электроэнергии составляла 25% [89]. В настоящее время вклад переменной возобновляемой электроэнергии в мировое производство электроэнергии составляет 9%. МЭА прогнозирует, что к 2030 г. он увеличится до 40%, а к 2050 г. — до 68%.¹ Это неизбежно приведет к существенным колебаниям производства электроэнергии в течение года как в отдельных странах, так и в мировой энергосистеме в целом.

Наиболее эффективным методом обеспечения стабильной работы энергосистем, использующих переменную возобновляемую электроэнергию, является накопление и хранение избыточной электроэнергии и возврат ее в энергосистему, когда спрос на электроэнергию возрастает. Из существующих в настоящее время методов хранения электроэнергии лишь два — гидроаккумулирующие накопители и накопители энергии сжатого воздуха принципиально могут быть использованы для ее крупномасштабного и долговременного хранения. При этом на долю первого из них сегодня приходится 97% (159 ГВт) мирового объема хранения электроэнергии. Наиболее крупные хранилища этого типа расположены в Китае (мощность 32 ГВт), в Японии (28.3 ГВт) и в США (22.6 ГВт) [92, 93]. Сооружение гидроаккумулирующих хранилищ энергии возможно лишь в определенных географических условиях: при необходимом перепаде высот между верхним и нижним водохранилищем, при наличии достаточных водных ресурсов, возможности

отчуждения значительных участков земли. Кроме того, оно требует значительного времени и больших капитальных затрат, сопряжено с экологическими рисками.

Основные перспективы крупномасштабного и долговременного хранения электрической энергии вызывают с преобразованием ее в водород в результате электролиза воды [92–95]. Технология электролиза и необходимое для этого оборудование постоянно совершенствуются, единичная и суммарная мощности электролизеров возрастают. Международное агентство по возобновляемым источникам энергии (The International Renewable Energy Agency) прогнозирует, что к 2050 г. основные технологические характеристики наиболее востребованных на рынке щелочных электролизеров и электролизеров на основе полимерных электролитов (PEM) будут существенно улучшены. В частности, энергетические затраты на производство водорода уменьшатся с 47–66 кВт·ч/1 кг H₂ в 2020 г. до менее 42 кВт·ч/1 кг H₂ в 2050 г., срок службы возрастет вдвое — до 100 000–120 000 ч, средняя мощность — с 1 МВт до 10 МВт.² Суммарная мощность электролизеров, составлявшая в 2020 г. 0.3 ГВт, при реализации сценария достижения углеродной нейтральности к 2050 г. должна увеличиться к 2030 г. до 850 ГВт, а к 2050 г. — до 3600 ГВт.³ Прогнозируют, что с ростом производства электролизеров их стоимость значительно снизится и составит в 2050 г. 130–307 \$ США за 1 кВт — в 3–5 раз ниже, чем в 2019 г.⁴ Одновременно будет снижаться стоимость ветровой и солнечной электроэнергии. Ожидают, что в 2030 г. она составит 0.03–0.05 для береговых и 0.05–0.08 \$ за кВт для морских ветровых энергоустановок, для солнечных фотоэлектрических энергоустановок — 0.02–0.08 \$ за кВт, что примерно в 2–3 раза меньше, чем в 2018 г. К 2050 г. стоимость ветровой и солнечной энергии может снизиться еще в 1.5 раза [96]. Все это создает благоприятные условия для масштабного производства «зеленого» водорода. МЭА прогнозирует, что в 2030 г. будет произведено

¹ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

² Green Hydrogen Cost Reduction Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5° C Climate Goal. IRENA, 2020. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Dec/IRENA_Green_hydrogen_cost_2020.pdf

³ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

⁴ Green Hydrogen Cost Reduction Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5° C Climate Goal. IRENA, 2020. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Dec/IRENA_Green_hydrogen_cost_2020.pdf

81 млн т «электролизного» водорода, к 2050 г. оно увеличится в 4 раза и достигнет 322 млн т.¹

Значительная часть этого водорода будет использована в энергетическом секторе, что потребует создания развитой инфраструктуры хранения водорода, позволяющей сглаживать сезонную неравномерность в производстве солнечной и ветровой электроэнергии. В настоящее время в качестве наиболее эффективного способа крупномасштабного (сотни тыс. м³) и долгосрочного хранения водорода рассматривают его подземное хранение в различных геологических структурах, в первую очередь в резервуарах, создаваемых в соленосных отложениях (соляных кавернах). Соляные каверны уже в течение многих лет используют для хранения водорода в Великобритании (в Тисайде три каверны по 70 тыс. м³ эксплуатируются с начала 1970-х годов) и в США (в Клеменс-Доум каверна объемом 580 тыс. м³ и в Мосс-Блафф каверна объемом 566 тыс. м³ эксплуатируются с 1983 и 2007 г. соответственно) [97]. Практический опыт их работы показал, что хранение водорода в соляных кавернах обеспечивает высокую степень герметичности резервуара, возможность проведения многократных циклов отбора и заполнения резервуара водородом с высокой скоростью при небольшом объеме (до 30%) остающегося в каверне буферного газа [98–100]. В случае длительного (в течение нескольких лет) хранения в соляных кавернах постоянного объема водорода необходимо учитывать возможность его загрязнения примесями, в первую очередь сероводородом и метаном, которые могут образовываться при взаимодействии с водородом микробных сообществ, присутствующих в остаточном солевом растворе [99]. В настоящее время в США (в Спиндлетоп) приступили к строительству крупнейшего на сегодняшний день хранилища водорода в соленосных отложениях объемом более млн м³ и начато проектирование комплекса соляных каверн для хранения водорода в штате Юта, которые должны аккумулировать 1 ГВт чистой электроэнергии.²

¹ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

² Electricity Storage Technology Review. Prepared for U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy. June 30, 2020. <https://www.energy.gov/sites/default/files/2020/10/f79/Electricity%20Storage%20Technologies%20%20Report.pdf>

В различных странах мира соляные каверны успешно используют для хранения метана. Часть из них без существенной модернизации наземного и скважинного оборудования может быть использована для хранения водорода. В странах ЕС доля соляных каверн в общем объеме подземного хранения метана в настоящее время составляет 18%. Энергетический потенциал хранящегося в них метана оценивается в 206 ТВт·ч. При перепрофилировании соляных каверн на хранение водорода их энергетический потенциал из-за существенно меньшей объемной плотности энергии водорода по сравнению с метаном уменьшится до 50 ТВт·ч [101]. Оценки, выполненные в [101], показали, что количество электроэнергии, необходимой странам ЕС для компенсации изменчивости ее производства ветровыми и солнечными электростанциями, может составить 70 ТВт·ч в 2030 г. и 450 ТВт·ч в 2050 г., что превосходит возможности использования существующих газовых хранилищ в соляных кавернах. Это потребует сооружения на территории Европы новых хранилищ водорода в соленосных отложениях. Как показано в [102], прогнозная емкость хранилищ водорода в соляных кавернах в странах ЕС составляет около $85 \cdot 10^3$ ТВт·ч и многократно превосходит их возможный дефицит. Для подземного хранения водорода помимо соляных каверн могут быть использованы истощенные нефтяные и газовые месторождения, а также водоносные пласты [103, 104]. В странах ЕС суммарный объем хранящегося в них метана примерно в 4 раза превышает объем метана в соляных кавернах [101]. В настоящее время еще нет достаточного практического опыта хранения водорода в этих условиях. Теоретические и экспериментальные оценки показывают, что можно ожидать потери части хранящегося водорода и его загрязнение в результате химического взаимодействия с горными породами и пластовыми водами, диффузионных и микробиологических процессов [103, 105, 106].

При отсутствии в местах производства водорода необходимых для его хранения геологических структур для этой цели могут быть использованы крупногабаритные металлические емкости, расположенные на поверхности земли. Давление водорода в таких резервуарах обычно составляет несколько МПа. Использование более высоких давлений привело бы к существенному увеличению стоимости таких резервуаров за счет необходимости использования дорогостоящих материалов для их изготовления и затрат на компримирование водорода. Перспективным методом хранения сжатого водорода является его хранение в отрезках трубопроводов с герметичными

концами [103, 107]. Общая протяженность таких трубопроводов-хранилищ, которые обычно расположены на небольшой глубине, может достигать нескольких километров. При использовании труб большого диаметра (до 1.4 м) и давлении водорода 10 МПа в трубном хранилище длиной 1 км можно хранить 10–12 тыс. т водорода [107]. Возможные масштабы длительного хранения водорода в сжиженном виде существенно меньше. Например, на космодроме на мысе Канаверал (США) емкость сферических емкостей для хранения сжиженного водорода составляет 265 т [108]. Относительно небольшая емкость резервуаров для хранения сжиженного водорода обусловлена не только большими энергозатратами на его сжижение, но и технологическими сложностями обеспечения низких потерь сжиженного водорода в результате испарения. Наряду с хранением водорода в газообразном и сжиженном состоянии возможно его хранение в составе различных химических соединений (химическое хранение водорода), в первую очередь в аммиаке и метаноле [19, 26]. Объемное содержание водорода в аммиаке и метаноле на 73 и 41% больше, чем в сжиженном водороде. Принципиальным преимуществом аммиака перед метанолом является отсутствие в его составе углерода, что исключает выделение углекислого газа при его разложении с получением водорода. Аммиак может храниться в жидком состоянии в достаточно мягких термобарических условиях: при нормальной температуре и давлении 1 МПа или при нормальном давлении и температуре -33°C [109]. В качестве перспективных химических соединений для хранения водорода рассматриваются также жидкие органические носители водорода. Они содержат 5–8 мас% водорода, что соответствует нормативным требованиям к системам химического хранения водорода. Важным достоинством этих соединений является возможность использования для их хранения и транспортировки той же инфраструктуры, что и для нефтепродуктов [110].

Различные технологии хранения водорода (в геологических структурах, в наземных резервуарах, в составе химических соединений и др.) существенно различаются по величине необходимых капитальных затрат и стоимости хранения. По оценкам,¹ стоимость подземного хранения 1 кг водорода в истощенных месторождениях углеводородов примерно в 8 раз

дороже, чем в соляных кавернах. Наиболее дорогим методом наземного хранения водорода является хранение в сжиженном состоянии: его стоимость в 1.6 раза превосходит стоимость хранения аммиака и более чем в 20 раз стоимость хранения 1 кг сжатого водорода.

Для производства электроэнергии с использованием водородного топлива могут применяться поршневые газовые двигатели, газовые турбины и топливные элементы² [111, 112]. К настоящему времени накоплен значительный практический опыт выработки электроэнергии на основе сжигания в поршневых газовых двигателях и газовых турбинах метана в смеси с водородом. В мире насчитывается до 200 газовых турбин, использующих в качестве топлива метан-водородные смеси.³ Компанией GE Global, одним из лидеров мировой энергетики, эксплуатируется 75 таких турбин, из которых 25 уже более миллиона часов работают на метан-водородных смесях, содержащих более 50% (объемных) водорода. Специалистами компании экспериментально подтверждена возможность использования 100% водорода в некоторых типах существующих и разрабатываемых камерах сгорания.⁴ В 2018 г. на ТЭС в г. Кобе (Япония) компанией Kawasaki проведены успешные испытания газовой турбины, работающей на чистом водороде. Компания Mitsubishi Power является участником проекта в Нидерландах по переводу к 2025 г. действующего энергоблока 440 МВт на газовой ТЭС на сжигание чистого водорода.⁵ Основной экологической проблемой при переводе газовых турбин на водородное топливо является образование значительного количества оксидов азота, что приводит к неэффективности минимизации образования оксидов азота методами, используемыми в газовых турбинах, сжигающих природный газ [113]. В настоящее время ведущие производители газовых турбин разрабатывают но-

² Hydrogen for power generation Experience, requirements, and implications for use in gas turbines https://www.ge.com/content/dam/gepower-new/global/en_US/downloads/gas-new-site/future-of-energy/hydrogen-for-power-gen-gea34805.pdf

³ Hydrogen Economy Outlook. Key messages. BloombergNEF. March 30, 2020. <https://data.bloomberglp.com/professional/sites/24/BNEF-Hydrogen-Economy-Outlook-Key-Messages-30-Mar-2020.pdf>

⁴ Hydrogen for power generation Experience, requirements, and implications for use in gas turbines. https://www.ge.com/content/dam/gepower-new/global/en_US/downloads/gas-new-site/future-of-energy/hydrogen-for-power-gen-gea34805.pdf

⁵ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

¹ Hydrogen Economy Outlook. Key messages. BloombergNEF. March 30, 2020. <https://data.bloomberglp.com/professional/sites/24/BNEF-Hydrogen-Economy-Outlook-Key-Messages-30-Mar-2020.pdf>

вые типы камер сгорания, позволяющих эффективно снижать выбросы оксидов азота при использовании в качестве топлива водорода и обогащенных им смесей с метаном¹ [114].

Эффективность выработки электроэнергии газовыми турбинами существенно зависит от их мощности и величины загрузки. Например, газовая турбина Mitsubishi V501J мощностью 327 МВт имеет эффективность 41 и 61.5% при работе в режиме открытого и комбинированного цикла соответственно, а газовая турбина Hitachi H-25 мощностью 32 МВт для тех же режимов — 34.8 и 50.3%.² При снижении загрузки газовой турбины до 50 и 10% их эффективность может уменьшиться на 20 и 60% по сравнению с эффективностью при работе с полной, 100%-ной загрузкой [115]. Топливные элементы лишены этих недостатков. Они одинаково эффективны при эксплуатации в широком диапазоне изменения их мощности — от десятков МВт до единиц кВт. Эффективность топливных элементов достигает 60–65%, что сопоставимо с ее величиной для парогазовых установок мощностью 1.5 ГВт³ [116]. В отличие от газовых турбин топливные элементы сохраняют высокую эффективность при неполной загрузке, что позволяет использовать их в электросетях с большой долей ветровой и солнечной электроэнергии.

В 2019 г. было произведено 70 900 топливных элементов, из которых основную часть — 51 700 (73%) составляли стационарные топливные элементы. Однако их доля в суммарной электрической мощности произведенных топливных элементов была существенно меньше — 20% (221.2 МВт из 1.13 ГВт). Это объясняется существенным преобладанием среди них топливных элементов относительно небольшой мощности, используемых в микрогенерационных установках (микроТЭЦ).⁴ Суммарная мощность стационарных топливных элементов в последние годы быстро росла, достигнув в 2020 г. примерно 2.2 ГВт. При этом водород для получения электроэнергии использовали лишь 7% топливных элементов общей

мощностью 150 МВт.⁵ Основными типами производимых сегодня топливных элементов являются топливные элементы с твердым полимерным электролитом (PEMFC) и с твердым оксидным электролитом (SOFC). В 2019 г. было произведено 44.1 тыс. PEMFC (62%) и 22.8 тыс. SOFC (35% от их общего количества) с единичной мощностью от нескольких единиц до нескольких десятков кВт. Наибольшей установленной мощностью — от 100 до 400 кВт обладают топливные элементы с фосфорнокислым электролитом (PAFC). В 2019 г. было произведено всего лишь 300 таких топливных элементов, однако их суммарная мощность более чем на 30% превысила мощность всех произведенных PEMFC.⁶

Сегодня основной областью практического применения стационарных топливных элементов, в первую очередь PEMFC, являются когенерационные установки, используемые для автономного электро- и теплоснабжения зданий. Эффективность использования такими установками энергетического потенциала водорода может превышать 90%. Большинство из этих установок (350 тыс. установок, из которых 85% используют PEMFC и 15% SOFC) эксплуатируют в Японии в рамках программы ENE-FARM [111, 117]. Одним из быстро развивающихся направлений применения стационарных топливных элементов является электропитание потребителей, изолированных от электросетей, например базовых телекоммуникационных станций для передачи сигналов мобильной связи. Количество таких станций составляет сегодня более 7 млн и продолжает расти вместе с развитием телекоммуникационных сетей. Топливные элементы можно также использовать в качестве резервного электропитания различных объектов, требующих непрерывной работы энергосистем, например больниц и центров обработки информации. Сегодня для этих целей используют дизельные электрогенераторы, работающие на ископаемом топливе⁷ [118]. Возможности применения топливных элементов в энергетическом секторе существенно расширяются благодаря увеличению их мощности в результате объединения нескольких топливных элементов в батареи

¹ Hydrogen for power generation Experience, requirements, and implications for use in gas turbines. https://www.ge.com/content/dam/gepower-new/global/en_US/downloads/gas-new-site/future-of-energy/hydrogen-for-power-gen-gea34805.pdf

² Open Cycle Gas Turbines. IPIECA. 1.02.2014. <https://www.ipieca.org/resources/energy-efficiency-solutions/power-and-heat-generation/open-cycle-gas-turbines/>

³ Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells. IEA, 2015. <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-hydrogen-and-fuel-cells>

⁴ Fuel Cell Industry Review 2019. E4tec. <https://www.e4tech.com/news/2018-fuel-cell-industry-review-2019-the-year-of-the-gigawatt.php>

⁵ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

⁶ Fuel Cell Industry Review 2019. E4tec. <https://www.e4tech.com/news/2018-fuel-cell-industry-review-2019-the-year-of-the-gigawatt.php>

⁷ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

(стеки). Это позволяет использовать топливные элементы для производства электроэнергии не только в автономных электрических сетях небольшой мощности [119], но и для балансировки энергопотребления в региональных энергосистемах в период пиковых нагрузок и при снижении поступления электроэнергии от солнечных и ветровых электростанций [111, 112, 116].

Эффективность последовательного превращения электроэнергии в водород, хранения водорода и получения на основе водорода электроэнергии в настоящее время составляет примерно 30%. Прогнозируют, что в результате повышения эффективности электролизеров и топливных элементов суммарная эффективность процесса электроэнергия–водород–электроэнергия увеличится до 42% к 2030 г. и до 44% к 2050 г.¹ Несмотря на значительные энергетические потери при таком преобразовании электроэнергии, оно, по мнению Международного агентства возобновляемых источников энергии, является необходимым условием увеличения производства возобновляемой переменной электроэнергии.²

Наряду с водородом значительным потенциалом декарбонизации энергетического сектора обладает аммиак. Исследования, проводившиеся в последние годы в Японии, показали возможность совместного сжигания аммиака и угля без увеличения выбросов оксидов азота [120]. В настоящее время начата реализация демонстрационного проекта по сжиганию угля с добавкой 20% аммиака на установке мощностью 1 ГВт, результаты которого позволят оценить возможность использования этой технологии на действующих угольных ТЭС страны.³ Как показано в [121], это позволит к 2030 г. уменьшить выбросы CO₂ на 40 млн т, что сопоставимо с эффектом, который планируют достичь за счет реализации программы строительства новых электростанций, использующих наиболее эффективные системы сжигания угля. По оценке МЭА, совместное сжигание угля и аммиака на всех угольных электростанциях, которые будут действовать в мире в 2030 г., позволит снизить выбросы CO₂ на

1.2 млрд т.⁴ Предполагается, что весь аммиак, сжигаемый вместе с углем, будет безуглеродным⁵ [121]. Для его производства потребовалось бы 120 млн т «зеленого» водорода.⁶

Одними из основных потребителей электрической и тепловой энергии являются здания различного назначения: жилые дома, офисы, магазины, гостиницы, школы и другие общественные и коммерческие помещения. В настоящее время на них приходится до 30% конечного потребления энергии в мире, включая 55% мирового потребления электроэнергии. Выбросы CO₂ от сжигания ископаемого топлива, используемого для отопления зданий, составляют сегодня 3 млрд т, а при учете углеродного следа от внешних источников энергии, потребляемой системами освещения и кондиционирования, различной бытовой техникой, — 9.8 млрд т.⁷ Основные перспективы декарбонизации этого сектора экономики эксперты МЭА связывают с повышением энергоэффективности зданий и применяемых оборудования и приборов, постепенным отказом от использования ископаемого топлива, масштабным внедрением низкоуглеродных технологий для производства тепла и электроэнергии. Прогнозируют, что уже к 2030 г. доля ископаемого топлива в энергетическом обеспечении зданий уменьшится до 30% и до 2% к 2050 г. Одновременно в энергобалансе зданий существенно возрастет доля электроэнергии: она увеличится с 33% в 2020 г. до 50% к 2030 г. и до 66% к 2050 г. Предполагается, что вся электроэнергия, используемая для электрификации зданий, будет иметь минимальный углеродный след: ее будут получать от возобновляемых источников энергии или от электростанций, имеющих системы улавливания углекислого газа.⁸ Перспективы применения водорода

⁴ Global Report. IEA, 2018. <https://www.iea.org/reports/2018-global-status-report>

⁵ Opportunities for Australia from Hydrogen Exports, ACIL Allen Consulting for ARENA, August 2018. <https://acilallen.com.au/projects/energy/opportunities-for-australia-from-hydrogen-exports>

⁶ Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

⁷ Energy Technology Perspectives. IEA, 2020. https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf

⁸ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

¹ Fuel Cell Industry Review 2019. E4tec. <https://www.e4tech.com/news/2018-fuel-cell-industry-review-2019-the-year-of-the-gigawatt.php>

² Green Hydrogen Cost Reduction Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5° C Climate Goal. IRENA, 2020. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Dec/IRENA_Green_hydrogen_cost_2020.pdf

³ JERA and IHI to Start a Demonstration Project Related to Ammonia Co-firing at a Large-Scale Commercial Coal-Fired Power Plant. https://www.jera.co.jp/english/information/20210524_677

да для декарбонизации процессов эксплуатации зданий обусловлены возможностями его эффективного использования в качестве безуглеродного топлива в системах для децентрализованного производства электроэнергии и тепла на основе топливных элементов, в газовых котлах для теплоснабжения зданий, в гибридных тепловых насосах а также в составе метан-водородных смесей в существующих газораспределительных сетях¹ [111, 112, 122]. В настоящее время 30% зданий отапливаются природным газом, поступающим по газораспределительным сетям. В последние годы выполнено несколько проектов, показавших возможность использования для этих целей метан-водородных смесей, содержащих до 20% водорода и не требующих существенной модернизации применяемого оборудования. Это позволяет на 7% уменьшить выбросы CO₂ [122]. Прогнозируют, что к 2050 г. доля газов в производстве тепловой энергии в секторе зданий сохранится примерно на том же уровне, однако природный газ будет практически полностью заменен низкоуглеродными газами (водородом, биогазом и синтетическим метаном).² Для эффективного использования водорода в системах центрального отопления зданий необходимы газовые котлы, работающие на 100%-ном водороде. Рядом производителей уже начат выпуск таких котлов³ [123]. МЭА считает, что для достижения нулевых выбросов CO₂ к 2050 г. необходимо, чтобы уже в 2025 г. все поступающие на рынок газовые котлы допускали использование 100% водорода.⁴ Водородные котлы меньшей мощности могут входить в гибридные системы теплоснабжения зданий совместно с тепловыми насосами и топливными элементами, производя

дополнительную тепловую энергию в периоды пиковых отрицательных температур [124].

Масштабы использования водорода будут определяться развитием инфраструктуры, необходимой для его доставки в здания (специальные трубопроводы и автомобильный транспорт), а также ценовой конкуренцией с электроэнергией и другими низкоуглеродными газами, используемыми для отопления зданий. По оценке экспертов МЭА, водород следует рассматривать как важный дополнительный ресурс декарбонизации этого сектора экономики при ведущей роли электроэнергии и повышения энергоэффективности зданий. Прогнозируют, что в 2030 г. потребление водорода для энерго- и теплоснабжения зданий составит 2 млн т, а к 2050 г. увеличится более чем в 10 раз и достигнет 25 млн т — 5% от его мирового производства.⁵

Заключение

В настоящее время водород используется в нефтеперерабатывающей, химической и сталелитейной промышленности. Декарбонизация мировой экономики потребует существенного расширения областей использования водорода и необходимого для этого увеличения его производства. МЭА прогнозирует, что к 2030 г. производство водорода увеличится более чем в 2 раза по сравнению с 2020 г. и составит 212 млн т, в следующие два десятилетия оно возрастет до 528 млн т. При этом в общем производстве водорода будет расти доля низкоуглеродного («зеленого» и «голубого») водорода: в 2030 г. она составит 70% и увеличится практически до 100% к 2050 г. Постепенно будет изменяться и отраслевая структура потребления водорода. Уже в 2030 г. различные отрасли промышленности суммарно будут использовать только около 50% произведенного водорода. К 2050 г. их доля в общем потреблении водорода уменьшится до 30%. После 2030 г. основную часть произведенного водорода, включая его производные — аммиак, метанол и синтетическое водородное топливо, будут использовать в транспортном и энергетическом секторах экономики. Масштабное использование низко-

¹ Energy Technology Perspectives. IEA, 2020. https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf

Global Report. IEA, 2018. <https://www.iea.org/reports/2018-global-status-report>

² Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019. <https://www.enerjiportali.com/wp-content/uploads/2019/07/The-Future-of-Hydrogen.pdf>

Hydrogen Insights. A perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness. February 2021. Hydrogen Council, McKinsey & Company. <https://hydrogencouncil.com/en/hydrogen-insights-2021/>

³ Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

⁴ Там же.

⁵ Global Hydrogen Review 2021. IEA, 2021. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abdae9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>

Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. IEA. Special Report. 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf

углеродного водорода в различных отраслях экономики позволит снизить выбросы CO₂ за 2020–2050 гг. суммарно на 60 млрд т, что составляет 6% общего прогнозируемого эффекта декарбонизации мировой экономики за этот период.

Возможность достижения прогнозируемых уровней производства и использования низкоуглеродного водорода в различных отраслях мировой экономики определяется комплексом технологических, экономических и регуляторных факторов. Одновременное увеличение производства электроэнергии от возобновляемых источников энергии и рост единичной и суммарной мощности электролизеров позволит довести долю «зеленого» водорода в мировом производстве водорода до 28% к 2030 г. и до 60% к 2050 г. Развитие и усовершенствование технологий улавливания и утилизации углекислого газа приведет к тому, что «голубой» водород к 2030 г. составит 50% от общего количества водорода, получаемого из ископаемого топлива, а к 2050 г. его доля превысит 90%. Увеличение масштаба и эффективности производства «зеленого» и «голубого» водорода будет сопровождаться существенным снижением его стоимости. Прогнозируют, что стоимость «зеленого» водорода снизится с 3.5–7.5 \$ за кг в настоящее время до примерно 1.5–3.5 \$ в 2030 г. и 1.0–2.5 \$ в 2050 г., что будет близко к стоимости «голубого» водорода. Эффективность использования водорода для декарбонизации мировой экономики во многом будет определяться мерами государственной поддержки и регулирования на национальном и межгосударственном уровне. В частности, одной из актуальных задач является разработка стандартов, регламентирующих все основные этапы жизненного цикла производства и использования водорода.

Финансирование работ

Работа выполнена в рамках государственного задания для Института проблем нефти и газа РАН № FMME-2022-0007.

Благодарности

Автор выражает благодарность к.х.н. Е. М. Захарян за помощь в техническом оформлении обзора.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Якубсон Кристоф Израильич, к.т.н., ведущий научный сотрудник ИПНГ РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4475-3058>

Список литературы

- [1] Митрова Т., Мельников Ю., Чугунов Д. Водородная экономика — путь к низкоуглеродному развитию. Центр энергетики Московской школы управления SKOLKOVO, июнь 2019. https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Hydrogen-economy_Rus.pdf
- [2] Abad A. V., Dodds P. E. Green hydrogen characterization initiatives: Definitions, standards, guarantees of origin, and challenges // *Energy Policy*. 2020. V. 138. ID 111300. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.111300>
- [3] Nuttall W. J., Bakenne A. T. Introduction — The Hydrogen Economy Today // *Fossil Fuel Hydrogen*. 2020. Springer, Cham. P. 1–14. https://doi.org/10.1007/978-3-030-30908-4_1
- [4] Boretti A., Rosa L. Reassessing the projections of the World Water Development Report // *Clean Water*. 2019. V. 2. ID 15. <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0039-9>
- [5] Kuanga Y., Kenneya M. J., Menga Y., Hunga W.-H., Liuf Y., Huang J. E., Prasannag R., Lib P., Lib Y., Wangh L., Lind M.-Ch., McGeheg M. D., Sunb X., Daia H. Solar-driven, highly sustained splitting of seawater into hydrogen and oxygen fuels // *PNAS*. 2019. V. 116. N 142. P. 6624–6629. <https://doi.org/10.1073/pnas.1900556116>
- [6] Elgowainy A., Mintz M., Jeongwoo Han (currently with Exxon), Lee U., Stephens Th., Sun P., Vyas A., Zhou Y., Talaber L., Folga S., Mclamor M. Hydrogen and fuel cells program annual merit review. Hydrogen demand analysis for H2@Scale. Argonne National Laboratory April 30. 2019. SA172. https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review19/sa172_elgowainy_2019_o.pdf
- [7] Canis B., Lattanzio R.K. U.S. and EU motor vehicle standards: Issues for transatlantic trade negotiations // *Congressional Research Service Policy*. February 18. 2014. R43399. P. 1–32.
- [8] Straelen J., Geuzebroek F., Goodchild N., Protopapas G., Mahony L. CO₂ capture for refineries, a practical approach // *INT J. Greenh. Gas Con.* 2010. V. 4. N 2. P. 316–320. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.09.022>
- [9] Ericson S., Engel-Cox J., Arent D. Approaches for integrating renewable energy technologies in oil and gas operations. The Joint Institute for Strategic Energy Analysis (JISEA). Technical Report NREL/TP-6A50-72842. January 2019. <https://www.nrel.gov/docs/fy19osti/72842.pdf>

- [10] Hooftman N., Messagie M., Van Mierlo J., Coosemans Th. A review of the European passenger car regulations — Real driving emissions vs local air quality // *Renewable Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 86. P. 1–21.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.01.012>
- [11] Cao P., Lu C., Yu Z. Historical nitrogen fertilizer use in agricultural ecosystems of the contiguous United States during 1850–2015: Application rate, timing, and fertilizer types // *Earth System Sci. Data.* 2018. V. 10. N 2. P. 969–984.
<https://doi.org/10.5194/essd-2017-132>
- [12] Heffer P., Prud'homme M. Global nitrogen fertilizer demand and supply: Trend, current level and outlook. 2016. IFA. International Nitrogen Initiative Conference «Solution to improve nitrogen use efficiency for the world». 4–8 December 2016. Melbourne, Australia. https://www.fertilizer.org/images/Library_Downloads/2016%20Global%20nitrogen%20fertiliser%20demand%20and%20supply.pdf
- [13] Dobrée J. How Carbon capture can play a role in urea production Carbon Capture Utilisation and Storage // *SETIS Magazine*, January 2016. https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC100465/setis_magazine_carbon_capture_utilisation_and_storage_online.pdf
- [14] Jeenchay J., Siemanond K. Ammonia/urea production process simulation/optimization with techno-economic analysis // *Comput. Aided Chem. Eng.* 2018. V. 43. P. 385–390. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50070-X>
- [15] Dias V., Pochet M., Contino F., Jeanmart H. Energy and economic costs of chemical storage // *Front. Mech. Eng.* 2020. V. 6. N 21.
<https://doi.org/10.3389/fmech.2020.00021>
- [16] Valera-Medina A., Xiao H., Owen-Jones M., David W. I. F., Bowen P. J. Ammonia for power // *Prog. Energy Comb. Sci.* 2018. V. 69. P. 63–102.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.07.001>
- [17] Cheddie D. Ammonia as a hydrogen source for fuel cells: A review // *Hydrogen Energy. Challenges and Perspectives.* 2012. <https://doi.org/10.5772/47759>
- [18] Valera-Medina A., Amer-Hatem F., Azad A. K., Dedoussi I. C., de Joannon M., Fernandes R. X., Glarborg P., Hashemi H., He X., Mashruk S., McGowan J., Mounaim-Rouselle C., Ortiz-Prado A., Ortiz-Valera A., Rossetti I., Shu B., Yehia M., Xiao H., Costa M. Review on ammonia as a potential fuel: From synthesis to economics // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. N 9. P. 6964–7029.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03685>
- [19] Aziz M., Wijayanta A. T., Nandiyanto A. B. D. Ammonia as effective hydrogen storage: A review on production, storage and utilization // *Energies.* 2020. V. 13. N 12. ID 3062.
<https://doi.org/10.3390/en13123062>
- [20] Rehbein M. C., Meier C., Eilts P., Scholl S. Mixtures of ammonia and organic solvents as alternative fuel for internal combustion engines // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. N 10. P. 10331–10342.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01450>
- [21] Giddey S., Badwal S. P. S., Munnings C., Dolan M. Ammonia as a renewable energy transportation media // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 11. P. 10231–10239.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02219>
- [22] Lee H., Lee M.-J. Recent advances in ammonia combustion technology in thermal power generation system for carbon emission reduction // *Energies.* 2021. V. 14. N 18. ID 5604.
<https://doi.org/10.3390/en14185604>
- [23] Božo M. G., Valera-Medina A. Prediction of novel humified gas turbine cycle parameters for ammonia/hydrogen fuels // *Energies.* 2020. V. 13. N 21. ID 5749.
<https://doi.org/10.3390/en13215749>
- [24] Dalena F., Senatore F., Gordano A., Basile M., Basile A., Methanol production and applications: An overview // *Methanol Sci. Eng.* 2018. P. 3–28.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7>
- [25] Schroder J., Winther K., Muller-Langer F., Baumgarten W., Aakko-Saksa P., Lindgren M. Methanol as motor fuel summary report. Annex 56. A Report from the Advanced Motor Fuels Technology Collaboration. August 2020. https://www.iea-amf.org/app/webroot/files/file/Annex%20Reports/AMF_Annex_56.pdf
- [26] Araya S. S., Liso V., Cui X., Li N., Zhu J., Sahlin S. L., Jensen S. H., Nielsen M. P., Kær S. K. A review of the methanol economy: Fuel cell route // *Energies.* 2020. V. 13. N 3. P. 596. <https://doi.org/10.3390/en13030596>
- [27] Alvarado M. The changing face of the global methanol industry; technical report. IHS: London, UK, 2016. N 3. P. 10–11. <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/07/IHS-ChemicalBulletin-Issue3-Alvarado-Jun16.pdf>
- [28] Parkinson B., Balcombe P., Speirs J. F., Hawkes A. D., Hellgardt K. Levelized cost of CO₂ mitigation from hydrogen production routes // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. N 1. P. 19–40.
<https://doi.org/10.1039/c8ee02079e>
- [29] Cho W., Yu H., Mo Y. CO₂ Conversion to chemicals and fuel for carbon utilization. 2016. <https://www.semanticscholar.org/> <https://doi.org/10.5772/67316>
- [30] Medford A. J., Hatzell M. C. Photon-driven nitrogen fixation: Current progress, thermodynamic considerations, and future outlook // *ACS Catal.* 2017. V. 7. N 4. P. 2624–2643.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00439>
- [31] Hong J., Prawer S., Murphy A. B. Plasma catalysis as an alternative route for ammonia production: Status, mechanisms, and prospects for progress // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 1. P. 15–31.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02381>

- [32] *Soloveichik G.* Future of ammonia production: Improvement of haber-bosch process or electrochemical synthesis? AICHE Annual Meeting Minneapolis, MN November 1, 2017. <https://nh3fuelassociation.org/2017/10/01/future-of-ammonia-production-improvement-of-haber-bosch-process-or-electrochemical-synthesis/>
- [33] *Guil-López R., Mota N., Lorente J., Millán E., Pawelec B., Fierro J. L. G., Navarro R. M.* Methanol synthesis from CO₂: A review of the latest developments in heterogeneous catalysis // *Materials*. 2019. V. 12. N 23. ID 3902. <https://doi.org/10.3390/ma12233902>
- [34] *Roode-Gutzmer Q. I., Kaiser D., Bertau M.* Enewable methanol synthesis // *ChemBioEng Rev.* 2019. V. 6. N 6. P. 209–236. <https://doi.org/10.1002/cben.201900012>
- [35] *Hu X.-M., Kim D.* Molecular catalyst converts carbon dioxide to methanol // *Nature*. 2019. V. 575. P. 598–599. <https://doi.org/10.1038/d41586-019-03563-8>
- [36] *Gonzalez-Garay A., Frei M. S., Al-Qahtani A., Mondelli C., Guillén G. G., Pérez-Ramírez J.* Plant-to-planet analysis of CO₂-based methanol processes // *Energy Environ. Sci.* 2019. N 12. P. 3425–3436. <https://doi.org/10.1039/C9EE01673B>
- [37] *Pardo N., Moya J. A., Vatopoulos K.* Prospective scenarios on energy efficiency and CO₂ emissions in the EU iron and steel industry. European Commission Joint Research Centre Institute for Energy and Transport. 2012. P. 1–50. <https://doi.org/10.2790/056726>
- [38] *Otto A., Robinius M., Grube Th., Schiebahn S., Praktiknjo A., Stolten D.* Power-to-steel: Reducing CO₂ through the integration of renewable energy and hydrogen into the German steel industry // *Energies*. 2017. V. 10. N 4. ID 451. <https://doi.org/10.3390/en10040451>
- [39] *Toktarova A., Karlsson I., Rootzén J., Göransson L., Odenberger M., Johnsson F.* Pathways for low-carbon transition of the steel industry — A Swedish case // *Energies*. 2020. V. 13. N 15. ID 3840. <https://doi.org/10.3390/en13153840>
- [40] *Bhaskar A., Homam M. A., Somehsaraei N.* Decarbonization of the iron and steel industry with direct reduction of iron ore with green hydrogen // *Energies*. 2020. V. 13. N 3. ID 758. <https://doi.org/10.3390/en13030758>
- [41] *Holappa L.* A general vision for reduction of energy consumption and CO₂ emissions from the steel industry // *Metals*. 2020. V. 10. N 9. ID 1117. <https://doi.org/10.3390/met10091117>
- [42] *Hoffmann Ch., Van Hoey M., Zeumer B.* Decarbonization challenge for steel. McKinsey & Company. June 2020. <https://www.mckinsey.com/industries/metals-and-mining/our-insights/decarbonization-challenge-for-steel>
- [43] *Wiencke J., Lavelaine H., Panteix P., Petitjean C., Rapin C.* Electrolysis of iron in a molten oxide electrolyte // *J. Appl. Electrochem.* 2018. V. 48. P. 115–126. <https://doi.org/10.1007/s10800-017-1143-5>
- [44] *Sah R., Dutta S. K.* Direct reduced iron: Production // *Encyclopedia of iron, steel, and their alloys*. 2016. P. 1082–1108. <https://doi.org/10.1081/E-EISA-120050996>
- [45] *Draxler M., Schenk J., Bürgler T., Sormann A.* The steel industry in the European union on the crossroad to carbon lean production — status, initiatives and challenges // *BHM Berg und Hüttenmännische Monatshefte*. 2020. V. 165. P. 221–226. <https://doi.org/10.1007/s00501-020-00975-2>
- [46] *Karen L., Vanderley M., Ellis M.* Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // *Cem. Concr. Res.* 2018. V. 114. P. 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>
- [47] *Worrell E., Price L., Martin N., Hendriks Ch., Meida L. O.* Carbon dioxide emissions from the global cement industry // *Annu. Rev. Energy Environ.* 2001. V. 26. P. 303–329. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.energy.26.1.303>
- [48] *Worrell E., Galitsky Ch.* Energy efficiency improvement opportunities for the cement industry. Environmental Energy Technologies Division. Lawrence Berkeley National Laboratory. 2008. P. 1–32. <https://doi.org/10.2172/926166>
- [49] *Aurélié F., De Wolf C., Scrivener K.* A sustainable future for the European Cement and concrete industry technology assessment for full decarbonisation of the industry by 2050. 2018. P. 1–96. <https://doi.org/10.3929/ethz-b-000301843>
- [50] *Ellisa L. D., Badela A. F., Chianga M. L., Parka R. J.-Y., Chianga Y.-M.* Toward electrochemical synthesis of cement: An electrolyzer-based process for decarbonating CaCO₃ while producing useful gas streams // *PNAS*. 2019. V. 117. N 23. P. 12584–12591. <https://doi.org/10.1073/pnas.1821673116>
- [51] *Samsun R. C., Laurent A., Rex M., Stolten D.* Deployment status of fuel cells in road transport: 2021 Update. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt /Energy & Environment. 2021. V. 542. P. 1–51. https://ieafuelcell.com/fileadmin/webfiles/2021-Deployment_status_of_fc_in_road_transport.pdf
- [52] *Reuß M., Dimos P., Léon A., Grube T., Robinius M., Stolten D.* Hydrogen road transport analysis in the energy system: A case study for Germany through 2050 // *Energies*. 2021. V. 14. N 11. ID 3166. <https://doi.org/10.3390/en14113166>
- [53] *Du Zh., Liu G., Zhai J., Guo X., Xiong Y., Su W., He G.* A review of hydrogen purification technologies for fuel cell vehicles // *Catalysts*. 2021. V. 11. N 3. ID 393. <https://doi.org/10.3390/catal11030393>

- [54] *Thomas C. E. (Sandy)*. Fuel cell and battery electric vehicles compared // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. N 15. P. 6005–6020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.003>
- [55] *Bethoux O.* Hydrogen fuel cell road vehicles and their infrastructure: An option towards an environmentally friendly energy transition // *Energies*. 2020. V. 13. N 22. ID 6132. <https://doi.org/10.3390/en13226132>
- [56] *Seo J., Park J., Oh J., Park S.* Estimation of total transport CO₂ emissions generated by medium- and heavy-duty vehicles (MHDVs) in a Sector of Korea // *Energies*. 2016. V. 9. N 8. ID 638. <https://doi.org/10.3390/en9080638>
- [57] *Sanguesa J. A., Torres V., Garrido P., Martinez F. J., Marquez-Barja J. M.* A review on electric vehicles: Technologies and challenges // *Smart Cities*. 2021. V. 4. N 1. P. 372–404. <https://doi.org/10.3390/smartcities4010022>
- [58] *Heid B., Martens Ch., Orthofe A.* How hydrogen combustion engines can contribute to zero emissions. McKinsey & Company. June 2021. <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/how-hydrogen-combustion-engines-can-contribute-to-zero-emissions>
- [59] *Verhelsta S., Wallner Th.* Hydrogen-fueled internal combustion engines // *Progr. Energy Comb. Sci.* 2009. V. 35. N 6. P. 490–527. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.08.001>
- [60] *Reitz R. D., Payri R., Kocaeli M. C., Gavaises K.* IJER editorial: The future of the internal combustion engine // *Int. J. Engine Research*. 2019. V. 21. N 1. P. 3–10. <https://doi.org/10.1177/1468087419877990>
- [61] *Ruf Y., Zorn Th., De Neve P. A., Andrae P., Erofeeva S., Garrison F., Schwillingt A.* Study on the use of fuel cells and hydrogen in the railway environment. Publications Office of the European Union. Luxembourg. April 2019. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/11e91b77-880e-11e9-9f05-01aa75ed71a1/language-en>
- [62] *Hoffrichter A.* Hydrogen-Rail (hydrail) Development. H₂@Rail Workshop, Lansing, Michigan State University, March 27, 2019. <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2019/04/f62/fcto-h2-at-rail-workshop-2019-hoffrichter.pdf>
- [63] *Smith M. G., Croy I., Ögren M., Waye K. P.* On the Influence of freight trains on humans: A laboratory investigation of the impact of nocturnal low frequency vibration and noise on sleep and heart rate. // *PLoS ONE*. 2013. V. 8. N 2. ID e55829. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0055829>
- [64] *Bouman E. A., Lindstad E., Rialland A. I., Strømman A. H.* State-of-the-art technologies, measures and potential GHG emissions from shipping — A review // *Transport. Res. Part D. Transport Environm.* 2017. V. 52. P. 408–421. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.03.022>
- [65] *Hoffmann J.* Decarbonizing maritime transport: Estimating fleet renewal trends based on ship scrapping patterns. UNCTAD Transport and Trade Facilitation Newsletter N°85 — First Quarter. 25 February 2020. <https://unctad.org/news/decarbonizing-maritime-transport-estimating-fleet-renewal-trends-based-ship-scrapping-patterns>
- [66] *Ayvali T., Tsang S. C. E., Van Vrijaldenhoven T.* The position of ammonia in decarbonizing maritime industry: An overview and perspectives. Part II. Costs, safety and environmental performance and the future prospects for ammonia in shipping // *Johnson Matthey Technol. Rev.* 2021. V. 65. N 2. P. 291–300. <https://doi.org/10.1595/205651321X16127941688787>
- [67] *Ash N., Scarbrough T.* Sailing on Solar — Could green ammonia decarbonize international shipping? Environmental Defense Fund Europe Ltd. London, May 2019. P. 1–62. https://sustainableworldports.org/wp-content/uploads/EDF-and-RICARDO_2019_Sailing-on-solar-report.pdf
- [68] *Mallouppas G., Yfantis E. A.* Decarbonization in shipping industry: A review of research, technology development, and innovation proposals // *J. Mar. Sci. Eng.* 2021. V. 9. N 4. ID 415. <https://doi.org/10.3390/jmse9040415>
- [69] *Kim K., Roh G., Kim W., Chun K.* Preliminary study on an alternative ship propulsion system fueled by ammonia: Environmental and economic assessments // *J. Mar. Sci. Eng.* 2020. V. 8. N 3. ID 183. <https://doi.org/10.3390/jmse8030183>
- [70] *McKinlay C. J., Turnock S. R., Hudson D. A.* A Comparison of hydrogen and ammonia for future long distance shipping fuels. Conference LNG/LPG and Alternative Fuels. 29th–30th January 2020, London. https://eprints.soton.ac.uk/437555/1/C.McKinlay_A_Comparison_of_Hydrogen_and_Ammonia_for_Future_Long_Distance_Shipping_Fuels.pdf
- [71] *Van Hoecke L., Laffineur L., Campe R., Perreault P., Verbruggen S. W., Lenaerts S.* Challenges in the use of hydrogen for maritime applications // *Energy Environ. Sci.* 2021. V. 14. P. 815–843. <https://doi.org/10.1039/D0EE01545H>
- [72] *Mao X., Rutherford D., Osipova L., Comer B.* Refueling assessment of a zero-emission container corridor between China and the United States: Could hydrogen replace fossil fuels?. International Council On Clean Transportation. Working Paper 2020-05. P. 1–13. <https://theicct.org/publication/refueling-assessment-of-a-zero-emission-container-corridor-between-china-and-the-united-states-could-hydrogen-replace-fossil-fuels/>
- [73] *Tronstad T., Høgmoen H., Gerd A., Haugom P., Langfeld L.* Study on the use of fuel cells in shipping. EMSA European Maritime Safety Agency DNV GL. January 2017. P. 1–108. <https://emsa.europa.eu/tags/download/4545/2921/23.html>

- [74] Xing H., Stuart Ch., Spence S., Chen H. Fuel cell power systems for maritime applications: Progress and perspectives // *Sustain.* 2021. V. 13. N 3. ID 1213. <https://doi.org/10.3390/su13031213>
- [75] Van Biert L., Godjevac M., Visser K., Aravind P. V. A review of fuel cell systems for maritime applications // *J. Power Sourc.* 2016. V. 327. P. 345–364. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2016.07.007>
- [76] Krantz R., Sogaard K., Smith T. The scale of investment needed to decarbonize international shipping. Global Maritime Forum. January 2020. <https://www.globalmaritimeforum.org/news/the-scale-of-investment-needed-to-decarbonize-international-shipping>
- [77] Lagouvardou S., Psaraftis H. N., Zis T. A literature survey on market-based measures for the decarbonization of shipping // *Sustain.* 2020. V. 12. N 10. ID 3953. <https://doi.org/10.3390/su12103953>
- [78] Lee D. S., Pitari G., Grewe V., Gierens K., Penner J. E., Petzold A., Prather M. J., Schumann U., Bais A., Bernsten T., Iachetti D., Lim L. L., Sausen R. Transport impacts on atmosphere and climate: Aviation // *Atmosph. Environm.* 2010. V. 44. N 37. P. 4678–4734. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.005>
- [79] Grewe V., Rao A. R., Grönstedt T., Xisto C., Linke F., Melkert J., Middel J., Ohlenforst B., Blakey S., Christie S., Matthes S., Dahlmann K. Evaluating the climate impact of aviation emission scenarios towards the Paris agreement including COVID-19 effects // *Nature Commun.* 2021. V. 12. ID 3841. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24091-y>
- [80] Scheelhaase J., Maertens S., Grimme W. Synthetic fuels in aviation — Current barriers and potential political measures. 8th International Conference on Air Transport — INAIR 2019 // *Transport. Res. Proceed.* 2019. V. 43. P. 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2019.12.015>
- [81] Bauert A., Bitossi N., German L., Harris A., Leow Kh. Sustainable Aviation Fuels: Status, challenges and prospects of drop-in liquid fuels, hydrogen and electrification in aviation // *Johnson Matthey Techn. Rev.* 2020. V. 64. N 3. P. 263–278. <https://doi.org/10.1595/205651320X15816756012040>
- [82] Doliente S. S., Narayan A., Tapia J. F. D., Samsatli N. J., Zhao Y., Samsatli S. Bio-aviation fuel: A comprehensive review and analysis of the supply chain components // *Front. Energy Res.* 2020. V. 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00110>
- [83] Khandelwal B., Karakurt A., Sekaran P. R. Hydrogen powered aircraft: The future of air transport // *Progr. Aerospace Sci.* 2012. V. 60. P. 45–59. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2012.12.002>
- [84] Rondinelli S., Gardi A., Kapoor R., Sabatini R. Benefits and challenges of liquid hydrogen fuels in commercial aviation // *Int. J. Sustain. Aviation.* 2017. V. 3. N 3. P. 200–216. <https://doi.org/10.1504/IJSA.2017.10007966>
- [85] Amy C., Kunycky A. Hydrogen as a renewable energy carrier for commercial aircraft. May 12, 2019. Massachusetts Institute of Technology, Preprint October 2019. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1910/1910.05632.pdf>
- [86] Surgenor Ch. Lufthansa Technik and Hamburg airport start hydrogen-powered aircraft research project. Green Air News letter. 9 July 2021. <https://www.greenairnews.com/?p=1310>
- [87] Reindl T., Walsh W., Yanqin Z., Bieri M. Energy meteorology for accurate forecasting of PV power output on different time horizons // *Energy Proceed.* 2017. V. 130. P. 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.415>
- [88] Van der Wiel K., Bloomfield H. C., Lee R. W., Stoop L. P., Blackport R., Screen J. A., Selten F. M. The influence of weather regimes on European renewable energy production and demand // *Environ. Res. Lett.* 2019. V. 14. N 9. ID 094010. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab38d3>
- [89] Drücke J., Borsche M., James P., Kaspar F., Pfeifroth U., Ahrens B., Trentmann J. Climatological analysis of solar and wind energy in Germany using the Grosswetterlagen classification // *Renew. Energy.* 2021. V. 164. P. 1254–1266. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.102>
- [90] Staffell I., Pfenninger S. The increasing impact of weather on electricity supply and demand // *Energy.* 2018. V. 145. P. 65–78. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.051>
- [91] Wohland J., Omrani N. E., Keenlyside N., Witthaut D. Significant multidecadal variability in German wind energy generation // *Wind Energ. Sci.* 2019. V. 4. N 3. P. 515–526. <https://doi.org/10.5194/wes-4-515-2019>
- [92] Widera B. Renewable hydrogen implementations for combined energy storage, transportation and stationary applications // *Therm. Sci. Eng. Progr.* 2020. V. 16. ID 100460. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2019.100460>
- [93] Moore J., Shaban B. A critical study of stationary energy storage policies in Australia in an international context: The role of hydrogen and battery technologies // *Energies.* 2016. V. 9. N 9. ID 674. <https://doi.org/10.3390/en9090674>
- [94] Preuster P., Alekseev A., Wasserscheid P. Hydrogen storage technologies for future energy systems // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017. V. 7. N 8. P. 445–471. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101334>
- [95] Andersson J., Grönkvist S. Large-scale storage of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. N 23. P. 11901–11919. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>
- [96] Asmelash E., Prakash G., Kadir M. Wind and Solar PV — what we need by 2050. IRENA Webinar Series. 7 January 2020. P. 1–20. <https://www.irena.org/-/>

- media/Files/IRENA/Agency/Webinars/07012020_INSIGHTS_webinar_Wind-and-Solar.pdf?la=en&hash=BC60764A90CC2C4D80B374C1D169A47FB59C3F9D
- [97] *Landinger H., Crotogino F.* The role of large-scale hydrogen storage for future renewable energy utilization in Second International Renewable Energy Storage Conference (IRES II). 2007. https://juser.fz-juelich.de/record/135539/files/HS1_8_Crotogino_rev0426.pdf
- [98] *Ozarslan A.* Large-scale hydrogen energy storage in salt caverns // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. N 19. P. 14265–14277. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.111>
- [99] *Gabriell P., Gert A. P., Kramer Jan, Spiers Ch., Mazzotti M., Gazzani M.* Seasonal energy storage for zero-emissions multi-energy systems via underground hydrogen storage // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 121. ID 109629. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109629>
- [100] *Bünger U., Michalski J., Crotogino F., Kruck O.* Large-scale underground storage of hydrogen for the grid integration of renewable energy and other applications // *Compend. Hydroge Energy*. 2016. V. 4. Hydrogen Use, Safety and the Hydrogen Economy Woodhead Publishing Series in Energy. P. 133–163. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-364-5.00007-5>
- [101] *Cihlar J., Mavins D., Van der Leun K.* Picturing the value of underground gas storage to the European hydrogen system. Gas Infrastructure Europe (GIE). Guidehouse, June 2021. P. 1–54. https://www.gie.eu/wp-content/uploads/filr/3517/Picturing%20the%20value%20of%20gas%20storage%20to%20the%20European%20hydrogen%20system_FINAL_140621.pdf
- [102] *Caglayan D. G., Weber N., Heinrichs H. U., Linßen J., Robinius M., Kukla P. A., Stolten D.* Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. N 11. P. 6793–6805. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.161>
- [103] *Panfilov M.* Underground and pipeline hydrogen storage // *Compend. Hydrogen Energy*. 2016. V. 2. Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure. P. 91–115. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3>
- [104] *Tarkowski R.* Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 105. P. 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051>
- [105] *Hemme Ch., Van Ber W.* Hydrogeochemical modeling to identify potential risks of underground hydrogen storage in depleted gas fields // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. N 11. ID 2282. <https://doi.org/10.3390/app8112282>
- [106] *Flesch S., Pudlo D., Albrecht D., Jacob A., Enzmann F.* Hydrogen underground storage — Petrographic and petrophysical variations in reservoir sandstones from laboratory experiments under simulated reservoir conditions // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. N 45. P. 20822–20835. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.112>
- [107] *Jagruti Ah. M. E., Annukka Th., Larimi S.-A. M.* Large-scale compressed hydrogen storage as part of renewable electricity storage systems // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. N 29. P. 15671–15690. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.080>
- [108] *Sheffield J. W., Folkson R.* 5-Electricity and hydrogen as energy vectors for transportation vehicles // *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance*. 2014. P. 117–137. <https://doi.org/10.1533/9780857097422.1.117>
- [109] *Aziz M., Wijayanta T. A., Nandiyanto A. B. D.* Ammonia as effective hydrogen storage: A review on production, storage and utilization // *Energies*. 2020. V. 13. N 12. ID 3062. <https://doi.org/10.3390/en13123062>
- [110] *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. N 4. P. 2778–2796. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00296>
- [111] *Staffell I., Scamman D., Abad A. V., Balcombe P., Dodds P. E., Ekins P., Shah N., Ward K. R.* The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 463–491. <https://doi.org/10.1039/C8EE01157E>
- [112] *Popel O. S., Tarasenko A. B., Filippov S. P.* Fuel cell based power generating installations: State of the art and future prospects // *Therm. Eng.* 2018. V. 65. N 12. P. 859–874. <https://doi.org/10.1134/S0040601518120078>
- [113] *Emerson B., Lieuwen T., Noble B., Espinoza N.* Hydrogen substitution for natural gas in turbines: Opportunities, issues, and challenges. 8.06.2021. Power Engineering. <https://www.power-eng.com/gas/hydrogen-substitution-for-natural-gas-in-turbines-opportunities-issues-and-challenges/>
- [114] *Flohr P., Stuttaford P.* Combustors in gas turbine systems // *Modern gas turbine systems. High efficiency, low emission, fuel flexible power generation*. Woodhead Publishing Series in Energy. December 2013. P. 151–191. <https://doi.org/10.1533/9780857096067.2.151>
- [115] *Ebrahimi M., Keshavarz A.* CCHP Technology. Combined cooling, heating and power. Decision-Making, Design and Optimization. 2015. P. 35–91. ID 107667001. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099985-2/00004-4>
- [116] *Филиппов С. П., Голодницкий А. Э., Кашин А. М.* Топливные элементы и водородная энергетика

- // Энергетическая политика. 2020. Т. 11. № 153. С. 28–39.
- [117] *Elmer T., Worall M., Wu S., Riffat S. B.* Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 42. P. 913–931. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.080>
- [118] *Ma Zh., Eichman J., Kurtz J.* Fuel cell backup power system for grid-service and micro-grid in telecommunication applications. NREL. Power and Energy Conference. Lake Buena Vista, Florida, June 24–28, 2018. P. 1–11. <https://www.nrel.gov/docs/fy18osti/70990.pdf>
- [119] *Akinyele D., Olabode E., Amole A.* Review of fuel cell technologies and applications for sustainable microgrid systems // *Invent.* 2020. V. 5. N 3. ID 42. <https://doi.org/10.3390/inventions5030042>
- [120] *Nagatani G., Ishi H., Ito T., Ohno E., Okuma Y.* Development of co-firing method of pulverized coal and ammonia to reduce greenhouse gas emissions // *IHI Eng. Rev.* 2020. V. 53. N 1. P. 1–10. https://www.ihl.co.jp/ihl/technology/review_library/review_en/2020/_cms_conf01/_icsFiles/afieldfile/2021/01/14/Vol53No1_F.pdf
- [121] *Stocks M., Fazeli R., Hughes L., Beck F.* Global emissions implications from coburning ammonia in coal fired power stations: An analysis of the Japan-Australia supply chain. The Australian National University November 2020. P. 1–30. https://www.anu.edu.au/files/document-collection/%28ZCWP04-20%29%20Global%20Emissions%20implications%20from%20co-burning%20ammonia%20in%20coal%20fired%20power%20stations%20an%20analysis%20of%20the%20Japan-Australia%20supply%20chain_0.pdf
- [122] *Baldino Ch., O'Malley J., Searle S., Christensen A.* Hydrogen for heating? Decarbonization options for households in Germany in 2050. working paper. International council on clean transportation. March 2021. P. 1–12. <https://theicct.org>; <https://theicct.org/sites/default/files/publications/Hydrogen-heating-eu-feb2021.pdf>
- [123] *Rongé J., François I.* Use of hydrogen in buildings. BatHyBuild study. Energy and CO₂ Status. 29 April 2021. P. 1–66. https://www.waterstofnet.eu/_asset/_public/BatHyBuild/Hydrogen-use-in-builings-BatHyBuild-29042021.pdf
-

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ КАЛИЙ–СУРЬМА (обзор)

© А. Г. Морачевский

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29

E-mail: morachevski@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 апреля 2022 г.

После доработки 13 апреля 2022 г.

Принята к публикации 13 апреля 2022 г.

В сентябре 1975 г. глава российских электрохимиков академик А. Н. Фрумкин (1895–1976) в докладе на XI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Алма-Ата) «Некоторые проблемы электрохимии», вошедшем в историю науки под названием «Слово о пользе электрохимии», отмечал, что создание новых химических источников тока (ХИТ) является одной из наиболее важных задач прикладной электрохимии. Особую перспективу для их создания он видел в широком использовании щелочных металлов и их сплавов. Относя электрохимию к числу разделов химической физики, А. Н. Фрумкин одновременно подчеркивал самую тесную связь электрохимии с химической термодинамикой, указывая, что «...при создании химических источников основной задачей является возможное снижение отклонения состояния работающей системы от условий равновесия». Исходя из этого нам представляется целесообразным в публикуемых обзорах совмещать изложение термодинамических и электрохимических исследований той или иной системы. Со времени доклада А. Н. Фрумкина прошло более 45 лет. Начиная с 1991 г. широчайшее распространение получили литий-ионные аккумуляторы. Впервые за 120 лет существования Нобелевских премий по химии в 2019 г. была присуждена премия за основополагающие исследования электрохимии лития, приведшие к созданию литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). В XXI веке опубликовано огромное число работ, направленных на их совершенствование, поиск и изучение новых анодных и катодных материалов для них. Уже в первом десятилетии XXI века начались активные исследования натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Позднее, с 2015 г., в целом ряде стран интенсивно изучаются калий-ионные аккумуляторы (КИА). Достигнуты успехи в создании перезаряжаемых батарей на основе систем щелочной металл (Li, Na, K)–халькоген (S, Se), пригодных для эксплуатации при комнатной температуре. В число перспективных материалов для отрицательного электрода (анода) входят сурьма, ее сплавы, соединения и композиты. Данный обзор посвящен сплавам системы калий–сурьма, их термодинамическим свойствам в твердом и жидком состояниях, электрохимическому поведению в различных средах. Приведены отдельные примеры применения сурьмы и ее соединений в калий-ионных аккумуляторах. При этом преимущественно ориентировались на крупные обзоры самых последних лет (2020 и 2021 г.) и некоторые типичные экспериментальные исследования (2019–2021 гг.) в этой области.

Ключевые слова: система калий–сурьма; антимониды калия; жидкие сплавы; аноды на основе сурьмы

DOI: 10.31857/S0044461822030021, EDN: DEPDGS

Введение

Впервые сведения о термодинамических свойствах сплавов калия с различными элементами

Периодической системы в твердом и жидком состояниях были суммированы в монографии [1], опубликованной в 2000 г. К тому времени никаких попыток использовать сплавы калия в каких-либо химических

источниках тока еще не было. Лишь в предисловии к монографии, исходя из термодинамических характеристик халькогенидов калия, указывалось на перспективность использования сплавов калий–халькоген для создания на их основе систем преобразования энергии.

В начале XXI века в многочисленных работах отмечалась целесообразность использования сурьмы, ее сплавов, соединений и композитов в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах. Возобновился также интерес к использованию сплавов сурьмы в жидкометаллических источниках тока с литиевым анодом. В связи с этим был опубликован обзор [2], в основном посвященный термодинамическим свойствам и электрохимическому поведению сплавов системы литий–сурьма в твердом и жидком состояниях. Позднее возник интерес к натрий-ионным аккумуляторам и применению в них анодов, содержащих сурьму. Термодинамические основы этого направления исследований обсуждались в монографии [3] и обзоре [4].

Исследования ХИТ с участием калия (КИА), батарей на основе систем калий–сера, калий–селен, калий–кислород начались в 2015 г. [5]. Число опубликованных работ в этой области быстро росло и уже в 2020 г. в сумме превысило 400 [6]. Параллельно с ростом числа экспериментальных исследований росло число обзорных работ, основные из которых мы кратко отметим в последующем изложении.

Фазовая диаграмма системы калий–сурьма

Фазовая диаграмма системы K–Sb описана и анализируется в работе Сангстера и Пелтона [7], монографиях [1, 3], рассчитана на основании термодинамических данных Лиу с соавторами [8]. В системе образуются плавящиеся конгруэнтно соединения K_3Sb , KSb , KSb_2 и соединение K_5Sb_4 , которое плавится инконгруэнтно. По данным [7] температуры плавления плавящихся конгруэнтно соединений соответственно равны $813 \pm 25^\circ C$, $610^\circ C$ и $411^\circ C$. Область составов K– K_3Sb изучена недостаточно (рис. 1). Температура плавления соединения K_3Sb во всех источниках приводится с заметной погрешностью. В работе [8] указывается более низкая температура плавления соединения KSb_2 по сравнению с другими сводками ($398^\circ C$).

Имеются сведения о плотности интерметаллических соединений калия с сурьмой [3]:

Соединение	K_3Sb	K_5Sb_4	KSb	KSb_2
Плотность, г·см ⁻³ :				
рентгеновская	2.35	—	3.53	—
пикнометрическая	—	3.16	3.52	4.30

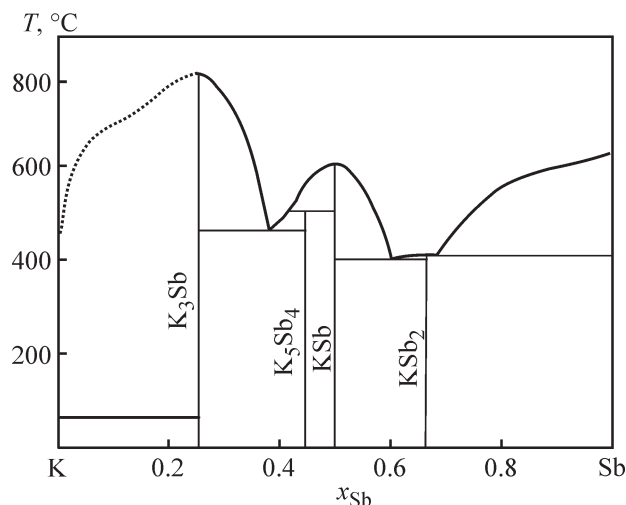


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы калий–сурьма.

Термодинамические свойства интерметаллических соединений в системе калий–сурьма

Термодинамические свойства твердых фаз в системе K–Sb изучались неоднократно различными методами. Результаты исследований с той или иной степенью полноты суммированы и обсуждались в работах [1, 3, 8–10].

Температурную зависимость давления насыщенного пара калия над твердыми сплавами системы K–Sb изучали Воронин с соавторами [11–13]. Из их измерений были рассчитаны термодинамические характеристики образования соединений калия с сурьмой по реакциям



где x — атомная доля сурьмы в исследуемом сплаве.

В работах [12, 13] приводятся следующие значения изменений энтальпии (ΔH°_{600} , кДж·моль⁻¹) и энтропии (ΔS°_{600} , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при образовании соединений из жидкого калия и твердой сурьмы (600 K):

Соединение	x_{Sb}	ΔH°_{600}	ΔS°_{600}
1/4 K_3Sb	0.250	-49.8 ± 1.3	-17.6 ± 2.1
1/9 K_5Sb_4	0.444	-47.3 ± 1.7	-12.1 ± 2.9
1/2 KSb	0.500	-46.9 ± 1.7	-11.3 ± 2.9
1/3 KSb_2	0.667	-36.4 ± 1.7	-14.6 ± 2.5

Там же [12, 13] приводятся результаты расчета величин стандартных энтальпии образования ΔH°_{298} (кДж·моль⁻¹) и энтропии S°_{298} (Дж·моль⁻¹·К⁻¹), однако надо иметь в виду, что при этом авторами допускалось применение закона Коппа–Неймана для оценки

теплоемкости соединений в интервале температур 298–600 К:

Соединение	ΔH°_{298}	S°_{298}
1/4K ₃ Sb	-48.1 ± 2.5	47.3 ± 5.0
1/9K ₅ Sb ₄	-46.0 ± 2.9	47.7 ± 5.9
1/2KSb	-45.6 ± 2.9	47.3 ± 5.9
1/3KSb ₂	-35.6 ± 2.9	39.7 ± 5.4

Как известно, тонкие пленки соединений калия с сурьмой обладают fotocувствительными полупроводниковыми свойствами. В работе [14] для определения фазового состава пленок измерялась ЭДС соответствующих цепей с использованием стеклообразного твердого электролита, содержащего K₂O. К сожалению, в работе не указывается охватываемый интервал температур. Автору удалось зафиксировать три фазовые области: Sb + KSb, KSb + K₅Sb₄, K₅Sb₄ + K₃Sb.

Соединение KSb₂ в условиях эксперимента не было зафиксировано. При 490 К в работе [14] получены следующие значения ΔG°_{490} : для 1/4K₃Sb -49.0 ± 0.4 , для 1/9K₅Sb₄ -47.7 ± 0.4 , для 1/2KSb -47.3 ± 0.4 кДж·моль⁻¹. Энтальпия образования ΔH°_{490} соответственно равна -52.7 ± 1.7 , -48.5 ± 0.8 и -47.7 ± 0.8 кДж·моль⁻¹.

В работах [15, 16] в различных относительно легкоплавких электролитах, включая полисульфиды калия, изучалась катодная поляризация твердой сурьмы с целью извлечения термодинамической информации. Опыты проводились при 240°C (513 К). Поляризационные кривые снимали в импульсном гальваностатическом режиме. Теория метода и техника измерений описаны в монографии [17]. Записывались также кривые выключения после поляризации сурьмяного электрода током определенной плотности. Во всех электролитах, независимо от их природы, четко фиксировались четыре фазовые области (рис. 2, табл. 1).

Поляризация сурьмы в трех электролитах, указанных первыми в табл. 1, описана в работе [15], а

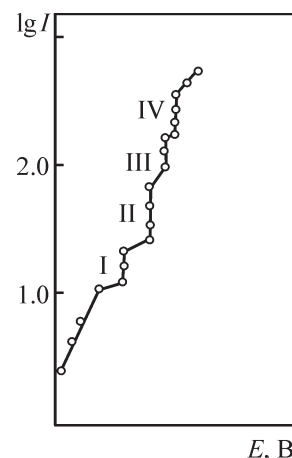


Рис. 2. Типичная поляризационная кривая для сурьмы в расплавленном солевом электролите, содержащем ионы калия при 513 К (I в А·м⁻²).

Потенциал E относительно калия (табл. 1).

поляризация в полисульфидном расплаве — в работе [16]. В табл. 2 суммированы все имеющиеся данные об изменении энергии Гиббса при образовании антимонидов калия из чистых компонентов. Включены также расчетные величины, полученные в работе [8] с использованием известной модели CALPHAD.

Графически зависимость ΔG°_{513} от состава сплава по данным работы [15] представлена на рис. 3.

Термодинамические свойства жидких сплавов системы калий–сурьма

Термодинамические свойства жидких сплавов калия с сурьмой ($0.128 \leq x_K \leq 0.637$, от $T_{\text{лик}}$ до 903 К) впервые были изучены в 1972 г. методом ЭДС с применением в качестве твердого электролита промышленного сорта стекла (ЗС-5, 4–5 мас% K₂O) [18]. Полученные значения ЭДС и рассчитанные из них активности калия и сурьмы, парциальные молярные энергия Гиббса и энтальпия калия представлены в работе [18] в табличной форме и воспроизводятся в мо-

Таблица 1

Потенциалы двухфазных областей при катодной поляризации сурьмы в различных расплавленных средах (513 К)

Электролит	E , В			
	Sb + KSb ₂	KSb ₂ + KSb	KSb + K ₅ Sb ₄	K ₅ Sb ₄ + K ₃ Sb
KNO ₂ –KOH	1.10 ± 0.03	0.78 ± 0.03	0.63 ± 0.03	0.57 ± 0.03
KNO ₂ –KNO ₃ –KOH	1.08 ± 0.03	0.79 ± 0.03	0.66 ± 0.03	0.57 ± 0.03
KNO ₂ –KNO ₃ –CsNO ₃	1.08 ± 0.03	0.81 ± 0.03	0.65 ± 0.03	0.56 ± 0.03
K ₂ S ₄	1.01 ± 0.02	0.86 ± 0.02	0.59 ± 0.01	0.48 ± 0.01

Таблица 2

Величины изменения энергии Гиббса при образовании соединений в системе К–Sb при температуре 513 К из жидкого калия и твердой кристаллической сурьмы по данным различных исследований (ΔG°_{513} , кДж·моль⁻¹)

Соединение	Литературный источник				
	[12, 13]	[15]	[16]	[14]	[8]
1/4K ₃ Sb	–40.8	–50.5	–46.5	–49.2	–50.8
1/9K ₅ Sb ₄	–41.1	–47.1	–46.3	–48.1	–43.9
1/2KSb	–41.1	–45.3	–45.1	–47.5	–41.6
1/3KSb ₂	–28.9	–34.9	–32.4	—	–28.9

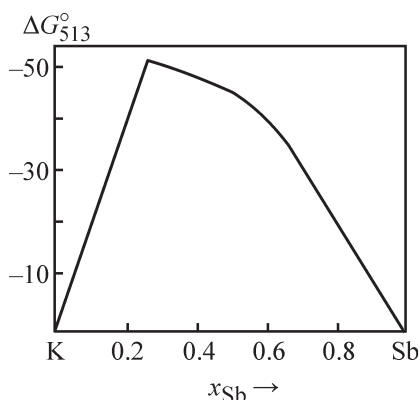


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса образования сплавов калия с сурьмой при 513 К по данным работы [15] (ΔG в кДж·моль⁻¹ сплава K_{1-x}Sb_x).

нографии [3]. Для всех изученных составов сплавов в указанном выше интервале температур наблюдалась линейная зависимость ЭДС от температуры.

В 1988 г. исследование термодинамических свойств жидких сплавов системы К–Sb было повторено в США (Argonne National Laboratory) [19]. Применялся также метод ЭДС, но измеряемая цепь



имела ряд особенностей. В этой цепи левый электрод служит в качестве электрода сравнения, и потенциал его относительно чистого калия был точно известен. Жидкий сплав калия со свинцом служит источником калия для изменения состава сплава калия с сурьмой методом электрохимического (кулонометрического) титрования. Принятая методика позволила очень точно изменять состав сплава, не прибегая к его анализу. В интервале $0.0 \leq x_K \leq 0.65$ в работе [19] изучены сплавы 46 составов, но только при одной температуре (921 К), конструкция ячейки исключала возможность надежного определения температурного коэффициента ЭДС. В качестве твердого электролита применялся калиевый β-глинозем.

По-видимому, авторам работы [19] более раннее исследование этой системы методом ЭДС в сопоставимой области составов при различных температурах [18] было не известно, ни ссылки на него, ни сравнения результатов нет. В то же время значения ЭДС, полученные в работах [18] и [19], совпадают практически полностью (рис. 4). Очень хорошо совпадают также значения интегральных полной и избыточной энергии Гиббса (табл. 3). Данные работы [18] экстраполировались на температуру 921 К (с 900 К) и сопоставлялись с результатами расчета ΔG и $\Delta G^{\text{изб}}$ из данных [19] путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема [9].

В уже упоминавшейся работе Лиу с соавторами [8] наряду с фазовой диаграммой и термодинамическими свойствами антимонидов калия в твердом состоянии оцениваются термодинамические свойства жидких сплавов системы К–Sb. На приведенных рисунках, основанных на данных работ [8] и [18], сопоставлены экспериментальные и расчетные значения интеграль-

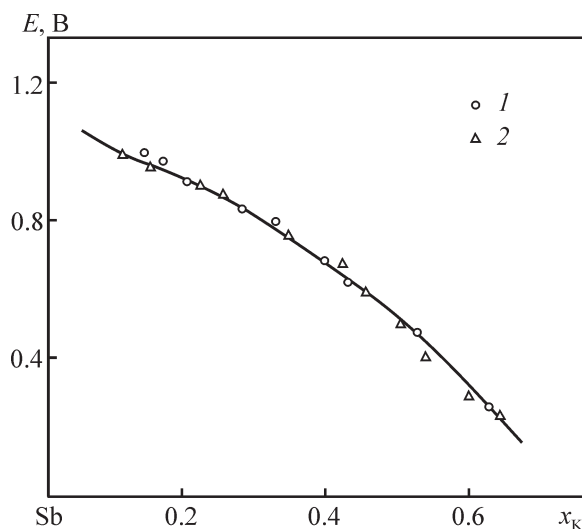


Рис. 4. Зависимость ЭДС (E , В) цепи К | твердый электролит | К, Sb от состава жидкого сплава при температуре 921 К по данным работ [18] (1) и [19] (2).

Таблица 3

Интегральные термодинамические характеристики жидких сплавов системы калий–сурьма при 921 К

x_K	По данным [18]				По данным [19]	
	$-\Delta G$	$-\Delta G^{\text{изб}}$	$-\Delta H$	$\Delta S,$ дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	$-\Delta G$	$-\Delta G^{\text{изб}}$
	кДж·моль $^{-1}$				кДж·моль $^{-1}$	
0.10	10.63	8.15	10.18	0.50	10.54	8.06
0.20	19.91	16.08	20.98	−1.16	19.59	15.76
0.30	28.06	23.38	31.66	−3.92	27.78	23.10
0.40	34.64	29.49	41.34	−7.27	34.79	29.64
0.50	39.01	33.70	48.69	−10.5	39.24	33.93
0.60	40.37	35.22	52.37	−13.03	39.77	34.62

ных молярных энергии Гиббса (рис. 5, а) и энтальпии смешения (рис. 5, б) при образовании жидкого сплава из чистых компонентов при температуре 900 К. Согласие между экспериментальными и расчетными величинами очень хорошее.

Сведения о структурных особенностях жидких сплавов на основании термодинамических данных содержатся в работах [9, 19]. Приводимые в табл. 3 величины интегральной энтропии смешения не могут быть объяснены конфигурационными эффектами, а указывают на уменьшение колебательного и электронного вкладов, т. е. на изменение характера связи при сплавообразовании.

Наряду с измерениями ЭДС в работе [19] калориметрическим методом определена теплоемкость жидкого сплава калия с сурьмой эквиатомного состава $K_{0.5}Sb_{0.5}$, оценивались его энтальпия и энтропия плавления. Экспериментально определялась зависимость $(H_T - H_{298}) = f(T)$. Математически она описывалась в виде полинома. Соответственно теплоемкость жид-

кого сплава представляла собой первую производную от этой зависимости по температуре. Для жидкого сплава $K_{0.5}Sb_{0.5}$ величина C_p (дж·моль⁻¹·К⁻¹) была равна 45.57 (900 К), 42.62 (1000 К), 39.68 (1100 К). Располагая значениями теплоемкости для чистых компонентов — калия и сурьмы при соответствующих температурах, можно вычислить изменение теплоемкости при сплавообразовании (избыточную теплоемкость) ΔC_p :

$$\Delta C_p = C_p(K_{0.5}Sb_{0.5}) - 0.5C_p(K_{\text{ж}}) - 0.5C_p(Sb_{\text{ж}}).$$

В работе [19] получены следующие значения ΔC_p ($\Delta C_{p,\text{изб}}$) (дж·моль⁻¹·К⁻¹): 14.91(900 К), 11.75 (1000 К), 8.48 (1100 К). Положительные отклонения от аддитивных значений (правило Коппа–Неймана) характерны для жидких металлических систем, в которых имеются интерметаллические соединения в твердой фазе [20]. Положительные значения ΔC_p указывают на структурную неоднородность жидкой

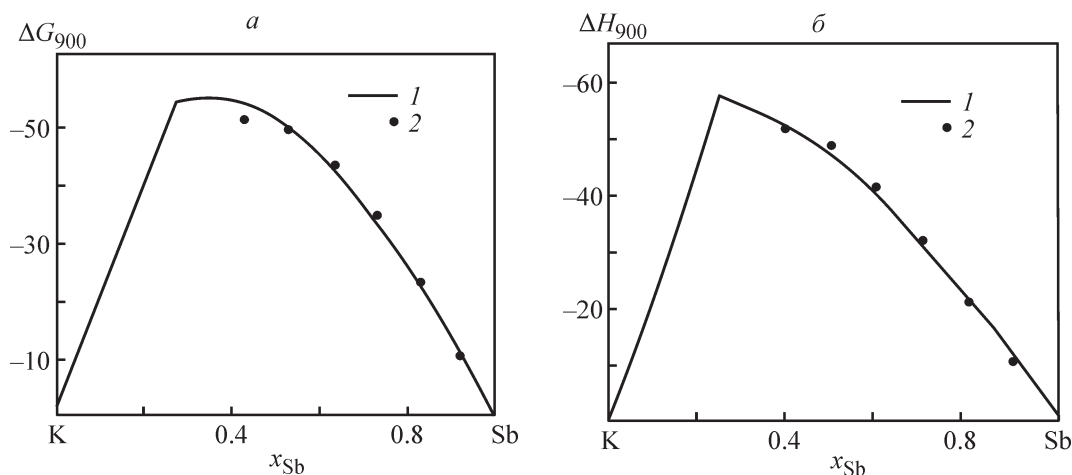


Рис. 5. Сопоставление расчетных [8] (1) и экспериментальных [18] (2) значений изменения энергии Гиббса ΔG (кДж·моль⁻¹) (а) и энтальпии ΔH (кДж·моль⁻¹) (б) при образовании жидкого сплава системы К–Sb при 900 К.

фазы, наличие структурных группировок (ассоциатов). С ростом температуры происходит постепенный распад ассоциатов и величина ΔC_p уменьшается. В работе [20] эти процессы подробно рассмотрены на примере жидких сплавов щелочных металлов со свинцом.

В работе [19] энтальпия плавления соединения KSb указывается равной $11.35 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а энтропия плавления — $12.93 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (температура плавления соединения принимается равной $887 \pm 2 \text{ К}$).

На наличие ассоциатов в жидкой фазе указывает и концентрационная зависимость функции избыточной стабильности ($\Delta F_{\text{изб}}$, кДж), предложенной Даркеном (Darken, 1967), которая может быть рассчитана для конкретных состава и температуры по уравнению

$$\Delta F_{\text{изб}} = \frac{RT}{1 - x_K} \left(\frac{\partial \ln \gamma_K}{\partial x_K} \right).$$

Зависимость $\Delta F_{\text{изб}} = f(x_K)$ по данным работы [19] приведена на рис. 6, максимум кривой лежит приблизительно при $x_K = 0.53$, т. е. в области образования соединения KSb. Данных о термодинамических свойствах жидких сплавов при $x_K > 0.65$ не имеется. Однако можно ожидать, что на кривой зависимости избыточной стабильности от состава жидкого сплава будет другой максимум, вблизи состава соединения K_3Sb , еще больший по величине.

Результаты исследования локальной упорядоченности в жидких сплавах системы K–Sb методом нейтронографии в широком интервале составов изложены и обсуждаются в работе [21].

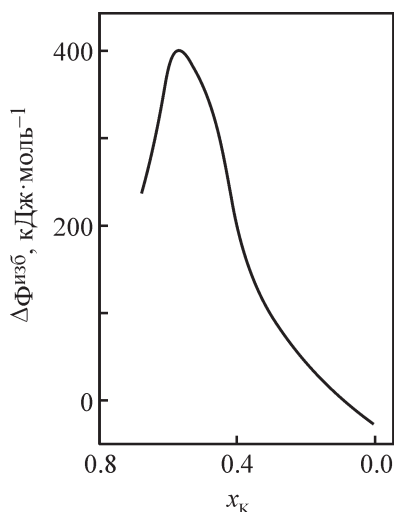


Рис. 6. Зависимость избыточной стабильности жидких сплавов системы калий–сурьма (921 К) от состава по данным работы [19].

Анодные материалы на основе сурьмы для перезаряжаемых ХИТ с участием калия

Как уже отмечалось в начале обзора [1–5], сурьма, ее композиты с углеродом в различной форме, соединения с другими элементами, сплавы с целым рядом металлов представляют собой перспективный материал для отрицательных электродов (анодов) литий-ионных, натрий-ионных и калий-ионных аккумуляторов, перезаряжаемых ХИТ на основе систем щелочной металл–халькоген. В связи с относительно большим числом не только экспериментальных исследований, но и обобщающих работ, касающихся применения сурьмы в КИА, как уже отмечалось, мы ограничимся краткой характеристикой обзоров, опубликованных в 2020 и 2021 г. [22–29], а также результатами небольшого числа экспериментальных исследований последних лет [30–39].

Весьма информативным представляется обзор японских авторов [22]. На всем его протяжении (108 с.) обсуждаются конкурентные возможности K-ионных батарей по сравнению с Li-ионными и Na-ионными. По нашей оценке, из имеющихся в обзоре [22] 477 ссылок на оригинальные исследования 188 работ непосредственно касаются КИА, опубликованы в период с 2015 по 2019 г. включительно. В разделе обзора, посвященном материалам для отрицательного электрода (анода), наряду с очень подробным обсуждением интеркаляции ионов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+) в графит и другие формы углерода обсуждается применение Al, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, а также кремния и фосфора в качестве анодных материалов. В виде графиков сопоставляются величины их теоретической удельной энергии (весовые и объемные) для трех щелочных металлов и перечисленных анодных материалов. В графической форме приводятся также зависимости напряжения и изменения объема при сплавообразовании для всех рассматриваемых анодных материалов.

Теоретическая гравиметрическая удельная емкость сурьмы в КИА $660 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, она практически такая же, как в ЛИА и НИА. В то же время волюмометрическая удельная емкость сильно зависит от природы щелочного металла (в $\text{А}\cdot\text{ч}\cdot\text{л}^{-1}$): для ЛИА 1890, для НИА 1120, для КИА 760 [22].

В обзоре китайских авторов [23] (213 ссылок) отмечается значительный прогресс в исследованиях КИА, достигнутый в 2017–2019 гг. Из указанного числа ссылок 133 (62%) относятся непосредственно к изучению КИА в этот период. При описании анодных материалов особое внимание авторы уделяют соединению Sb_2S_3 , допированному серой, азотом,

графеном (G): Sb_2S_3 -S, N, G. Первоначальная емкость превышает $550 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, наблюдается хорошая циклируемость.

В заключительной части обзора [23] в табличной форме приводятся сведения о 23 катодных и 34 анодных материалах для КИА, указываются их исходная обратимая емкость ($\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), средняя величина напряжения (В), емкость при определенной указываемой плотности тока ($\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), потеря исходной емкости после определенного числа циклов. Таблица составлена на основании экспериментальных данных последних лет, приводятся ссылки на соответствующие исследования. Для анодных материалов с участием сурьмы включены данные для композита Sb-C и уже упоминавшегося соединения на основе Sb_2S_3 .

Обзоры [22] и [23] в сумме дают по существу полное представление о состоянии исследований КИА к середине 2020 г. Тем не менее остановимся еще на нескольких обобщающих работах.

В относительно небольшом обзоре авторов из Индии [24] из имеющихся 114 ссылок 68 непосредственно относятся к КИА, все эти статьи опубликованы в период с 2015 г. до середины 2020 г. Авторами приводится диаграмма, иллюстрирующая рост числа исследований, путем подсчета в статьях ключевых слов «*Potassium ion batteries*».

Структура обзора [24] аналогична другим обзорам [22, 23]: введение, катодные материалы, анодные материалы, электролиты, связывающие вещества. В вводной части авторы подчеркивают, что содержание лития в земной коре только 0.0017% (по другим данным, 0.0065% [6]), что может вызвать «*Lithium crisis*». Большое внимание уделяется во введении сопоставлению показателей разрабатываемых аккумуляторов, основанных на процессах интеркаляции ионов. Из числа катодных материалов для КИА в работе [24] описаны: «*Potassium blue*» (ферроцианиды с участием различных металлов), слоистые металлические оксиды. Из числа анодных материалов на первом месте, как и в других обзорах, углерод и углеродсодержащие композиты.

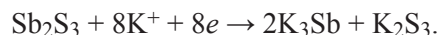
Обсуждается также применение олова, его соединения с фосфором, органические материалы. В заключительной части обзора [24] авторы весьма положительно оценивают перспективы использования КИА.

Относительно небольшой обзор китайских авторов [25] (102 ссылки, 43 из них на работы, опубликованные в 2018–2020 гг.) посвящен частному вопросу — исследованиям анодных процессов в КИА, сопровождающихся сплавообразованием.

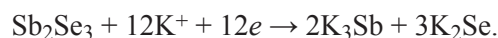
Рассмотрены анодные материалы на основе фосфора, кремния, олова, сурьмы, висмута. Результаты исследований суммированы в таблице. Для сурьмы обсуждаются работы с применением нанопористой сурьмы, композитов Sb-C , Sb-C , N, S.

В разделе обзора [25], посвященном сурьме, графически представлена зависимость между потенциалом электрода (относительно калия) и теоретическим значением удельной емкости (рис. 7). При конечном разряде до K_3Sb теоретическая удельная емкость составляет $660 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Эта же величина указывается и в других работах.

Обзор, в котором рассматриваются исследования, связанные с применением в КИА анодных материалов на основе сурьмы, представлен группой авторов из Австралии и Китая [26] (105 ссылок, из них 70 опубликовано в 2018–2020 гг.). В вводной части сопоставлены теоретические значения удельной емкости ряда калийсодержащих соединений при составах, соответствующих разряду (рис. 8). В обзоре рассмотрены металлические сурьмяные аноды, наноструктурированная сурьма, ее гибридизация, сплавы на основе сурьмы (SnSb , BiSb), халькогениды сурьмы Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 . Для сульфида сурьмы процесс разряда описывается уравнением



Для селенида сурьмы аналогичное уравнение имеет вид



В связи с изменением объема при протекании этих электродных процессов целесообразно в обоих случаях применять их композиты с углеродом: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{C}$ и $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{C}$. В обзоре [26] рассмотрены электрод-

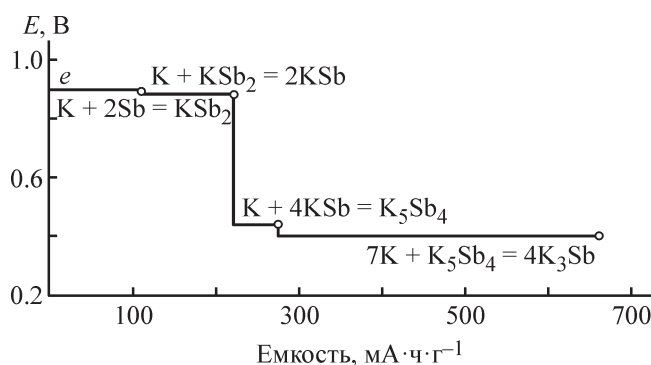


Рис. 7. Зависимость между потенциалом электрода (относительно калия) и теоретическим значением удельной емкости.

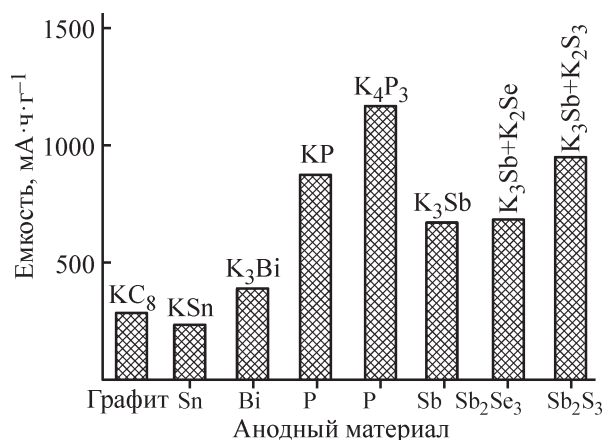
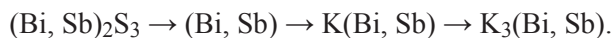


Рис. 8. Теоретические значения калийсодержащих анодных материалов при составах, соответствующих разряду.

ные реакции для более сложного сульфида $(\text{BiSb})_2\text{S}_3$. Процесс разряда протекает по стадиям:



В большой сводной таблице в обзоре [26] сопоставлены результаты 22 исследований КИА с анодами на основе сурьмы.

Еще один обзор, посвященный процессам с применением анодов на основе сурьмы в натрий-ионных и калий-ионных батареях, опубликован китайскими авторами в 2021 г. (июль 2021 г., 157 ссылок на оригинальные работы, из них 87 ссылок на статьи, опубликованные в 2018–2021 гг.) [27]. На протяжении всего обзора сопоставляются в графической и табличной формах результаты применения анодов на основе сурьмы в НИА и в КИА. Отмечая положительные стороны в применении сурьмы, ее сплавов и композитов в качестве анодного материала, авторы указывают и на отрицательную сторону — увеличение объема в разрядном процессе. Целый ряд экспериментальных исследований, направленных на устранение этого недостатка, обсуждается авторами обзора [27].

В относящейся к КИА части обзора [27] выделяются такие группы анодных материалов: индивидуальная сурьма, включая ее наноструктурную форму, оксиды сурьмы, сульфида и селенида сурьмы, сплав сурьмы с различными металлами. Эти материалы служат основой различных композитов. В заключительной части обзора в табличной форме суммированы электрохимические показатели двадцати экспериментальных исследований КИА с анодным материалом на основе сурьмы. Из числа включенных в таблицу результатов работ 3 опубликованы в 2019 г., 14 — в 2020 и 3 — в 2021 г.

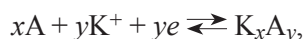
Современному состоянию и перспективам развития перезаряжаемых источников тока с участием калия посвящена работа [28] (Китай, Сингапур, Австралия, 160 ссылок). В раздел «Анодные материалы» включены сведения об анодных процессах с участием кремния, олова, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута. Для сурьмы указываются те же характеристики: теоретическая емкость $660 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, изменение объема 400%. Путем применения наноструктурированного и допированного композита на основе сурьмы удастся достичь таких результатов: обратимая емкость $225 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 2000 циклов (ток $1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$).

В очень содержательном обзоре [29] (497 ссылок), представленном большим коллективом авторов из Великобритании и Китая, анализируется состояние исследований калий-ионных аккумуляторов и обсуждаются дальнейшие перспективы работ в этом направлении. В обзор включены следующие разделы: введение, катодные материалы, анодные материалы, методы синтеза электродных материалов, характеристики полных КИА (*Full cell PIBs*), заключение с анализом перспектив применения КИА. Во введении, в частности, приводится график роста числа публикаций, в которых изучались КИА, за период с 2015 г. до декабря 2020 г. по данным *Web of Science*. Общее число публикаций за указанный период около 420. Во введении также приводятся оригинальные диаграммы, наглядно иллюстрирующие имеющиеся в распоряжении электродные материалы и электролиты.

Из числа катодных материалов в обзоре прежде всего рассмотрены *Prussian blue* и его аналоги, слоистые оксиды переходных металлов, полианионные соединения, органические материалы. Для всех видов катодных материалов обсуждаются возможность их оптимизации, перспективы применения. По ориентировочной оценке, в разделе, посвященном катодным материалам, рассмотрено около ста исследований, причем свыше половины из них опубликовано в 2019 и 2020 г.

Большое внимание в обзоре [29] уделено анодным материалам. Обсуждаются интеркаляционные аноды, аноды конверсионного типа, аноды со сплавообразованием. Весьма информативной представляется сводная таблица, в которой суммированы сведения об анодных материалах для КИА. Она составлена на основании экспериментальных данных 140 исследований, причем свыше 90 из них опубликованы в 2019 и 2020 г. Для каждого включенного в таблицу анодного материала указаны присущая ему анодная реакция (*Insertion, Conversion, Alloying*), удельная

емкость ($\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), интервал потенциалов (В), другие показатели процесса. Образование сплава описывается реакцией



где А — исходный компонент, образующий сплав с калием; K_xA_y — конечный продукт реакции.

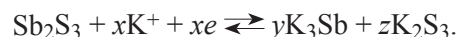
В обзоре [29] в качестве анодных материалов в процессах сплавообразования обсуждаются олово, сурьма, висмут, фосфор, сплавы и композиты на их основе. В разделе «*Antimony anode*» в качестве примеров рассмотрены исследования последних лет, приводятся достигнутые результаты, прогнозируется перспективность применения сурьмы в качестве основы анодов, важная роль отводится наноструктурам.

Рассмотрим ряд экспериментальных исследований с анодами на основе сурьмы, в которых достигнуты для КИА высокие эксплуатационные характеристики в последние годы (2019–2021). В работах [30–34] приведены результаты применения сурьмы и ее композитов с углеродом преимущественно в виде наноструктур. Так, например, в работе [31] показано положительное влияние введения фосфора в нанокompозит Sb-S , обеспечивающее стабильную емкость при циклировании. Применение в работе [32] нанокompозита Sb-C уже с рядом добавок позволило удерживать обратимую емкость $225 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ после 2000 циклов при токе $1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$. Очень высокие результаты достигнуты при использовании в качестве анодного материала сурьмяно-графитового композита [33]: обратимая емкость $524 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при токе $50 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ сохранялась на 96.8% в течение 100 циклов. При токе $1000 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ емкость составляла $340 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Высокие показатели при применении анодов на основе сурьмы достигнуты в работе, представленной большим коллективом авторов (Китай, Саудовская Аравия, Южная Корея) [34]. При токе $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ емкость $628 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при $1000 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ $305 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Емкость остается стабильной в течение 200 циклов.

В работе [35] рассмотрен механизм электрохимических процессов при использовании в качестве анодного материала сплава Sn-Sb , в КИА достигается удельная емкость выше $300 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В другом исследовании [36] рассмотрены зарядно-разрядные процессы с участием сплава Bi-Sb . При заряде: $(\text{Bi}, \text{Sb}) \rightarrow \text{K}(\text{Bi}, \text{Sb}) \rightarrow \text{K}_3(\text{Bi}, \text{Sb})$, и обратная последовательность при разряде. Отмечаются особо высокие показатели: разрядная емкость $611 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при токе $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ и $300 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $1000 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$.

Авторами работы [37] всесторонне изучен механизм электрохимических процессов для композита

Sb_2S_3 –восстановленный оксид графена ($\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-rGO}$), получены высокие значения обратимой емкости. Зарядно-разрядный процесс для сульфида сурьмы в первом приближении может быть описан следующим уравнением:



Предположительно: $x = 8$, $y = 2$, $z = 1$. Такой механизм приводит к расчетной величине удельной емкости $630 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Многочисленные опыты с указанным выше композитом привели к более высоким значениям обратимой емкости. Все это подробно анализируется в работе [37].

Интересные результаты получены в работе [38], в которой в качестве анодного материала применялся сложный гетероструктурный капсулированный композит, включающий сурьму, сульфид молибдена (MoS_2), допированный азотом графен (MS@C). Была зафиксирована обратимая емкость $359.5 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при токе $0.05 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ и весьма высокая степень стабильности при циклировании: потеря емкости составляла 0.027% за один цикл при длительном циклировании (1000 циклов, ток $2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$).

В работе [39] подробно излагаются результаты применения в качестве анодного материала сложного композита на основе селенида сурьмы (Sb_2Se_3) в наноструктурной форме. Анодный материал включал также допированные азотом слои углерода и графен. Анодный процесс слагался из конверсионного и сплавообразующего механизмов. Обратимая удельная емкость составляла около $590 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и оставалась достаточно стабильной свыше 350 циклов.

Заключение

В данном обзоре, как уже упоминалось, основное внимание уделяется термодинамическим свойствам системы калий–сурьма в твердом и жидком состояниях, электрохимическому поведению сурьмы при ее катодной поляризации в различных средах.

Приводимые нами сведения о термодинамических свойствах твердых фаз дополняют обобщения в этой области Сангстера и Пелтона [7], Шлезингера [10]. Полученные в нашей работе данные о термодинамических свойствах жидких сплавов калия с сурьмой [18] и аналогичные на 15 лет позднее результаты исследования Сабунги с соавторами [19] полностью согласуются между собой и соответствуют расчетным величинам [8]. Жидкие сплавы системы K-Sb характеризуются значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения.

Ввиду большого интереса к тематике, связанной с применением калия в системах преобразования энергии, за очень короткий промежуток времени был опубликован целый ряд обзоров [5]. Мы ограничились краткой информацией только об обзорах, опубликованных в 2020 и 2021 г. и содержащих какие-либо сведения о применении в КИА в качестве анодного материала сурьмы, ее сплавов, соединений, композитов сложного состава на основе сурьмы.

В ряде рассмотренных экспериментальных исследований сурьмасодержащих анодных материалов для КИА показана возможность сочетания высоких энергетических характеристик с длительным циклированием при минимальных потерях емкости.

Конфликт интересов

А. Г. Морачевский заявляет, что он является членом редколлегии Журнала прикладной химии.

Информация об авторах

Морачевский Андрей Георгиевич, д.т.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7122-9932>

Список литературы

- [1] Морачевский А. Г., Белоглазов И. Н., Касымбеков Б. А. Калий. Свойства, производство, применение. М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2000. 192 с.
- [2] Морачевский А. Г. Сплавы системы литий–сурьма: фазовая диаграмма, термодинамические свойства, электрохимическое поведение в расплавленных и неводных электролитах, применение в литий-ионных аккумуляторах (обзор) // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 11. С. 1521–1533 [Morachevskii A. G. Lithium-antimony alloys: Phase diagram, thermodynamic properties, electrochemical behavior in molten and nonaqueous electrolytes and use in lithium-ion batteries // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 11. P. 1617–1649].
- [3] Морачевский А. Г., Демидов А. И. Термодинамика и электрохимия сплавов сурьмы со щелочными металлами. СПб: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2018. 146 с.
- [4] Морачевский А. Г. Термодинамические и электрохимические исследования сплавов системы натрий–сурьма (обзор) // ЖПХ. 2019. Т. 91. № 3. С. 275–285 [Morachevskii A. G. Thermodynamic and electrochemical studies of sodium-antimony alloys // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 91. N 3. P. 321–331. https://doi.org/10.1134/S_0044461819030010].
- [5] Морачевский А. Г., Попович А. А. Перезаряжаемые источники тока на основе калия и его соединений. // Материаловедение. Энергетика. 2020. Т. 26. № 3. С. 70–79. <https://doi.org/10.18721/JEST.26305>
- [6] Морачевский А. Г., Попович А. А. Прогресс в исследованиях калий-ионных аккумуляторов // Материаловедение. Энергетика. 2021. Т. 27. № 1. С. 41–50. <https://doi.org/10.18721/JEST.27104>
- [7] Sangster J., Pelton A. D. The K-Sb (Potassium-antimony) system // J. Phase Equilib. 1993. V. 14. N 4. P. 510–514.
- [8] Liu Y., Xu J., Kang Z., Wang J. Thermodynamic descriptions and phase diagrams for Sb-Na and Sb-K binary systems // Thermochim. Acta. 2013. V. 569. P. 119–126. <https://doi.org/10.1016/jtca.2013.07.009>
- [9] Морачевский А. Г., Бочагина Е. В. Термодинамический анализ процессов сплавообразования в системе калий–сурьма // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 11. С. 1790–1794.
- [10] Schlesinger M. E. Thermodynamic properties of solid binary antimonides // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 8066–8092. <https://doi.org/10.1021/cr400050e>
- [11] Воронин Г. Ф., Шюу Н. Т., Мухамеджанова Н. М., Герасимов Я. И. Термодинамические свойства соединений калия с сурьмой // ЖФХ. 1967. Т. 41. № 11. С. 2978–2981.
- [12] Gerasimov J. I., Voronin G. F., Shiu N. T. Thermodynamic properties A (I) + B (V) intermetallic compounds // J. Chem. Thermodyn. 1969. V. 1. N 5. P. 425–434.
- [13] Герасимов Я. И., Воронин Г. Ф., Шюу Нгуен Тхак. Термодинамические свойства интерметаллических соединений A^IB^V // Герасимов Я. И. Избранные труды. Общие вопросы физической химии и термодинамики. Термодинамические основы материаловедения. М.: Наука, 1988. С. 204–213.
- [14] Бородкина Н. К. Термодинамические исследования фоточувствительных соединений калия с сурьмой // Работы по термодинамике и кинетике химических процессов. Л., 1974. С. 144–147.
- [15] Клебанов Е. Б., Шестеркина И. И., Морачевский А. Г. Термодинамические свойства соединений калия с сурьмой // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1987. № 4. С. 35–37.
- [16] Морачевский А. Г., Клебанов Е. Б., Шаривкер Е. С., Ерофеева Г. И. Катодная поляризация твердой сурьмы в расплавленном полисульфиде калия // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 10. С. 1392–1393.
- [17] Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике сплавов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 334 с.
- [18] Быкова М. А., Морачевский А. Г. Термодинамические свойства жидких сплавов системы калий–сурьма // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1972. № 1. С. 79–80.
- [19] Saboungi M.-L., Ellefson J., Johnson G. K., Freyland W. Liquid potassium-antimony alloys: Investigation of some thermodynamic properties // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 9. P. 5812–5817.

- [20] Морачевский А. Г., Фурсова Е. Г. Термодинамика жидких металлов и сплавов. СПб: Изд-во «Лань», 2016. 240 с.
- [21] Bergman C., Seifert-Lorenz K., Coulet M. V., Ceolin R., Belissent R., Hafner J. Local order in liquid potassium-antimony studied by neutron scattering and ab initio molecular dynamics // *Europhys. Lett.* 1998. V. 43. N 5. P. 539–545.
- [22] Hosaka T., Kubota K., Hameed A. S., Komaba S. Research development on K-ion batteries // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 6358–6466. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00463>
- [23] Rajagopalan R., Tang Y., Ji X., Jia C., Wang H. Advancements and challenges in potassium ion batteries: A comprehensive review // *Adv. Funct. Mater.* 2020. N 1909486 (1 of 35). <https://doi.org/10.1002/adfm.201909486>
- [24] Anoopkumar V., Bibin J., Merry T. D. Potassium ion batteries: Key to future large scale energy storage? // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. V. 3. N 10. P. 9478–9492. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01574>
- [25] Lei K.-X., Wang J., Chen C., Li S.-Y., Wang S.-W., Zheng S.-J., Li F.-J. Recent progresses on alloy-based anodes for potassium-ion batteries // *Rare Metals* (online 29 June 2020). <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01463-9>
- [26] Gao H., Guo X., Wang S., Zhang F., Liu H. Antimony-based nanomaterials for high-performance potassium-ion batteries. <https://doi.org/10.1002/eom2.12027> (*EkoMat.* 2020. 1–19).
- [27] Chen B., Liang M., Wu G., Zhu S., Zhao N., He C. Recent development of antimony-based for sodium and potassium-ion batteries // *Trans. Tianjin Univ.* (online 24 July 2021). <https://doi.org/10.1007/s12209-021-00304-9>
- [28] Xu J., Dou S., Cui X., Liu W., Zhang Z., Deng Y., Hu W., Chen Y. Potassium-based electrochemical energy storage devices: Development status and future prospect // *Energy Storage Mater.* 2021. V. 34. P. 85–106. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.09.001>
- [29] Min X., Xiao J., Fang M., Wang W., Zhao Y., Liu Y., Abdelkader A. M., Xi K., Kumar R. V., Huang Z. Potassium-ion batteries: Outlook on present and future technologies // *Energy Environ. Sci.* 2021. V. 14. P. 2186–2243. <https://doi.org/10.1039/d0ee02917c>
- [30] Zheng J., Yang Y., Fan X., Ji G., Ji X., Wang H., Hou S., Zachariah M. R., Wang C. Super stable antimony-carbon composite anodes for potassium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 615–623. <https://doi.org/10.1039/C8EE028368>
- [31] Sultana I., Rahman M. M., Liu J., Sharma N., Ellis A. V., Chen Y., Glushenkov A. M. Antimony-carbon nanocomposites for potassium-ion batteries: Insight into the failure mechanism in electrodes and possible avenues to improve cyclic stability // *J. Power Sources.* 2019. V. 413. P. 476–484. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.017>
- [32] Ge X., Qiao M., Du Y., Li Y., Bao J., Zhou X. Enabling superior electrochemical properties for highly efficient potassium storage via impregnating ultrafine Sb nanocrystals within nanochannel-containing carbon nanofibers // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 14578–14583. <https://doi.org/10.1002/anie.201908918>
- [33] Liu Q., Fan L., Chen S., Su S., Ma R., Han X., Lu B. Antimony-graphite composites for a high-performance potassium-ion battery // *Energy Technol.* 2019. V. 7. N 1900634 (1 of 7). <https://doi.org/10.1002/ente.201900634>
- [34] Zhou L., Cao Z., Zhang J., Cheng H., Liu G., Park G.-T., Cavallo L., Alshareef H. N., Sun Y.-K., Ming J. Electrolyte-mediated stabilization of high-capacity micro-sized antimony anodes for potassium-ion batteries // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. N 2005993 (1 of 10). <https://doi.org/10.1002/adma.202005993>
- [35] Gabaudan V., Berthelot R., Sougrati M. T., Lippens P.-E., Monconduit L., Stievano L. SnSb vs Sn: Improving the performance of Sn-based anodes for K-ion batteries by synergetic alloys with Sb // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. P. 15262–15270. <https://doi.org/10.1039/c9ta03760h>
- [36] Wang J., Fan L., Liu Z., Chen S., Zhang Q., Wang L., Yang H., Yu X., Lu B. In situ alloying strategy for exceptional potassium-ion batteries // *ACS Nano.* 2019. V. 13. P. 3703–3713. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00634>
- [37] Lakshmi V., Mikhaylov A. A., Medvedev A. G., Zhang C., Ramireddy T., Rahman M., Cizek P., Golberg D., Chen Y., Lev O., Prihodchenko P. V., Glushenkov A. M. Probing electrochemical reactivity in an Sb₂S₃ — containing potassium-ion battery anode: Observation of an increased capacity // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. P. 11424–11434. <https://doi.org/10.1039/D0TA03555F>
- [38] Cao L., Zhang B., Xia H., Wang C., Luo B., Fan X., Zhang J., Ou X. Hierarchical chrysanthemum-like MoS₂/Sb heterostructure encapsulated into N-doped graphene framework for superior potassium-ion storage // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 387. N 124060. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124060>
- [39] Wang S., Xiong P., Cuo X., Zhang J., Gao X., Zhang F., Tang X., Notten P., Wang G. A stable conversion and alloying anode for potassium-ion batteries: A combined strategy of encapsulation and confinement // *Adv. Funct. Mater.* 2020. N 2001588 (1 of 10). <https://doi.org/10.1002/adfm.202001588>

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОГО НАПУСКА РЕАГЕНТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОКРЫТИЙ Ni–Mn–O МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

© И. С. Ежов¹, Д. В. Назаров^{1,2}, П. С. Вишняков¹, Ю. М. Коштыл³, А. М. Румянцев³,
Раджеш Кумар⁴, А. А. Попович¹, М. Ю. Максимов^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29

² Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

³ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе,
194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

⁴ Indian Institute of Technology Indore,
453552, India, Indore, Simrol, Khandwa Rd.

* E-mail: maximspbstu@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 декабря 2021 г.

После доработки 18 мая 2022 г.

Принята к публикации 18 мая 2022 г.

Исследован процесс формирования тонких пленок системы Ni–Mn–O методом молекулярного наплавления при эквивалентном напуске металлоорганических реагентов. В качестве исходных реагентов использовались бис(циклопентадиенил)никеля (NiCp₂) и трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат)-марганца(III) [Mn(thd)₃], для формирования кислородсодержащих структур применялась кислородная плазма. Установлено, что средний прирост за цикл покрытия системы Ni–Mn–O выше, чем значение прироста толщины покрытия за один цикл, рассчитанное исходя из известных приростов толщины покрытия за один цикл NiO и Mn₂O₃. Показано, что при эквивалентном напуске содержание никеля в покрытии превышает содержание марганца. Было установлено, что высокая кулоновская эффективность (100%) полученных образцов, где в качестве электрода использовалось покрытие системы Ni–Mn–O на стали (подложка), объясняется высокой обратимостью электрохимических процессов, протекающих при циклических зарядно-разрядных испытаниях. При увеличении силы тока разряда в 80 раз разрядная емкость снижается менее чем на 30%.

Ключевые слова: молекулярное наплавление; кислородная плазма; оксиды переходных металлов; аноды; тонкопленочные электроды

DOI: 10.31857/S0044461822030033, EDN: DEPJPS

Полученные методом молекулярного наплавления оксидные покрытия характеризуются высокой степенью однородности, сплошности, заданной толщины, в том числе на высокоаспектных структурах [1, 2],

и могут найти применение в качестве материалов электродов и твердого электролита для тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов [3, 4].

Особый интерес представляют системы на базе NiO, используемые в качестве анодного материала, в связи со своей высокой разрядной емкостью $700 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ($561.5 \text{ мкА} \cdot \text{ч} \cdot \text{мкм}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) [5], но остается нерешенной проблема стабилизации материала, содержащего подобные оксиды при протекании быстрых электрохимических процессов. Одним из вариантов повышения эффективности материала электрода при повышении тока разряда является введение Mn_2O_3 в NiO. Оксиды марганца за счет низкой стоимости и достаточно большой теоретической емкости ($650 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ [5]) могут заместить часть NiO в составе электрода без существенной потери электрохимических свойств. Ранее нами были исследованы процессы формирования покрытий NiO из бис(циклопентадиенил)никеля (NiCp_2) [5] и Mn_2O_3 из трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато)марганца(III) [$\text{Mn}(\text{thd})_3$] [6], которые показали одинаковый в пределах погрешности прирост толщины покрытия за цикл. К настоящему моменту механизм формирования покрытий системы Ni–Mn–O методом молекулярного наплавления и их электрохимическая активность подробно не изучены.

Цель работы — изучение процесса формирования покрытий системы Ni–Mn–O методом молекулярного наплавления при эквивалентном напуске металлоорганических реагентов NiCp_2 и $\text{Mn}(\text{thd})_3$ и исследование электрохимической активности электродов с полученным покрытием.

Экспериментальная часть

Нанесение покрытий производилось на установке атомно-слоевого осаждения R-150 (Picosun Oy) при температуре 300°C и давлении 800–1200 Па. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний [ориентация поверхности (100), АО «Телеком-СТВ»] с присутствующим на поверхности естественным слоем оксида кремния 2–3 нм и стальные диски (диаметр 16 мм, материал — сталь 316SS, Tob New Energy Technology Co., LTD), которые использовались в качестве токопроводящей подложки при электрохимических исследованиях.

Для синтеза использовали бис(циклопентадиенил)никеля (99%, ООО «ДАЛХИМ», ДАЛХИМ код 0280550) и трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато)марганца(III) (99%, ООО «ДАЛХИМ», 99%, ДАЛХИМ код 0250300). Температуры испарителя реагента NiCp_2 и линии его подачи в реактор составили 110 и 160°C соответственно. Температуры испарителя $\text{Mn}(\text{thd})_3$ и его линии — 190 и 200°C соответственно. Температура реактора — 300°C . Для продувки

системы использовали азот (99.999%), полученный с помощью генератора азота Midigas 2-6 (Parker). В качестве сореагента использована удаленная аргон-кислородная плазма мощностью 3 кВт. Один суперцикл состоял из комбинации последовательных напусков (циклов) NiCp_2 /плазма O_2 и $\text{Mn}(\text{thd})_3$ /плазма O_2 . После проведения каждой стадии реактор продували азотом. Количество суперциклов в эксперименте составило 1230. На основании на ранее полученных данных [5, 6] были выбраны следующие параметры синтеза: 1 с — напуск NiCp_2 и 10 с — откачка непрореагировавших остатков реагентов и продуктов реакции (или продувка N_2), 1 с — напуск $\text{Mn}(\text{thd})_3$ и 3 с — продувка азотом. Время напуска удаленной кислородной плазмы составило 15 с, время продувки — 5 с, после каждого напуска металлосодержащего реагента.

Толщина полученных покрытий Ni–Mn–O на кремнии была определена методом спектральной эллипсометрии на приборе Эллипс-1891 САГ (ЗАО НПК «Центр Нанотехнологий») в диапазоне длин волн 350–1000 нм.

Морфологию поверхности и элементный состав в полученных покрытиях исследовали с помощью растрового электронного микроскопа энергодисперсионной спектроскопии на приборе Miro3 (Tescan).

Топографию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии на приборе AFM Dimension Edge (Brucker, Billerica) на участках 1×1 и 3×3 мкм. Химический состав поверхностного слоя и объема пленки определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific). Для исследования химического состава в объеме пленки поверхностный слой образцов удаляли ионами Ar с энергией 500 эВ.

Электрохимические исследования были проведены на дисковых макетах аккумулятора CR2032 (MTI). Литиевая фольга (Gelon), полиолефиновая пористая пленка 2325 (Celgard) и раствор TC-E918 [на основе 1 M LiPF₆ в EC/PC/DEC/EMC (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат) 1:1 по объему] (Tinci) были использованы в качестве противоэлектрода, сепаратора и электролита соответственно.

Обсуждение результатов

Толщина полученных покрытий Ni–Mn–O на кремнии, определенная методом спектральной эллипсометрии, составила 34.9 нм, что соответствует среднему приросту толщины покрытия за суперцикл 0.028 нм/суперцикл и среднему приросту толщины

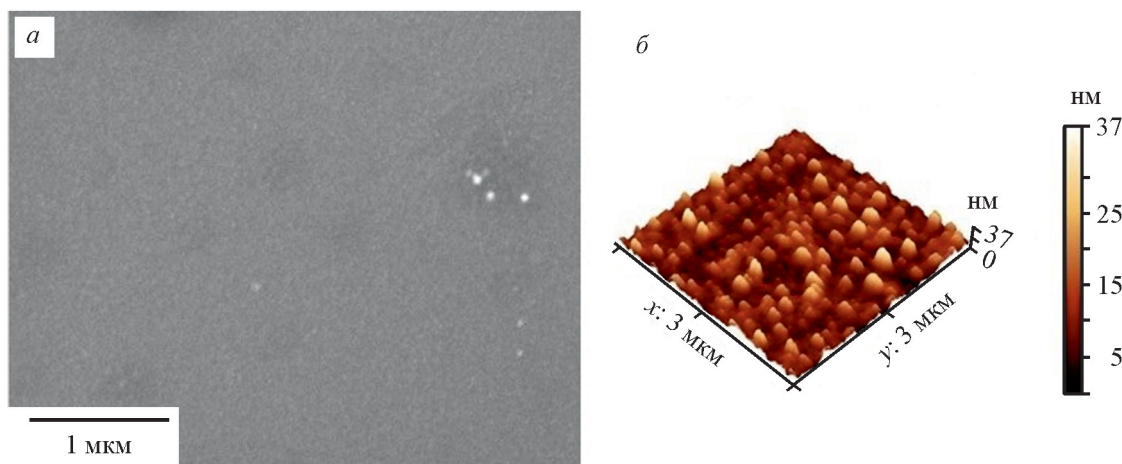


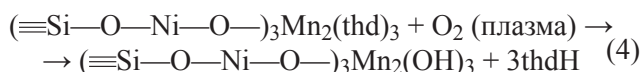
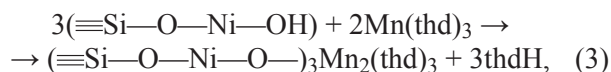
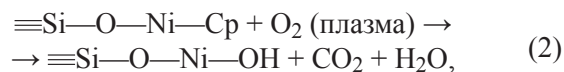
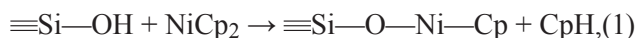
Рис. 1. Микрофотография покрытия Ni–Mn–O (а) и топография поверхности покрытий Ni–Mn–O на подложке кремния (100) (б).

за цикл 0.014 нм/цикл. Толщина полученных пленок, как и средний прирост за цикл, выше рассчитанного значения (29.5 нм), полученного исходя из средних приростов за цикл для NiO (0.012 нм/цикл [5]) и Mn₂O₃ (0.012 нм/цикл [6]). Таким образом, при применении последовательных напусков реагентов увеличение среднего прироста толщины покрытия за цикл происходит за счет стимулирования роста пленки.

Поверхность полученных образцов однородна и без видимых дефектов, на поверхности присутствуют частицы размером от 40 до 100 нм (рис. 1, а). Пленки имеют среднеквадратичную шероховатость ~4.83 нм (рис. 1, б).

На поверхности образцов кремниевых пластин с нанесенным покрытием Ni–Mn–O (при низком ускоряющем напряжении 3 кэВ) было установлено присутствие кремния (66.2 ат%), кислорода (18.2 ат%), никеля (9.7 ат%) и марганца (5.9 ат%). Поскольку прекурсоры переходных металлов не содержат кремний, его наличие вызвано глубиной проникновения электронного пучка ввиду малой толщины пленки и регистрацией обратноотраженных электронов, которые вызваны возбуждением кремниевой подложки электронным пучком. Содержание никеля в пленке превышает содержание марганца в 1.55 раза, что свидетельствует о преимущественном наращивании никельсодержащих структур за один суперцикл и стимулировании роста оксида никеля, так как средний прирост за цикл выше предполагаемого. Содержание кислорода обусловлено введением его в состав покрытия путем напусков кислородной плазмы, а также присутствием естественного оксидного слоя на поверхности подложки.

Предположительный механизм реакций роста оксидов никеля и марганца на поверхности кремниевой подложки включает четыре стадии, соответствующие напускам реагентов (1) и (3) и напускам кислородной плазмы (2) и (4) [7, 8]:



Преобладание содержания Ni относительно Mn в полученных покрытиях может быть следствием стерического эффекта. Размер молекулы Mn(thd)₃ превышает размер NiCp₂, вследствие чего лиганды хемосорбированного реагента перекрывают большую площадь поверхности и снижают доступность функциональных групп. Это приводит к появлению не прореагировавших с металлоорганическими реагентами участков поверхности, в которых не происходит реакции с молекулами Mn(thd)₃. При последующих напусках реагента NiCp₂ хемосорбция может происходить как на участках поверхности марганецсодержащего слоя, так и на поверхности между хемосорбированными молекулами Mn(thd)₃ (стерический эффект), что приводит к повышению содержания Ni относительно Mn в полученных покрытиях.

В объеме полученного покрытия Ni–Mn–O на кремниевой подложке были обнаружены следующие элементы: никель, марганец, кислород, углерод и

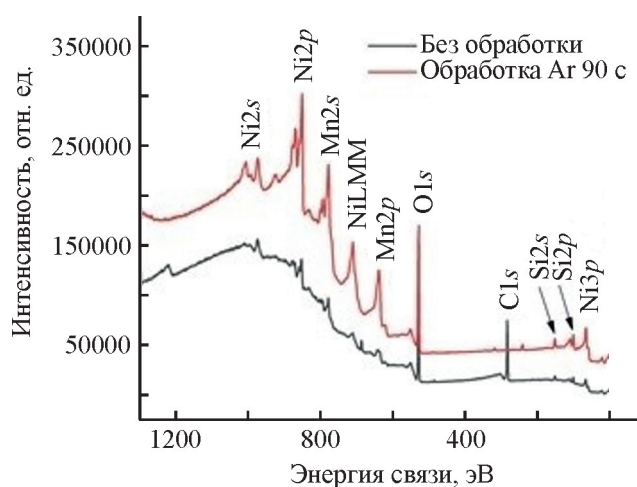


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр покрытия Ni–Mn–O на кремнии без обработки и с обработкой аргоном 90 с.

кремний (рис. 2). Наличие пика C1s (285 эВ) на спектре образца до обработки его поверхности аргоном связано с загрязнением пленки углеродсодержащими соединениями, адсорбированными из воздуха. После обработки аргоном в течение 90 с интенсивность линии C1s значительно снижается. Таким образом, углеродсодержащие соединения сконцентрированы преимущественно на поверхности, и их концентрация в объеме наращиваемой пленки мала. Пик O1s (~530 эВ) относится к оксидам никеля и марганца. Интенсивность пика O1s, зарегистрированного на спектрах образца до и после обработки аргоном, существенно не изменяется. Наличие никеля в покрытиях подтверждается присутствием в спектре пиков Ni2s (1008 эВ), Ni3p (67 эВ) и наиболее ин-

тенсивным Ni2p (853 эВ). В области 712 эВ проявляется Оже-переход никеля, соответствующий Ni_{LMM}. Интенсивный пик 641 эВ соответствует линии Mn2p. На спектре зарегистрированы пики с низкой интенсивностью, соответствующие кремнию Si2s (153 эВ) и Si2p (102 эВ), присутствие которых вызвано сигналами подложки.

Максимальная электрохимическая емкость дисковых макетов литий-ионных аккумуляторов составила 59 мкА·ч при токе циклирования 20 мкА, что соответствует объемной удельной емкости 860 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² (рис. 3). С увеличением тока разряда в 80 раз снижение емкости составило 30% (41 мкА·ч — 583 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻²). Значения удельной емкости образцов превышают удельные емкости порошковых материалов схожего химического состава [9], что может быть связано с отсутствием связующего и углеродных добавок в составе электрода, а также толщиной полученного материала. Значение кулоновской эффективности образцов с покрытием Ni–Mn–O составило 100%, что свидетельствует о высокой обратимости зарядно-разрядных процессов, протекающих на электроде.

Выводы

При использовании напусков с эквивалентным соотношением NiCp₂ и Mn(thd)₃ получены пленки, содержание никеля в которых превышает содержание марганца в 1.55 раза, что свидетельствует о неравномерном наращивании оксидов в процессе образования полиоксидного покрытия. Средний прирост толщины покрытия за один цикл выше рассчитанного на основании прироста за цикл монооксидов металлов. По результатам электрохимических испытаний была выявлена высокая обратимость зарядно-разрядных процессов, протекающих на электроде, и достигнуты высокие емкостные характеристики при повышении плотности тока в 80 раз: 860 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² при 20 мкА и 583 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² при 1600 мкА.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022.

Благодарности

Исследование образцов проводилось с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Инновационные технологии композитных

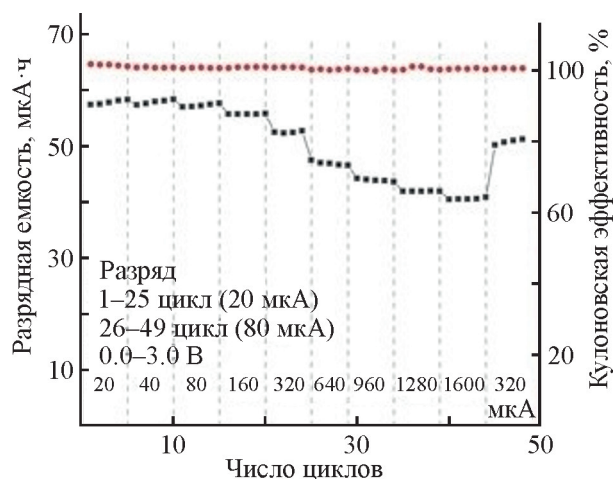


Рис. 3. Циклические испытания дисковых макетов аккумуляторов с анодным материалом Ni–Mn–O на стали при различных плотностях тока.

наноматериалов» и «Физические методы исследования поверхности».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

М. Ю. Максимов разработал методику эксперимента; И. С. Ежов и П. С. Вишняков — синтез образцов; А. М. Румянцев — электрохимические исследования; Д. В. Назаров — исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; Ю. М. Коштыл — исследование методом спектральной эллипсометрии; Раджеш Кумар — исследование методом атомно-силовой микроскопии; А. А. Попович — исследование методом сканирующей электронной микроскопии.

Информация об авторах

Ежов Илья Сергеевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6187-1585>
Назаров Денис Васильевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7230-2070>
Вишняков Павел Сергеевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4917-6632>
Коштыл Юрий Михайлович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1541-5351>
Румянцев Александр Михайлович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2396-055X>
Rajesh Kumar, PhD,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7977-986X>
Попович Анатолий Анатольевич, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5974-6654>
Максимов Максим Юрьевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7870-4751>

Список литературы

[1] 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>
- [2] George S. M. Atomic layer deposition: An overview // Chem. Rev. 2010. V. 110. N 1. P. 111–131. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
- [3] Nilsen O., Miikkulainen V., Gandrud K. B., Ostreng E., Ruud A., Fjellvag H. Atomic layer deposition of functional films for Li-ion microbatteries // Phys. Status Solidi A. 2014. V. 211. N 2. P. 357–367. <https://doi.org/10.1002/pssa.201330130>
- [4] Reddy M. V., Rao G. V. S., Chowdari B. V. R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for li ion batteries // Chem. Rev. 2013. V. 113. N 7. P. 5364–5457. <https://doi.org/10.1021/cr3001884>
- [5] Koshtyal Y., Nazarov D., Ezhov I., Mitrofanov I., Kim A., Rymyantsev A., Lyutakov O., Popovich A., Maximov M. Atomic layer deposition of NiO to produce active material for thin-film lithium-ion batteries // Coatings. 2019. V. 9. N 301. P. 16. <https://doi.org/10.3390/coatings9050301>
- [6] Ezhov I., Vishniakov P., Mitrofanov I., Koshtyal Y., Nazarov D., Rymyantsev A., Popovich A., Maximov M. Application of manganese oxide thin-films obtained by ALD for Li-ion batteries anode // Proceedings 12th Int. Conf. on Nanomaterials — Research & Application. 2021. P. 231–236. <https://doi.org/10.37904/nanocon.2020.3715>
- [7] Wen Y. W., Cai J. M., Zhang J., Yang J. Q., Shi L., Cao K., Chen R., Shan B. Edge-selective growth of MCp2 (M = Fe, Co, and Ni) precursors on Pt nanoparticles in atomic layer deposition: A combined theoretical and experimental study // Chem. Mater. 2019. V. 31. N 1. P. 101–111. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03168>
- [8] Zhang F., Sun G. S., Zhao W. S., Wang L., Zeng L., Liu S. B., Liu B., Dong L., Liu X. F., Yan G. G. Atomic layer deposition of BiFeO₃ thin films using beta-diketonates and H₂O // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. N 46. P. 24579–24585. <https://doi.org/10.1021/jp4080652>
- [9] Ray A., Roy A., Saha S., Ghosh M., Chowdhury S. R., Maiyalagan T., Bhattacharya S. K., Das S. Electrochemical energy storage properties of Ni–Mn–Oxide electrodes for advance asymmetric supercapacitor application // Langmuir. 2019. V. 35. N 25. P. 8257–8267. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00955>

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМИДАЗОЛОВ

© М. С. Федосеев, Л. Ф. Державинская, И. А. Борисова, Т. Е. Ощепкова

Институт технической химии —
филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
E-mail: msfedoseev@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 января 2022 г.

После доработки 13 апреля 2022 г.

Принята к публикации 26 апреля 2022 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована кинетика анионной полимеризации эпоксидной смолы ЭД-22 под действием инициаторов имидазолов различного строения. Методом инфракрасной спектроскопии исследована зависимость степени превращения эпоксидной смолы от количества инициатора в реакционной смеси и температуры полимеризации. Установлена концентрация инициатора в реакционной смеси (2–3 мас%) и определен режим полимеризации с постепенным подъемом температуры, при которых формируются терmostойкие полимеры с наибольшими значениями температуры стеклования и стабильными физико-механическими характеристиками в широком диапазоне температур. Показана возможность использования эпоксид-имидазольных реакционных смесей для получения терmostойких композитов.

Ключевые слова: эпоксидные смолы; анионная полимеризация; имидазолы; терmostойкие полимеры и композиты

DOI: 10.31857/S0044461822030045, EDN: DEUBNE

Полимеризация эпоксидных смол может осуществляться с использованием широкого круга отвердителей, таких как ангидриды кислот, амины, полиамиды, полисульфиды, фенолформальдегиды, имидазолы [1, 2]. Имидазолы привлекают внимание из-за их высокой реакционной способности при цепной (ионной) полимеризации эпоксидных смол. Полимеры, полученные по механизму анионной полимеризации с использованием имидазолов, характеризуются повышенной терmostойкостью и устойчивостью к действию кислот и щелочей, что определяется образованием простых терmostабильных эфирных

связей —С—О—С [3, 4]. При достаточно большом количестве публикаций по кинетике полимеризации эпоксидных соединений под действием имидазолов различного строения недостаточно информации по влиянию количества инициатора и режимов полимеризации на конечные свойства полимеров [5, 6]. Например, в работе [7] при изучении анионной полимеризации диглицидилового эфира бисфенола А под действием имидазолов в количестве 2 мас% были получены полимеры с температурой стеклования 160–162°C. В работе [4] представлены полимеры, полученные на основе диглицидилового эфира бисфе-

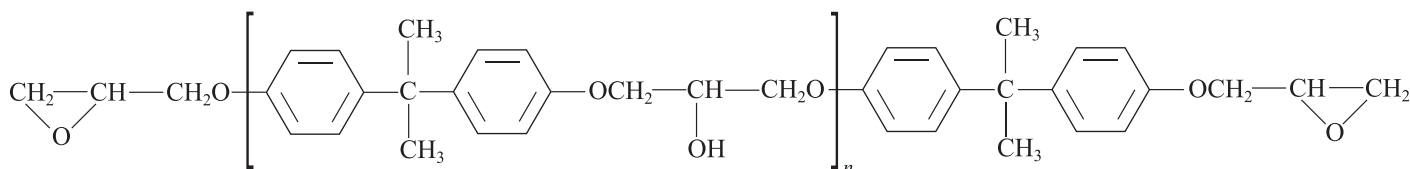
нола F (YDF-170) под действием этих же имидазолов в количестве 10 мас% с более низкими температурами стеклования — от 98 до 134°C. Используемые эфиры похожи по строению и различаются лишь мостиковой группой в бисфеноле. Существенное различие в значениях температуры стеклования, по всей видимости, связано с концентрацией инициатора в реакционной системе.

Цель работы — определение количества имидазольного инициатора в реакции анионной полимеризации эпоксидной смолы для получения полимеров

и композитов с высокой температурой стеклования (теплостойкостью).

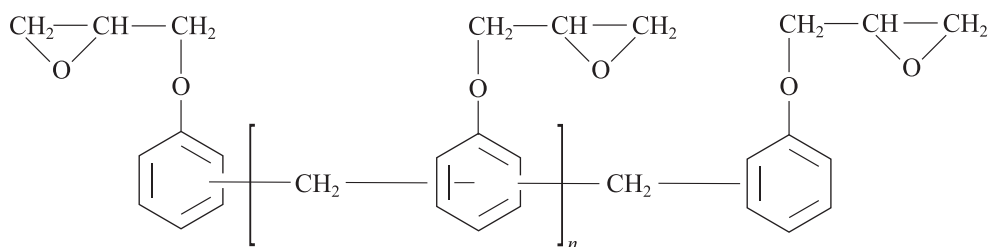
Экспериментальная часть

Использовали эпоксидные смолы различной функциональности: двухфункциональную эпоксидную смолу ЭД-22 — диглицидиловый эфир дифенилолпропана (массовая доля эпоксидных групп 23%, динамическая вязкость при 25°C 9.8 Па·с, АО «Химэкс Лимитед»):



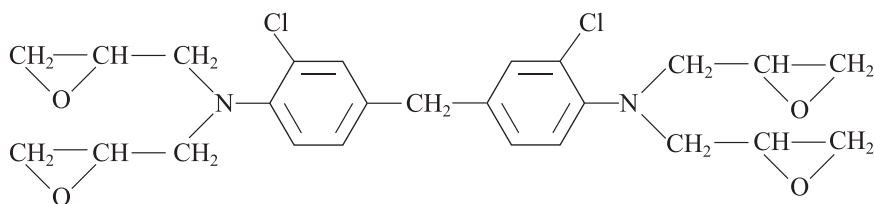
трехфункциональную эпоксидную смолу УП-643 — полиглицидиловый эфир новолачной эпоксидной смолы (содержание эпоксидных групп 23.4%, ди-

намическая вязкость при 50°C 55 Па·с, АО «Химэкс Лимитед»):



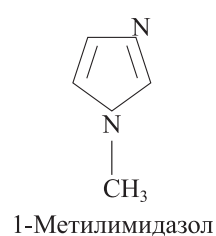
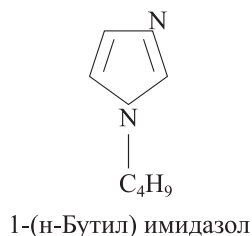
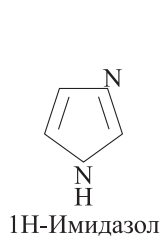
четырефункциональную эпоксидную смолу ЭХД (ТУ 2225-607-11131395-03, содержание эпоксид-

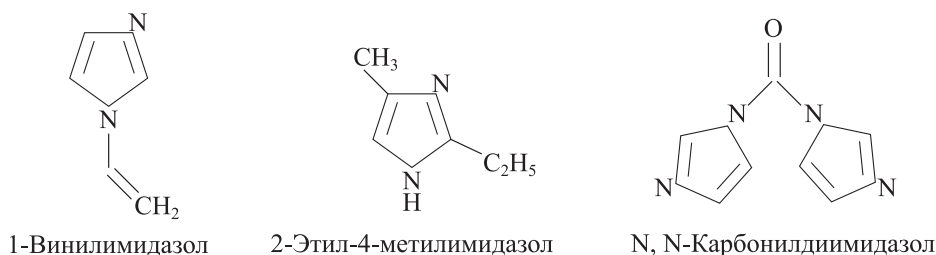
ных групп 28.3%, динамическая вязкость при 50°C 15 Па·с, АО «Химэкс Лимитед»):



В качестве инициаторов анионной полимеризации использовали имидазолы различного строения: 1H-имидазол 99% (Alfa Aesar, кат. номер A10221), 1-(н-бутил)имидазол 99% (Alfa Aesar, кат. номер L07793), 1-метиylimидазол 99% (Alfa Aesar, кат. но-

мер A12575), 1-винилимидазол 99% (Alfa Aesar, кат. номер L16174), 2-этил-4-метиylimидазол 96% (Alfa Aesar, кат. номер A15798), N,N'-карбонилдиимидазол 97% (Alfa Aesar, кат. номер A14688):





Анионную полимеризацию эпоксидной смолы ЭД-22 под действием имидазолов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 822e (METTLER TOLEDO) в динамическом режиме при скорости нагрева 5 град·мин⁻¹ в интервале температур 25–300°C.

Температуру структурного стеклования образцов полимеров определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822e фирмы METTLER TOLLEDO при скорости сканирования 5 град·мин⁻¹ в интервале температур 25–200°C.

ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре VERTEX-80v (Bruker) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ при спектральном разрешении 2 см⁻¹. Обработку спектров проводили с помощью стандартной процедуры программного обеспечения OPUS 6.5. Реакцию полимеризации эпоксидной смолы в присутствии имидазолов контролировали по пику в области деформационных колебаний 916 см⁻¹, характерному для эпоксидной группы.

Реологические свойства эпоксид-имидазольных композиций оценивали по изменению вязкости на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Rheotest Manufactory GmbH) с узлом конус–плита при постоянной скорости сдвига 180 с⁻¹ при температуре 60 ± 0.5°C.

Образцы для физико-механических испытаний изготавливали следующим образом. Реакционные смеси получали смешением смолы с инициаторами при температуре 40°C при вакуумировании в течение 10–15 мин. Композиции заливали в металлические формы щелевого типа и нагревали в термощкафу по заданным режимам. После полимеризации составов формы выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Физико-механические характеристики при растяжении отвержденных полимеров (прочность и относительную критическую деформацию) определяли на разрывной машине Instron 3565 (Instron Corporation) при скорости растяжения 0.28 с⁻¹ при разных температурах согласно методике.* Характеристики композиционного мате-

риала при сжатии определяли на образцах в виде брусьев на универсальной электромеханической машине FS100CT (Testometric Company LTD) с климатической камерой T48150E при скорости испытаний 0.016 с⁻¹ при разных температурах согласно методике.**

Исследование термомеханических свойств полимеров проводили на установке NETZSCH DMA 242C, позволяющей определять динамический модуль упругости E и тангенс угла потерь $\tan E'/E$, который равняется отношению модуля потерь E'' к модулю упругости E . Эти показатели характеризуют вязкоупругие свойства и теплостойкость, которую оценивали по максимуму $\tan E'/E$ при частоте приложения нагрузки 0.5 Гц (значение температуры стеклования). Эксперимент проводили в интервале температур 30–280°C со скоростью нагрева 2 град·мин⁻¹. Нагружение проводили по режиму трехточечного изгиба, перемещение заданной величины прикладывали к среднему сечению образца. Амплитуда изгиба образца составляла 50–60 мкм.

Обсуждение результатов

При изучении анионной полимеризации эпоксидных смол под действием имидазолов наряду с ранее использованными были выбраны имидазолы, замещенные в положении 1 — 1-(*n*-бутил)имидазол, 1-винилимидазол, N,N'-карбонилдиимидазол. Максимальное изменение интенсивности пика деформационных колебаний эпоксидной группы 916 см⁻¹ на ИК-спектрах реакционной смеси смолы ЭД-22 с инициатором 2-этил-4-метиlimидазолом в количестве 3 мас.% при температурах 130–190°C происходит в течение первых 30 мин, в дальнейшем изменения интенсивности незначительны. Некоторое количество эпоксидных групп не вступает в реакцию (табл. 1). При 100°C интенсивность расходования эпоксидных групп заметно ниже, степень конверсии 87.9%. При

* ГОСТ ISO 37–2013. Межгосударственный стандарт. Резина или термопластик. Определение упругопрочностных свойств при растяжении.

** ГОСТ 25.602–80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах.

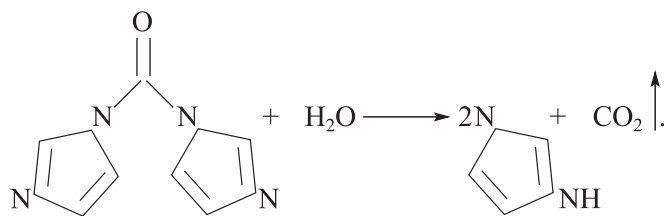
Таблица 1

Интенсивность пика деформационных колебаний эпоксидной группы 916 см^{-1} в реакционной смеси ЭД-22–2-этил-4-метилимидазол (содержание инициатора 3 мас%) при различных температурах

Время, мин	Интенсивность, %, при температура, °С				
	100	130	150	170	190
0	100	100	100	100	100
30	21.6	11.2	10.5	5.9	6.7
60	17.5	7.5	7.4	5.5	5.1
90	13.5	5.4	5.3	5.2	4.7
150	12.1	5.2	5.3	5.3	4.5

большем количестве инициатора — 10 мас% реакция протекает несколько быстрее, но также не приводит к полному расходованию эпоксидных групп (рис. 1). Степень конверсии эпоксидных групп — 96.1%.

На термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии анионной полимеризации смолы ЭД-22 (содержание инициатора 3 мас%) зафиксированы два пика в случае незамещенных в положении 1 имидазолов — 1Н-имидазол, 2-этил-4-метилимидазол (рис. 2, а). Первый пик при более низкой температуре характеризует образование аддуктов с эпоксидной смолой, второй — анионную полимеризацию под действием этих аддуктов, что соответствует механизму анионной полимеризации имидазолами [6, 8]. В присутствии замещенных имидазолов [1-(н-бутил)-имидазол, 1-метилимидазол, 1-винилимидазол] на термограммах фиксируется один пик, соответствующий анионной полимеризации (рис. 2, б). Следует отметить некоторые особенности полимеризации смолы замещенным N,N'-карбонилдиимидазолом. На термограмме по аналогии с незамещенным имидазолом присутствуют два пика. Это связано с тем, что N,N'-карбонилдиимидазол является неустойчивым химическим соединением и легко гидролизуетсся с выделением двух молекул имидазола по следующей схеме [9]:



Если оценивать реакционную активность представленных имидазолов по пику на термограммах (табл. 2), то их можно расположить в следующий ряд: 1Н-имидазол, N,N'-карбонилдиимидазол, 1-метилимидазол, 2-этил-4-метилимидазол, 1-(н-бутил)-

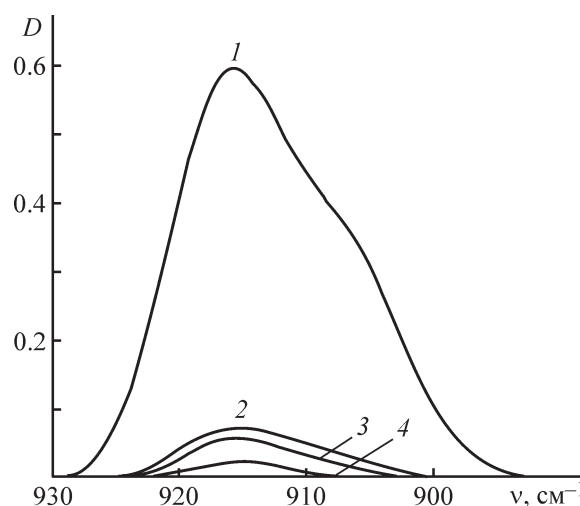


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров поглощения в области колебаний эпоксидной группы реакционной смеси ЭД-22–2-этил-4-метилимидазол (содержание инициатора 10 мас%).

Спектр: исходный (1) и после выдерживания при 130°С 30 (2), 90 (3), 150 мин (4).

имидазол, 1-винилимидазол. Последний является наименее реакционным. 1-Винилимидазол содержит двойную связь, и при его использовании в качестве инициатора кроме анионной полимеризации может протекать радикальная полимеризация самого 1-винилимидазола. В этом случае реакция может идти по механизму взаимопроникающих сеток [10].

Температурная область полимеризации изменяется незначительно при увеличении количества инициатора в 10 раз (от 1 до 10 мас%) (рис. 3). В обоих случаях (2-этил-4-метилимидазол и N,N'-карбонилдиимидазол) максимум тепловыделения сдвигается на 15°, температура начала реакции практически не изменяется.

Таким образом, анионную полимеризацию эпоксидной смолы ЭД-22 под действием имидазолов можно проводить при небольших концентрациях

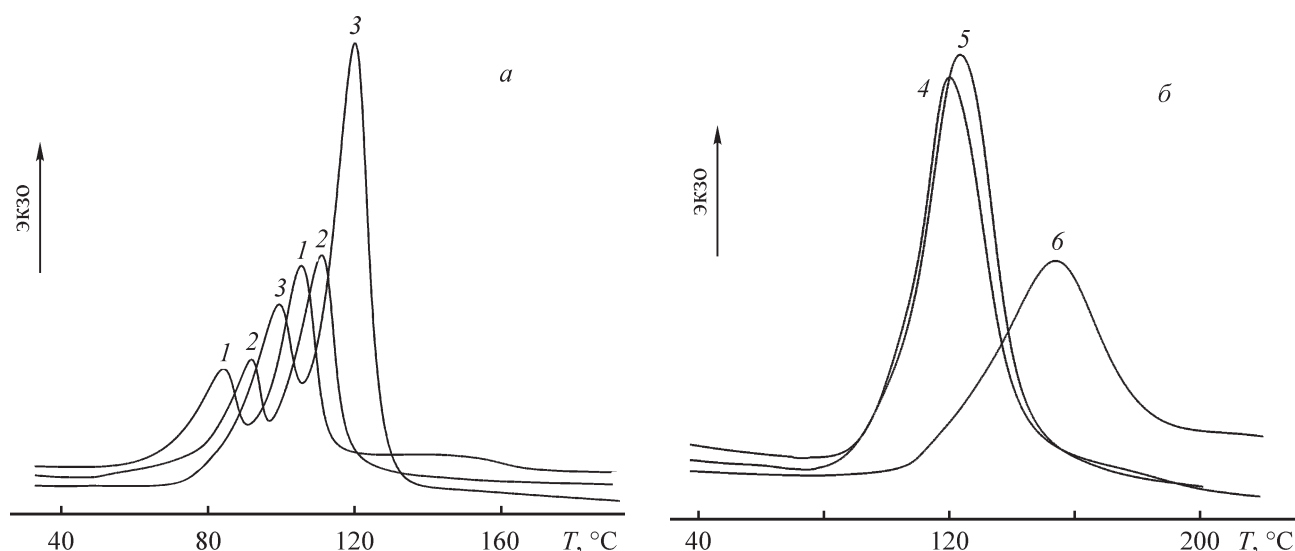


Рис. 2. Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии анионной полимеризации смолы ЭД-22 под действием не замещенных в положении 1 имидазолов (а): 1Н-имидазола (1), 2-этил-4-метилимидазола (3) и N,N'-карбонилдиимидазола (2) — и замещенных (б): 1-метилимидазола (4), 1-(н-бутил)имидазола (5), 1-винилимидазола (6). Содержание инициатора 3 мас%.

последних в реакционной системе (1–3 мас%), а температурно-временные режимы выбирать по максимальной степени завершенности реакции.

Оценка изменения вязкости эпоксид-имидазольных композиций с течением времени позволила оценить возможность их использования в процессах переработки и изготовления полимеров. Ряд имидазолов, соответствующий реологическим кривым, практически совпадает с рядом их реакционной активности, определенной методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Время достижения вязкости ~50 Па·с определяет возможность применения состава в технологическом процессе производства тех или иных изделий и для представленных имида-

золов составляет от 75 до 120 мин при 60°C (рис. 4). Вязкость композиции с менее реакционным инициатором 1-винилимидазолом в течение 5 ч при 60°C практически не изменяется. Проявляя активность при более высоких температурах, 1-винилимидазол может являться латентным инициатором анионной полимеризации эпоксидных смол [11].

Окончательный выбор концентрации инициатора в системе отверждения был сделан по результатам определения температуры стеклования и физико-механических характеристик полимеров, полученных под действием двух имидазолов — 2-этил-4-метилимидазола и N,N'-карбонилдиимидазола (табл. 3). Полимеры на основе реакционных смесей с большим

Таблица 2

Параметры реакции полимеризации эпоксидной смолы ЭД-22 под действием имидазолов в количестве 3 мас%

Инициатор	Температура начала реакции, °C	Максимум тепловыделения, °C	Тепловой эффект Q , Дж·г ⁻¹
1Н-Имидазол	50	87 107	475
1-(н-Бутил)имидазол	80	121	576
1-Метилимидазол	80	118	386
1-Винилимидазол	100	153	468
2-Этил-4-метилимидазол	75	97 120	425
N,N'-Карбонилдиимидазол	50	92 110	466

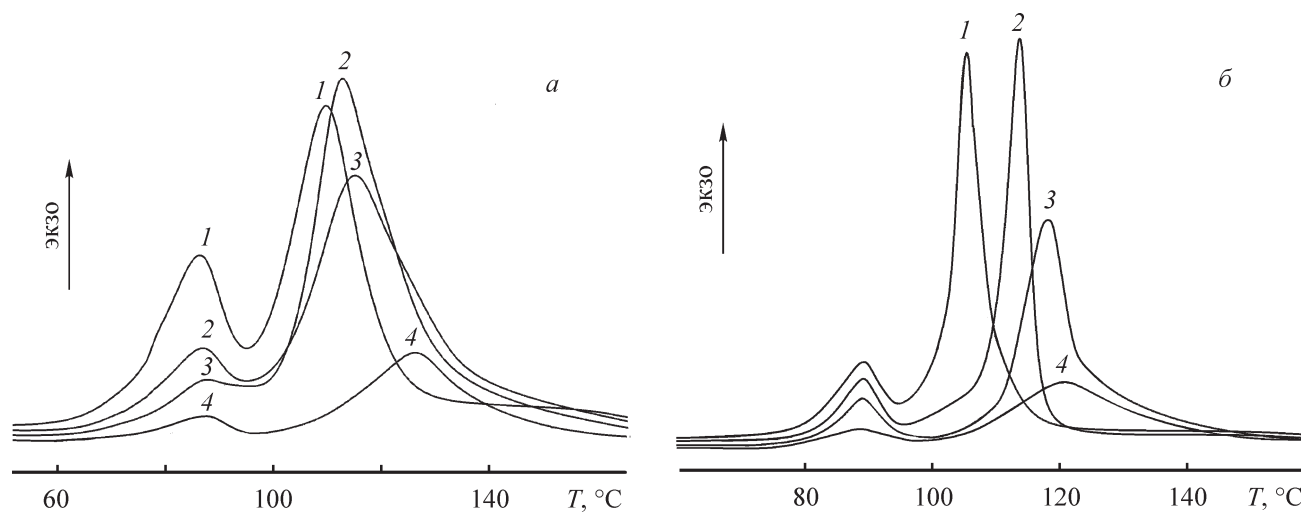


Рис. 3. Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии анионной полимеризации смолы ЭД-22 под действием N,N'-карбонилдиимидазола (а) и 2-этил-4-метиylimидазола (б).

Содержание инициатора (мас%): 1 — 10, 2 — 5, 3 — 3, 4 — 1.

количеством инициатора (15–5 мас%) характеризуются высокими значениями прочности при комнатной температуре, но при этом низкими температурами стеклования, а прочность при температуре 150°C близка к нулю. Уменьшение количества инициатора до 2–3 мас% при полимеризации смолы ЭД-22 приводит к формированию полимеров со значительно более высокой температурой стеклования и соответственно теплостойкостью. При этом их прочность снижает-

ся в 1.5–2 раза, но практически не изменяется при испытаниях при 150°C, что свидетельствует об их термоустойчивости. Полимеры, сформированные с количеством инициатора 1 мас%, имели повышенную хрупкость и не были испытаны. Таким образом, более теплостойкие полимеры на основе эпоксидных смол и имидазолов могут быть получены при минимальной концентрации инициатора 2–3 мас%.

Этот вывод подтверждают результаты испытаний полимеров методом динамического механического анализа, который позволяет оценить поведение материалов при нагрузке в широком интервале температур (рис. 5). Данные показывают преимущество режима полимеризации с постепенным подъемом температуры отверждения (100°C, 1 ч + 130°C, 1 ч + 150°C, 2 ч) перед режимом полимеризации при одной температуре (150°C, 3 ч) для получения материалов с более высоким модулем упругости и температурой стеклования, которая составляет 171 и 159°C соответственно.

Изготовлены полимеры по механизму анионной полимеризации в присутствии инициаторов — имидазолов в количестве 3 мас% с использованием режима постепенного подъема температуры. Полученные материалы имеют высокий модуль упругости при изгибе при 30°C (2670–3250 МПа) и высокие значения механического стеклования (170–192°C). Как и следовало ожидать, характеристики полимеров на основе трех- и четырехфункциональной смол выше, чем полимеров на основе двухфункциональной смолы (табл. 4). В таблице приведены значения модуля упругости, температуры стеклования и температуры T_{1000} , при которой материал сохраняет значения

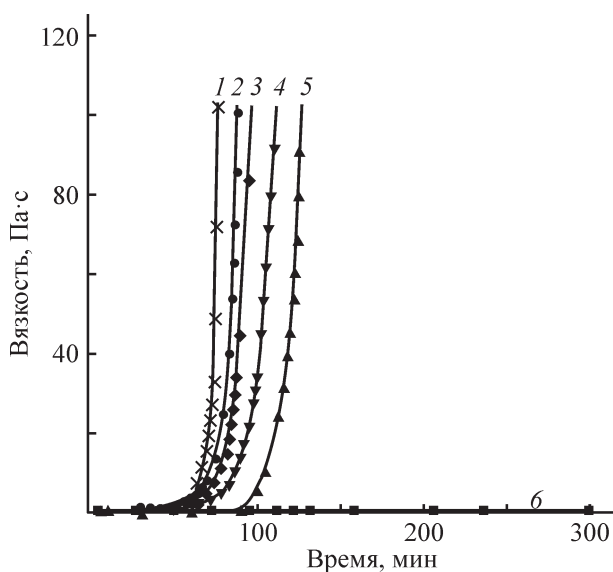


Рис. 4. Нарастание динамической вязкости при 60°C реакционных систем на основе ЭД-22 и инициаторов — имидазолов в количестве 3 мас%.

1 — 1-метиylimидазол, 2 — 1Н-имидазол, 3 — N,N'-карбонилдиимидазол, 4 — 1-(н-бутил)имидазол, 5 — 2-этил-4-метиylimидазол, 6 — 1-винилимидазол.

Таблица 3

Физико-механические свойства и температура стеклования полимеров анионной полимеризации на основе реакционных систем с разным содержанием инициатора

Содержание инициатора, мас%	Свойства при разрыве при температуре испытаний				Температура структурного стеклования, °С
	25°С		150°С		
	прочность, МПа	деформация, %	прочность, МПа	деформация, %	
Инициатор 2-этил-4-метилимидазол					
15	58	10	1	—	95
10	50	9	1	3	98
5	30	4	2	6	115
3	30	4	31	7	165
2	30	9	29	10	172
1	—	—	—	—	170
Инициатор N,N'-карбонилдиимидазол					
15	62	8	1	8	97
10	71	10	2	8	111
5	45	5	6	4	123
3	25	5	27	6	170
2	23	4	28	6	173
1	—	—	—	—	170

Примечание. (—) — полимеры не были испытаны.

модуля упругости, равное 1000 МПа, и может быть использован в качестве конструкционного материала в различных приложениях.

Итогом исследований является изготовление и испытание композиционного материала на основе

стекловолокнистого наполнителя и эпоксид-имидазольного связующего с инициатором 1-метилимидазолом в количестве 3 мас% (табл. 5). Он был получен методом прессования пропитанной связующим ткани МКТ-4.2 с последующей полимеризацией по ступен-

Таблица 4

Термомеханические свойства полимеров анионной полимеризации

Инициатор, 3 мас%	Модуль упругости E , МПа, при 30°С	Температура стеклования, °С (ДМА)	T_{1000} , °С	Тангенс угла механических потерь при $E = 1000$ МПа
Полимеры на основе смолы ЭД-22				
1Н-Имидазол	2850	170	160	0.195
1-(н-Бутил)имидазол	2900	175	161	0.187
1-Метилимидазол	2750	165	154	0.208
1-Винилимидазол	2670	156	140	0.195
2-Этил-4-метилимидазол	2750	176	159	0.240
N,N'-Карбонилдиимидазол	2730	172	162	0.194
Полимеры на основе смолы УП-643				
1-(н-Бутил)имидазол	2920	192	168	0.176
Полимеры на основе смолы ЭХД				
1-(н-Бутил)имидазол	3250	182	162	0.174

Таблица 5
Свойства композиционного материала при сжатии

Температура испытаний, °C	Разрушающее напряжение, МПа	
	эпоксид-имидазольный композит	композит на основе ЭДТ-10
25	125	141
100	108	83
150	65	—
200	36	27

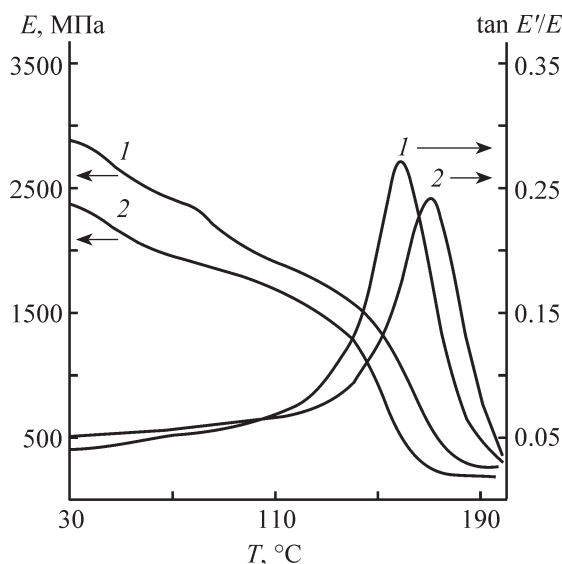


Рис. 5. Зависимость динамического модуля упругости E и тангенса угла механических потерь $\tan E'/E$ от температуры для полимеров, полученных анионной полимеризацией смолы ЭД-22 в присутствии 1Н-имидазола в количестве 3 мас%.

1 — отверждение при 150°C, 3ч; 2 — отверждение с постепенным подъемом температуры (100°C, 1 ч + 130°C, 1 ч + 150°C, 2 ч).

чатовому режиму. По разрушающему напряжению на сжатие композит на основе эпоксид-имидазольного связующего не уступает композиту на основе известного связующего ЭДТ-10, в котором инициатором полимеризации является триэтаноламинтитанат.

Выводы

Полимеры анионной полимеризации на основе эпоксидных смол разной функциональности с высокой теплостойкостью (температура стеклования 170–192°C) и стабильными физико-механическими характеристиками в широком интервале температур (25–150°C) формируются при концентрации инициатора 2–3 мас% по режиму постепенного подъема

температуры. Инициатор 1-винилимидазол при полимеризации проявляет латентные свойства.

Образцы композита на основе опытного эпоксид-имидазольного связующего имеют характеристики, сравнимые с характеристиками образцов на основе штатного связующего ЭДТ-10, а по теплостойкости превосходят его (падение прочности на сжатие при 200°C составляет 69 и 81% соответственно).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ гос. регистрации 122011900165-2) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Федосеев Михаил Степанович, д.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9775-5025>

Державинская Любовь Федоровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2711-1379>

Борисова Ирина Алексеевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0731-3400>

Ощепкова Тамара Евгеньевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3122-0757>

Список литературы

- [1] Brydson's Plastics Materials / Ed. by M. Gilbert. 8th Ed. London: Elsevier Ltd, 2017. P. 773–797.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X>
- [2] Massingill J. L., Jr., Bauer R. S. Epoxy Resins // Applied Polymer Science: 21st Century / Eds C. Craver,

- C. Carraher. Amsterdam: Elsevier Science, 2000. P. 393–424.
- [3] *Ghaemy M., Sadjady S.* Kinetic analysis of curing behavior of diglycidyl ether of bisphenol a with imidazoles using differential scanning calorimetry techniques // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. P. 2634–2641. <https://doi.org/10.1002/app.22716>
- [4] *Ham Y. R., Kim S. H., Shin Y. J., Lee D. H., Yang M., Min J. H., Shin J. S.* A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin // *J. Indust. Engin. Chem.* 2010. V. 16. N 4. P. 556–559. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.03.022>
- [5] *Barton J. M., Hamerton I., Howlin B. J., Jones J. R., Liu Sh.* Studies of cure schedule and final property relationships of a commercial epoxy resin using modified imidazole curing agents // *Polymer.* 1998. V. 39. N 10. 1929–1937. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00372-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00372-8)
- [6] *Jišová V.* Curing mechanism of epoxides by imidazoles // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. N 7. P. 2547–2558. <https://doi.org/10.1002/app.1987.070340718>
- [7] *Федосеев М. С., Державинская Л. Ф.* Синтез и свойства полимерных материалов, полученных анионной полимеризацией эпоксидных олигомеров // *ЖПХ.* 2012. Т. 85. № 11. С. 1847–1852 [*Fedoseev M. S., Derzhavinskaya L. F.* Synthesis and properties of polymeric materials prepared by anionic polymerization of epoxy oligomers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 11. P. 1753–1757. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110201>].
- [8] *Leena K., Soumyamol P. B., Baby M., Suraj S., Rajeev R., Mohan D. S.* Non-isothermal cure and decomposition kinetics of epoxy–imidazole systems // *J. Therm. Analys. Calorim.* 2017. V. 130. N 2. P. 1053–1061. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6410-5>
- [9] *Федосеев М. С., Глушков В. А., Горбунов А. А., Державинская Л. Ф., Ощепкова Т. Е.* Синтез и свойства полимерных материалов, полученных при полимеризации эпоксидных олигомеров с продуктами превращений N,N'-карбонилдиимдазола // *ЖПХ.* 2012. Т. 85. № 3. 485–489 [*Fedoseev M. S., Glushkov V. A., Gorbunov A. A., Derzhavinskaya L. F., Oshchepkova T. E.* Synthesis and properties of polymeric materials prepared by polymerization of epoxy oligomers with N,N'-carbonildiimidazole transformation products // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 3. P. 456–459. <https://doi.org/10.1134/S1070427212030238>].
- [10] *Santanakrishnan S., Hutchinson R. A.* Free-radical polymerization of N-vinylimidazole and quaternized vinylimidazole in aqueous solution // *Macromol. Chem. Phys.* 2013. V. 214. N 10. P. 1140–1146. <https://doi.org/10.1002/macp.201300044>
- [11] *Shi K., Shen Y., Zhang Y. and Wang T.* A modified imidazole as a novel latent curing agent with toughening effect for epoxy // *Eng. Sci.* 2018. V. 5. P. 66–72. <https://doi.org/10.30919/es8d639>

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН/СаF₂-ОКСИФТОРИДНОЕ СТЕКЛО

© О. Ж. Аюрова, Н. М. Кожевникова, В. Н. Корнопольцев, Д. М. Могнонов

Байкальский институт природопользования СО РАН,
670047, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6
E-mail: chem88@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 февраля 2022 г.

После доработки 14 марта 2022 г.

Принята к публикации 5 апреля 2022 г.

Путем модификации политетрафторэтилена оксифторидным стеклом состава 18СаF₂–31SiO₂–19В₂О₃–24ВаО–8TiO₂ получены полимерные композиты. Изучена термическая устойчивость разработанных композитов, определены термомеханические характеристики. Введение в политетрафторэтилен оксифторидного наполнителя способствует устойчивости композита при повышенных температурах и обеспечивает повышение модуля накопления на 50–65% в сравнении с исходным политетрафторэтиленом.

Ключевые слова: политетрафторэтилен; полимерные композиты; оксифторидное стекло; термостабильность; термомеханические свойства

DOI: 10.31857/S0044461822030057, EDN: DEWDAL

Полимерные композиты на основе политетрафторэтилена и оксифторидных стекол могут быть использованы в качестве материалов триботехнического назначения [1, 2]. Роль оксифторидного наполнителя в таких системах сводится к регулированию процесса структурообразования композита, возможности управления физико-механическими характеристиками материала. Структурные изменения в композитах при введении в полимер оксифторидного стекла обуславливают повышение прочности, твердости, термической стабильности полученных композитных материалов [3, 4]. Определение теплофизических характеристик материалов позволит установить допустимые нагрузки при их эксплуатации и соответственно области практического применения.

Цель работы — синтез полимерных композитов состава политетрафторэтилен/СаF₂-оксифторидное стекло и изучение их теплофизических свойств.

Экспериментальная часть

Политетрафторэтилен марки ПН 1704 (ООО ТД «Кирово-Чепецкая химическая компания») использовали в качестве полимерной матрицы.

Оксифторидное стекло состава (мас%) 18СаF₂–31SiO₂–19В₂О₃–24ВаО–8TiO₂ синтезировали путем введения кристаллической фазы СаF₂ при термобработке боросиликатного стекла в температурном интервале стеклования 500–850°C. В качестве исходных компонентов для синтеза оксифторидного стекла применяли В₂О₃, ВаО, TiO₂ (все — ч.д.а., АО «Вектон»), SiO₂ (ч.д.а., ЗАО «Унихим»), СаF₂ (ос.ч. с содержанием основного компонента не менее 99.99%, ЗАО «Унихим»). Достижение равновесия в образцах стекла контролировали рентгенографически на автодифрактометре D8 ADVANCE (Bruker). Оксифторидное стекло измельчали в планетарной

мельнице МПП 1-4 (ООО «Вибротехник») и просеивали через сито 0.25 (ООО «Крафт»).

Полимерные композиты готовили смешением политетрафторэтилена и CaF_2 -оксифторидного стекла в высокоскоростном измельчителе, спроектированном и изготовленном в Малом инновационном предприятии «Мегаресурс» при Байкальском институте природопользования СО РАН ($\omega = 3000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, $\tau = 30 \text{ с}$). Массовая доля оксифторидного наполнителя в композитах составляла 2.5, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30%.

Возможные взаимодействия полимерной матрицы с оксифторидным наполнителем анализировали методом инфракрасной спектроскопии на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker). Для каждого образца проведены в общей сложности 32 сканирования в диапазоне поглощения от 2000 до 400 см^{-1} при разрешении 2.5 см^{-1} .

Термические характеристики исходного политетрафторэтилена и композитов на его основе определяли на синхронном термическом анализаторе STA 449C (Netzsch) в корундовых тиглях при скорости подъема температуры $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в воздушной атмосфере.

Образцы полимерных композитов для термомеханических испытаний получали прессованием под давлением 50 МПа и последующим спеканием образцов при $T = 370 \pm 5^\circ\text{C}$ в печи в воздушной атмосфере по стандартной технологии (скорость нагрева $100 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$, выдержка 0.5 ч на 1 мм толщины образца, охлаждение в закрытой печи, нормализация при комнатной температуре в течение 1 сут).

Термомеханические свойства (модуль накопления E' , модуль потерь E'' , тангенс угла механиче-

ских потерь $\text{tg} \delta$) образцов определяли с помощью динамического механического анализатора DMA 242 C (Netzsch). Система позволяет проводить испытания при температуре от -150 до 650°C в режимах изгиба, сжатия, растяжения, сдвига и пенетрации. Испытания были проведены с помощью держателя образца для пенетрации с диаметром проникающего конца пуансона 3 мм. Измерения проводились в температурном интервале $25\text{--}500^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Обсуждение результатов

В ИК-спектре полимерной матрицы регистрируются полосы поглощения в области $1700\text{--}1600$ и при 1390 см^{-1} , характерные для колебаний концевых групп —CF=CF_2 . Полосы поглощения при 1212 и 1150 см^{-1} относятся к колебаниям $\nu(\text{CF}_2)$, полосы в виде плеча при 1250 см^{-1} — к колебанию $\nu(\text{CC})$, при 640 и 500 см^{-1} — к внеплоскостным колебаниям групп CF_2 (рис. 1). Аналогичные полосы поглощения были зафиксированы при изучении строения политетрафторэтилена [5, 6].

ИК-спектр оксифторидного стекла характеризуется группой полос поглощения в области $1650\text{--}750 \text{ см}^{-1}$, связанных с колебаниями тригональных боратных единиц с различным числом концевых групп. Поглощение при 1540 см^{-1} вызвано колебаниями атомов группы B—O—Si . Полосы поглощения в области $1280\text{--}1240$ и $720\text{--}640 \text{ см}^{-1}$ связаны с колебаниями связей $\nu(\text{B—O—B})$ и $\delta(\text{B—O}\approx\text{B})$ в $[\text{BO}_3]$ -треугольниках

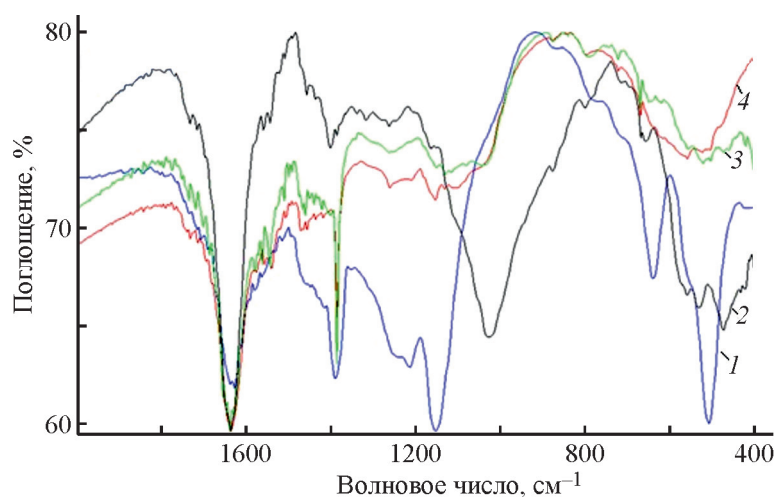


Рис. 1. ИК-спектры.

1 — политетрафторэтилен, 2 — CaF_2 -оксифторидное стекло, 3 — полимерный композит состава политетрафторэтилен/ CaF_2 -оксифторидное стекло 70/30 (мас./мас.), 4 — полимерный композит состава политетрафторэтилен/ CaF_2 -оксифторидное стекло 97.5/2.5 (мас./мас.).

соответственно. В области $1100\text{--}770\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями тетраэдров SiO_4 , $1460\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ — группировок $[\text{BO}_3]$, $750\text{--}400\text{ см}^{-1}$ — $\delta(\text{Si—O—Si})$ и при 540 см^{-1} — связи CaF . Такие же эффекты отмечены при исследованиях боросиликатных систем [7–9].

В ИК-спектре полученного композита присутствуют полосы поглощения в области $1200\text{--}1000$ и $800\text{--}400\text{ см}^{-1}$, относящиеся к спектру неорганического компонента, обусловленные появлением колебаний связей B—O—B в треугольниках $[\text{BO}_3]$ и групп Si—O—Si .

Ранее нами была исследована термическая устойчивость композитов на основе политетрафторэтилена и LiF- , BaF_2 -оксифторидного стекла. Показано стабилизирующее влияние добавок оксифторидного стекла на устойчивость политетрафторэтилена при повышенных температурах [10, 11]. В связи с этим в настоящей работе изучена термоокислительная деструкция полимерного композита на основе политетрафторэтилена и CaF_2 -оксифторидного стекла в динамических условиях. Наименьшая потеря массы при термообработке к началу деструкции наблюдается у композита состава политетрафторэтилен/ CaF_2 -оксифторидное стекло (70/30), наибольшая — у базового полимера. Температуры τ_5 и τ_{10} , при которых происходят соответственно 5 и 10%-ные потери массы образца, составляют для политетрафторэтилена 515 и 524°C , для композитов состава политетрафторэтилен/ CaF_2 -оксифторидное стекло 97.5/2.5 (мас./мас.), политетрафторэтилен/ CaF_2 -оксифторидное стекло 70/30 (мас./мас.) — 520 и 530, 529 и 535°C соответственно (рис. 2, а).

При деструкции композита состава политетрафторэтилен/ CaF_2 -оксифторидное стекло зафиксиро-

вано несколько эндотермических эффектов в интервале температур $300\text{--}1000^\circ\text{C}$ (рис. 2, б). Эндозффект при 330°C обусловлен плавлением полимера. Разложение композита протекает в три стадии при температурах $535\text{--}640^\circ\text{C}$ с интенсивным экзотермическим эффектом с максимумом при 550°C . Второй узкий экзотермический эффект соответствует температуре 590°C , третий экзотермический эффект при 640°C размыт и характеризуется низкой интенсивностью. Потеря массы в интервале $550\text{--}560^\circ\text{C}$ в композите, содержащем 30% CaF_2 -стекла, составляет 46%, при 610°C — 80%, 815°C — 85%, 894°C — 92%. Деструкция композита, в составе которого содержится 2.5% CaF_2 -стекла, протекает в две стадии ($530\text{--}582^\circ\text{C}$) с изменением массы 75%, при 600°C потеря массы составляет 80%, при 895°C — 90%, при 1000°C — 92%. Интенсивность второго экзотермического эффекта (600°C) уменьшается в 2 раза, что подтверждает частичное окисление продуктов разложения композита. В интервале температур $750\text{--}800^\circ\text{C}$ зафиксированы слабые широкие экзотермические эффекты, обусловленные кристаллизацией стекла. Эндотермические эффекты в области $840\text{--}860^\circ\text{C}$ связаны с плавлением CaF_2 -оксифторидного наполнителя. Массопотери полимера в интервале температур $550\text{--}580^\circ\text{C}$ при добавлении 30% CaF_2 -стекла уменьшаются на 29% в сравнении с композитом, содержащим 2.5% наполнителя (рис. 2).

Порядок реакции термоокислительной деструкции равен $1/3$, E_a (энергия активации) реакции разложения композита, содержащего 2.5 мас.% CaF_2 -стекла, составляет $373\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, с содержанием 30 мас.% — $379\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (см. таблицу).

Наибольшие динамические потери наблюдаются в температурных диапазонах как фазовых переходов — твердотельного (дублет при $\sim 26\text{--}40^\circ\text{C}$) и плав-

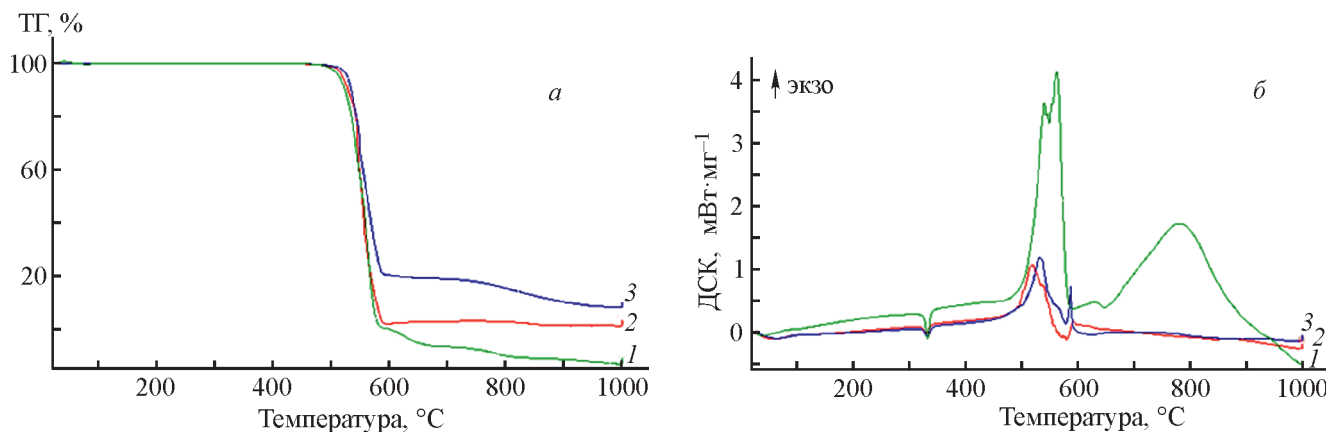


Рис. 2. Кривые термогравиметрии (а) и дифференциально-сканирующей калориметрии (б).

1 — политетрафторэтилен, 2 — полимерный композит состава политетрафторэтилен/ CaF_2 -оксифторидное стекло 97.5/2.5 (мас./мас.), 3 — полимерный композит состава политетрафторэтилен/ CaF_2 -оксифторидное стекло 70/30 (мас./мас.).

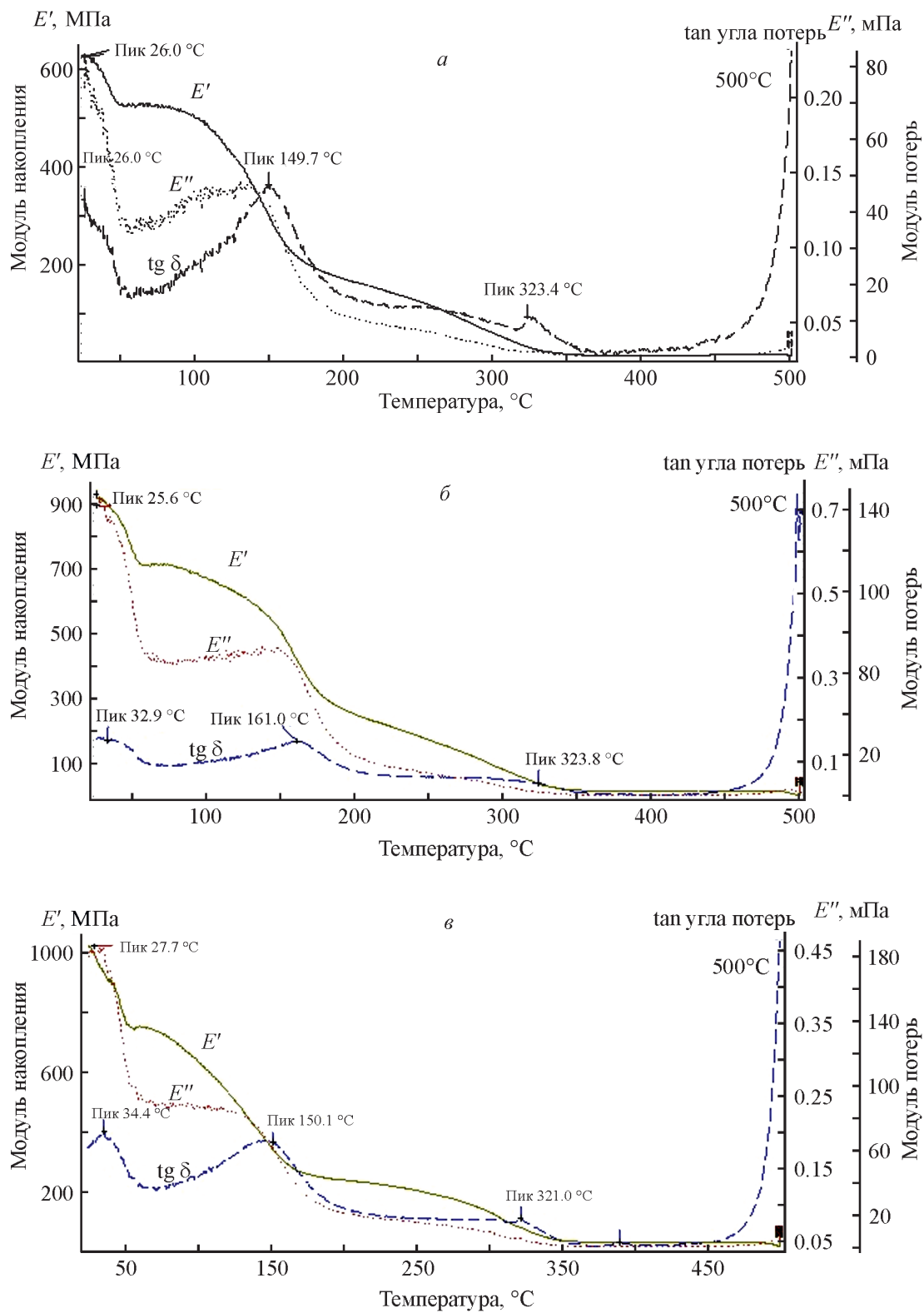


Рис. 3. Термомеханические свойства.

a — политетрафторэтилен, *б* — полимерный композит состава политетрафторэтилен/ CaF_2 -оксифторидное стекло 97.5/2.5 (мас./мас.), *в* — полимерный композит состава политетрафторэтилен/ CaF_2 -оксифторидное стекло 70/30 (мас./мас.).

Константы скорости термоокислительной деструкции полимерного композита состава политетрафторэтилен/СаF₂-оксифторидное стекло

$T, ^\circ\text{C}$	Константа скорости реакции $K, \text{мин}^{-1}, 10^{-3}$	
	политетрафторэтилен/СаF ₂ -оксифторидное стекло 97.5/2.5 (мас./мас.)	политетрафторэтилен/СаF ₂ -оксифторидное стекло 70/30 (мас./мас.)
500	1.36	1.28
530	1.59	1.44
540	1.98	1.85
600	5.76	5.62
650	7.21	7.11

ления ($\sim 321\text{--}323^\circ\text{C}$), так и релаксационных переходов ($\sim 147\text{--}161, 390, 500^\circ\text{C}$) (рис. 3). Дублет в температурном интервале $26\text{--}40^\circ\text{C}$ представлен твердофазными термодинамическими переходами I и II рода, что обусловлено процессами, происходящими в кристаллической области полимера. Фазовый переход I рода при $26\text{--}34^\circ\text{C}$ вызван изменениями параметров элементарной ячейки кристаллита. Твердофазный переход II рода при $\sim 40^\circ\text{C}$ связан с потерей спиральной хиральности длинноцепочечной молекулы кристалла политетрафторэтилена, т. е. с потерей элемента симметрии кристалла [12].

Увеличение содержания оксифторидного стекла, диспергированного в матрице политетрафторэтилена, приводит к значительному росту жесткости (модуля накопления E') всех композитов на $50\text{--}65\%$, что объясняется сильным адгезионным взаимодействием компонентов (рис. 3) [4]. Упрочняющий эффект максимален в области выше температуры релаксационного перехода полимерной матрицы $\sim 26^\circ\text{C}$. Для композита с 30% -ным содержанием наполнителя наблюдается незначительное смещение температуры релаксационного перехода в область высоких температур в температурном интервале $25\text{--}40^\circ\text{C}$, возможно обусловленное ростом степени кристалличности и связанное с переориентацией структурных элементов. Повышенная упругость материала (E') при $26\text{--}34^\circ\text{C}$ сопровождается максимальными потерями механической энергии (E'') за счет ее диссипации в виде тепла.

При $\sim 100^\circ\text{C}$ (начало) наблюдается изменение наклона кривой модуля накопления. Происходит стеклование аморфной фазы материала, выражающееся в появлении пика при 149.7°C (161.0 и 151.1°C) [13]. С увеличением степени кристалличности пик расширяется, становясь асимметричным, и сдвигается в область более высоких температур (рис. 3, б, в). Это свидетельствует о том, что наличие оксифторидного

стекла в композите приводит к значительным ограничениям подвижности сегментов полимерных цепей в аморфной области материала, обуславливающим этот релаксационный процесс* [14, 15].

В аморфной фазе при температуре выше температуры стеклования начинаются интенсивные молекулярные движения, в то время как в кристаллической фазе эти поступательные движения значительно слабее. Существенные изменения свойств кристаллических полимеров наблюдаются в области фазового перехода I рода. При температуре плавления $321\text{--}323^\circ\text{C}$ кристаллическая фаза полимера исчезает, и деформируемость образца резко возрастает (рис. 3, а–в).

При температуре 390°C наблюдается релаксационный процесс (рис. 3, в), вероятно вызванный перестройкой связей макромолекул с поверхностью частиц наполнителя, и при 500°C — релаксационный процесс, связанный с перестройкой химических связей, главным образом межмолекулярных (начало процессов деструкции), что коррелирует с результатами дифференциально-сканирующей калориметрии.

Выводы

Введение оксифторидного стекла в политетрафторэтилен способствует снижению сегментальной подвижности полимерной цепи, что оказывает влияние на изменение термомеханических свойств и термоокислительной стабильности полученных композитов состава политетрафторэтилен/СаF₂-оксифторидное стекло. С увеличением содержания наполнителя жесткость термостабильных композитных материалов повышается на $50\text{--}65\%$, что объясняется сильным адгезионным взаимодействием полимерной матрицы с оксифторидным стеклом.

* Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975. 350 с.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Байкальского института природопользования СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (проекты №0273-2021-0007 и 0273-2021-0008).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

О. Ж. Аюрова провела сбор данных литературы, провела исследования образцов методом ИК-спектроскопии, теплофизических свойств образцов; Н. М. Кожевникова провела сбор данных литературы, синтезировала оксифторидные стекла, изучила кинетику термоокислительной деструкции полимерных композитов; В. Н. Корнопольцев синтезировал полимерные композиты, подготовил образцы для испытаний; Д. М. Могнонов — изучение процессов стеклообразования в оксифторидных системах.

Информация об авторах

Аюрова Оксана Жимбеевна, к.т.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4772-9133>

Кожевникова Нина Михайловна, д.х.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3621-1611>

Корнопольцев Василий Николаевич, к.т.н.,

РИНЦ AuthorID: 177224

Могнонов Дмитрий Маркович, д.х.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3562-6284>

Список литературы

- [1] Sathishkumar T. P., Satheeshkumar S., Naveen J. Glass fiber-reinforced polymer composites — a review // J. Reinf. Plast. Compos. 2014. V. 33. N 13. P. 1258–1275. <https://doi.org/10.1177/0731684414530790>
- [2] Morampudi P., Namala K. K., Gajjala Y. K., Barath M., Prudhvi G. Review on glass fiber reinforced polymer composites // Mater. Today: Proceedings. 2021. V. 43. Part. 1. P. 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.669>
- [3] Игнат'ева Л. Н., Савченко Н. Н., Лалаян В. М., Зверев Г. А., Усольцева Т. И., Устинов А. Ю., Шаулов А. Ю., Берлин А. А., Бузник В. М. Структура композиционного материала на основе оксифторидного стекла и низкоплавкого фторопласта // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 9. С. 1374–1380. <https://doi.org/10.7868/S0044453716090120> [Ignat'eva L. N., Savchenko N. N., Zverev G. A., Usol'tseva T. I., Ustinov A. Y., Lalayan V. M., Shaulov A. Y., Berlin A. A., Buznik V. M. Structure of a composite material based on oxyfluoride glass and low-melting fluoroplast // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. N 9. P. 1828–1834. <https://doi.org/10.1134/S0036024416090120>].
- [4] Лалаян В. М., Стегно Е. В., Грачев А. В., Игнат'ева Л. Н., Гончарук В. К., Шаулов А. Ю., Берлин А. А., Бузник В. М. Композиционные материалы на основе фторполимеров и оксифторидных стекол // ДАН. 2016. Т. 468. № 6. С. 648–651. <https://doi.org/10.7868/S0869565216180158> [Lalayan V. M., Stegno E. V., Grachev A. V., Shaulov A. Y., Berlin A. A., Ignat'eva L. N., Goncharuk V. K., Buznik V. M. Composite materials based on fluoropolymers and oxyfluoride glasses // Doklady Chem. 2016. V. 468. N 2. P. 187–190. <https://doi.org/10.1134/S0012500816060070>].
- [5] Odochian L., Moldoveanu C., Mocan A. M., Carja G. Contributions to the thermal degradation mechanism under nitrogen atmosphere of PTFE by TG-FTIR analysis. Influence of the additive nature // Thermochim. Acta. 2011. V. 526. N 1–2. P. 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.09.019>
- [6] Wang R., Xu G., He Y. Structure and properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) fibers // e-Polymers. 2017. V. 17. N 3. P. 215–220. <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0059>
- [7] Egorysheva A. V., Volodin V. D., Skorikov V. M. Glass formation in the Bi₂O₃–B₂O₃–BaO system // Inorg. Mater. 2008. V. 44. N 11. P. 1261–1265. <https://doi.org/10.1134/S0020168508110228>
- [8] Еремяшев В. Е., Осипов А. А., Осипова Н. Л. Структура боросиликатных стекол при замещении катиона натрия катионами щелочноземельных металлов // Стекло и керамика. 2011. № 7–8. С. 3–6 [Eremyashev V. E., Osipov A. A., Osipova N. L. Borosilicate glass structure with rare-earth-metal cations substituted for sodium cations // Glass and Ceramics. 2011. V. 68. N 7–8. P. 205–208. <https://doi.org/10.1007/s10717-011-9353-5>].
- [9] Eremyashev V. E., Mironov A. B. Effect of Fe on the structure of potassium borosilicate glasses // Inorg. Mater. 2015. V. 51. N 2. P. 177–181. <https://doi.org/10.1134/S0020168515020065>
- [10] Аюрова О. Ж., Кожевникова Н. М., Могнонов Д. М., Дашицыренова М. С., Корнопольцев В. Н., Ильина О. В., Номоев А. В. Состав, структура и свойства композиционного материала на основе политетрафторэтилена и оксифторидной стекло-

- керамики // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 549–553
[Ayurova O. Z., Kozhevnikova N. M., Mogonov D. M., Dashitsyrenova M. S., Kornopol'tsev V. N., Il'ina O. V., Nomoev A. V. Composition, structure, and properties of a composite material based on polytetrafluoroethylene and oxyfluoride glass–ceramic // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 618–622.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218040134>].
- [11] Аюрова О. Ж., Кожеевникова Н. М., Могнонов Д. М., Ильина О. В., Дашицыренова М. С., Корнопольцев В. Н. Термоокислительная деструкция полимерного композитного материала на основе политетрафторэтилена и оксифторидного стекла // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 7. С. 958–962.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820070051>
[Ayurova O. Zh., Kozhevnikova N. M., Mogonov D. M., Il'ina O. V., Dashitsyrenova M. S., Kornopol'tsev V. N. Thermal oxidation degradation of a polymer composite material based on polytetrafluoroethylene and oxyfluoride glass // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 7. P. 998–1002.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220060083>].
- [12] Егоров В. М., Якушев П. Н. Фазовые и релаксационные переходы в политетрафторэтилене // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 9. С. 1824–1828.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2018.09.46405.060>
[Egorov V. M., Yakushev P. N. Phase and relaxation transitions in poly(tetrafluoroethylene) // Phys. Solid State. 2018. V. 60. N 9. C. 1874–1878.
<https://doi.org/10.1134/S1063783418090093>].
- [13] Blumm J., Lindemann A., Meyer M., Strasser C. Characterization of PTFE using advanced thermal analysis techniques // Int. J. Thermophys. 2010. V. 31. P. 1919–1927.
<https://doi.org/10.1007/s10765-008-0512-z>
- [14] Эйсмонт Н. Г., Суриков Вал. И., Суриков Вад. И., Лях О. В. Роль молекулярной подвижности в формировании физико-механических свойств модифицированного политетрафторэтилена // Омск. науч. вестн. 2013. № 2 (120). С. 15–18.
- [15] Ревина И. В. Вязкоупругие свойства модифицированного политетрафторэтилена // Вестн. ВСГУТУ. 2014. № 3 (48). С. 22–27.
-

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТАННИНОВ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

© Н. М. Микова¹, И. П. Иванов¹, А. М. Жижаев¹, С. И. Цыганова¹, Б. Н. Кузнецов^{1,2}

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50/24

² Сибирский федеральный университет,
60041, г. Красноярск, Свободный пр., д. 79
E-mail: nm@icct.ru

Поступила в Редакцию 11 февраля 2022 г.
После доработки 14 марта 2022 г.
Принята к публикации 4 апреля 2022 г.

Путем карбонизации органических гелей, синтезированных золь-гель конденсацией таннинов коры лиственницы и гидролизного лигнина с формальдегидом и фурфуроловым спиртом, получены пористые углеродные таннин-лигнин/формальдегидные и таннин-лигнин/фурфуроловые гели. Определено влияние добавок лигнина на формирование пористой структуры, кажущуюся плотность, адсорбционные и электрохимические свойства углеродных гелей. Методом Брунауэра–Эммета–Теллера установлено, что углеродные гели являются микропористыми материалами с развитой удельной поверхностью. Введение лигнина в состав исходного органического таннин-формальдегидного геля способствует возрастанию удельной поверхности углеродного геля от 237 до 407 м²·г⁻¹, уменьшению кажущейся плотности с 0.61 до 0.37 г·см⁻³ и снижению доли микропор в общем объеме пор от 88 до 85.6%. Удельная поверхность углеродных таннин-лигнин/фурфуроловых гелей несколько выше, чем таннин-лигнин/формальдегидных, и достигает 512 м²·г⁻¹ в образце с 20%-ным содержанием лигнина. Значения плотности таннин-лигнин/фурфуроловых гелей возрастают с 0.17 до 0.32 г·см⁻³ с ростом содержания в них лигнина от 10 до 30 мас%. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что структура углеродных гелей представляет собой трехмерную сеть взаимно связанных сфероподобных частиц, размер которых варьируется от 20 до 100 нм. Установлено, что таннин-формальдегидные и таннин-фурфуроловые углеродные гели с 10%-ным содержанием лигнина способны сорбировать метиленовый синий в количествах 35.6 и 55.2 мг·г⁻¹ соответственно. Таннин-лигнин/фурфуроловый гель, содержащий 10 мас% лигнина, наиболее эффективен в сорбции бензола (513 мг·г⁻¹). Электрохимические испытания показали, что таннин-лигнин/формальдегидный углеродный гель с 30%-ным содержанием лигнина обладает наиболее высокой способностью накапливать электрический заряд.

Ключевые слова: углеродные гели; таннины лиственницы; гидролизный лигнин; фурфуроловый спирт; формальдегид; строение; адсорбция

DOI: 10.31857/S0044461822030069, EDN: DEZTGT

Разработка методов синтеза пористых углеродных аэрогелей является активно развивающейся областью исследований [1]. Интерес к синтезу углеродных аэрогелей определяется возможностью регулирования в широких пределах их пористой структуры и морфологии путем вариации условий получения их

органических предшественников. Благодаря разнообразию физико-химических свойств углеродные гели могут использоваться во многих областях, например, в качестве теплоизоляторов, электродных материалов для конденсаторов, а также как сорбенты и носители катализаторов [2, 3]. Традиционно углерод-

ные аэрогели получают карбонизацией органических гелей, синтезированных золь-гель поликонденсацией резорцина или фенола, с альдегидами [4, 5].

Поиск доступных фенольных соединений природного происхождения для синтеза органических и углеродных гелей является актуальной задачей для исследователей. Лигнин и таннины — это возобновляемые фенольные биополимеры, которые могут быть использованы в качестве замены токсичных фенольных мономеров (резорцина, фенола) в производстве смол, резин, пен, а также органических и углеродных гелей [6–8].

В литературе имеются сведения о возможности приготовления органических аэрогелей с использованием лигнина либо в качестве компонента при золь-гель синтезе органических аэрогелей или пен [8], либо как наполнителя [9]. Свойства конечного продукта во многом определяются природой лигнина и способом его выделения [10]. В известных немногочисленных исследованиях по синтезу лигнинсодержащих органических аэрогелей обычно в качестве замещающего компонента синтетических (фенол, крезол) или природных фенольных соединений (таннины) используют щелочные лигнины [11, 12] или частично деполимеризованные лигнины, выделенные из растительного сырья [7, 13, 14].

Нами показана возможность использования гидролизного лигнина и конденсированных таннинов коры лиственницы для синтеза органических материалов аэрогельного типа [15]. Установлено, что мелкодисперсный гидролизный лигнин, взятый в определенном массовом соотношении с таннинами (5–30 мас%), может участвовать в реакциях конденсации с формальдегидом или фурфуролиловым спиртом с образованием смешанных таннин-лигнин/формальдегидных и таннин-лигнин/фурфуролиловых органических гелей.

Материалы аэрогельного типа на основе натуральных биополимеров представляют значительный интерес для синтеза углеродных материалов (волокон, пен, трубок и др.) и различных композитов. Получаемые карбонизацией технических лигнинов углеродные сорбенты могут стать недорогой альтернативой пористым углеродным материалам, получаемым из ископаемых углей [16, 17].

Органические аэрогели, содержащие в своем составе лигнин, можно преобразовать в углеродную форму (аэрогели, пены) путем карбонизации в инертной атмосфере [4]. Уникальные свойства и возможность получения из доступного возобновляемого сырья, такого как лигнин и таннины, открывает широкие перспективы применения углеродных аэро-

гелей во многих областях [3, 18, 19]. Кроме того, использование гидролизного лигнина и таннинов для синтеза органических и углеродных гелей позволяет решить проблему утилизации отходов гидролизного производства и древесной коры.

Цель работы — изучение строения и физико-химических свойств углеродных гелей, полученных путем карбонизации их органических предшественников, синтезированных из таннинов лиственницы и гидролизного лигнина путем конденсации с формальдегидом и фурфуролиловым спиртом.

Экспериментальная часть

Углеродные ксерогели были получены путем карбонизации органических гелей, синтезированных на основе таннинов лиственницы и гидролизного лигнина, взятого по массе от 5 до 30% по отношению к таннинам, с использованием формальдегида (Ф) и фурфуролилового спирта (ФС) в качестве сшивающих агентов по методике [15]. В синтезе органических гелей использовали 98%-ный фурфуролиловый спирт (х.ч., Central Romana Corp.) и 37%-ный раствор формальдегида (ч.д.а., ОАО «Метафракс»). В работе использовали таннины (Т), извлеченные этанолом из предварительно обессмоленной коры лиственницы, следующего состава (мас%): С — 53.5, Н — 5.6, зола — 0.3. Технический гидролизный лигнин (ООО «Кировский Биохимический Завод») измельчали и отбирали для исследований фракцию частиц лигнина (Л) размером 0.06–0.1 мм с усредненным составом: С — 59.2, Н — 5.5, N — 0.4; зольность — 2.5 (мас%). Массовое соотношение суммы исходных ароматических компонентов (таннинов и лигнина) и сшивающего агента в реакционной смеси было постоянным и составляло 1:1.5.

Карбонизацию органических гелей осуществляли в продуваемой аргоном трубчатой электрической печи СНОТ (ООО Мастерские «РБТ»). Температура карбонизации составляла 900°C, изотермическая выдержка — 1 ч. Скорость нагрева печи — 5 град·мин^{–1}, скорость потока аргона — 500 мл·ч^{–1}. В результате карбонизации органических гелей были получены таннин-лигнин/формальдегидные (ТЛ/Ф) и таннин-лигнин/фурфуролиловые (ТЛ/ФС) углеродные гели, которые обозначали как ТЛ-х/У, где х — количество лигнина (0–30 мас%), У — используемый сшивающий агент: формальдегид (Ф) или фурфуролиловый спирт (ФС).

Выходы карбонизованных гелей, полученных в результате трансформации органических ксерогелей в углеродные (мас%), определяли исходя из отноше-

ния массы углеродного геля ($m_{\text{уг}}$) к массе соответствующего органического ксерогеля ($m_{\text{ог}}$) по формуле $m_{\text{уг}}/m_{\text{ог}} \cdot 100\%$.

Элементный состав исследуемых углеродных образцов определяли с помощью CHN-анализатора Vario EL Cube (Elementar). Кажущуюся (насыпную) плотность гелей ρ ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$) рассчитывали по трем параллельным измерениям исходя из отношения веса образца к занимаемому им объему. Ошибка измерения составляла 1–3%.

Текстурные характеристики образцов определяли из изотерм адсорбции и десорбции азота, полученных при -196°C в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.005\text{--}0.995$ с использованием адсорбционного автоматического анализатора ASAP 2020 (Micromeritics). Перед измерением образцы предварительно дегазировали при температуре 250°C в вакууме в течение 12 ч. Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие параметры: удельную площадь поверхности, определенную методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{БЭТ}}$) исходя из адсорбционной ветви изотермы, и суммарный объем пор ($V_{\text{пор}}$), рассчитанный по объему сорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 \geq 0.995$.

Распределение мезопор по размерам определяли методом Баррета–Джойнера–Халенды (BJH) с использованием программного обеспечения, поставляемого с адсорбционным аппаратом ASAP 2020. Расчет объема микропор произведен с помощью t-метода теории функционала плотности (DFT-метод).

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в обратно-отраженных электронах на приборе TM-4000 (Hitachi) и во вторичных электронах на приборе S5500 (Hitachi). Для снятия заряда на непроводящей поверхности подготовленные образцы предварительно подвергались напылению платиной (толщина напыления 10 нм) с использованием магнетрона K575X (Emitech).

Изучение сорбционной способности образцов по отношению к красителю метиленовому синему проводили в водных растворах. Адсорбционную емкость q определяли по формуле

$$q = (c_0 - c_1)V/W, \quad (1)$$

где c_0 — начальная концентрация красителя ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$), c_1 — равновесная концентрация метиленового синего в объеме раствора ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$), V — объем раствора (мл), W — масса адсорбента (г).

Количество сорбированного вещества ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) рассчитывали по разнице концентраций красителя в рас-

творе до и после сорбции с использованием фотометра КФК-3-01 (АО «Загорский оптико-механический завод») при длине волны 664 нм. Относительные стандартные отклонения измерений составляют $\pm 0.3\%$.

Сорбционную способность высушенных до постоянного веса углеродных ксерогелей по отношению к парам бензола изучали в статических условиях равновесного заполнения пор. Сорбцию бензола проводили при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), количество сорбированного за 24 ч вещества рассчитывали по разнице масс углеродного образца до и после сорбции.

Вольт-амперные характеристики углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелей регистрировали на потенциостате Р 30 SM (Elins). Для проведения вольт-амперных измерений образец в виде порошка помещали во фторопластовую кювету цилиндрической формы диаметром 30 мм, толщиной 10 мм. В качестве электродного контакта использовали медную шайбу диаметром 12 мм, толщиной 1 мм. Мембраной служила фильтровальная бумага (Filtrak 389, желтая лента), на которую насыпали исследуемый образец. Кювету с образцом помещали в электролит (1 М КОН) и выдерживали 1 ч для пропитки мембраны и образца. Измерения проводили в стандартной трех-электродной ячейке, в которой в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, а вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) углеродных ТЛ/Ф образцов получали при скорости развертки $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Содержание углерода в формальдегидных углеродных гелях изменяется в интервале 93.76–95.65 мас%, а в фурфуроловых углеродных гелях — 92.2–94.48 мас% (табл. 1). Содержание водорода выше в углеродных таннин-лигнин/фурфуроловых (ТЛ/ФС) гелях (1.60–2.02 мас%) по сравнению с углеродными таннин-лигнин/формальдегидными (ТЛ/Ф) гелями (0.67–1.61 мас%).

Выход в результате карбонизации углеродных таннин-формальдегидных и таннин-фурфуроловых гелей, не содержащих в своем составе лигнин, выше, чем в случае углеродных гелей с лигнином (51.34 и 53.0 мас% соответственно).

Значение насыпной (кажущейся) плотности ТЛ/Ф гелей существенно больше, чем ТЛ/ФС гелей (рис. 1). Следует отметить, что органические таннин-лигнин/формальдегидные гели также отличались более высо-

Таблица 1

Характеристика элементного состава и выхода углеродных таннин-лигнин/формальдегидных и таннин-лигнин/фурфуроловых гелей с различным содержанием лигнина

Содержание лигнина в образце, мас%	Содержание углерода, мас%	Содержание водорода, мас%	Содержание кислорода, мас%	Выход, мас%
Таннин-лигнин/формальдегидные углеродные гели				
0	95.39	1.61	3.00	51.34
10	93.76	1.44	4.80	46.88
20	94.72	0.80	4.38	46.09
30	95.65	0.67	3.68	50.56
Таннин-лигнин/фурфуроловые углеродные гели				
0	92.20	2.02	5.78	53.00
10	94.05	1.60	4.35	46.14
20	94.17	1.63	4.20	47.80
30	94.48	1.74	3.78	46.14

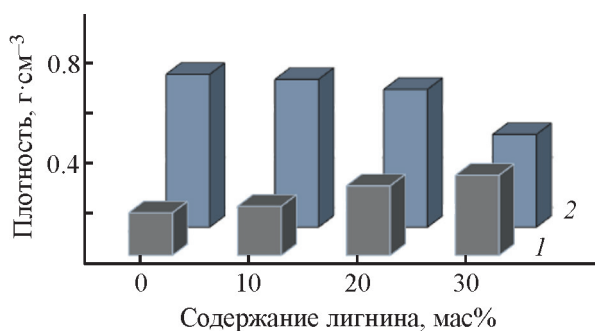


Рис. 1. Плотность углеродных таннин-лигнин/фурфуроловых (1) и таннин-лигнин/формальдегидных (2) гелей с различным содержанием лигнина.

кими значениями насыпной плотности от таннин-лигнин/фурфуроловых органических гелей [15].

Значения плотности углеродных таннин-лигнин/фурфуроловых гелей, которые являются жесткими и прочными, повышаются с 0.17 до 0.32 г·см⁻³ с ро-

стом содержания лигнина от 10 до 30 мас% (рис. 1). Возрастание плотности лигнин-резорцинол/формальдегидных гелей по мере увеличения содержания лигнина в смеси отмечалось в работе [13]. В случае углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелей наблюдается обратная тенденция: плотность образцов уменьшается с 0.61 до 0.37 г·см⁻³ по мере возрастания содержания лигнина (рис. 1).

Формы изотерм адсорбции-десорбции азота на углеродных таннин-лигнин/формальдегидных и таннин-лигнин/фурфуроловых гелях соответствуют I типу (рис. 2), характерному для микропористых материалов [8, 20]. Развитие микропористости в углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелях происходит по мере возрастания содержания лигнина в образцах с 10 до 30 мас% (рис. 2, а; табл. 2). Углеродным таннин-лигнин/фурфуроловым гелям соответствует хорошо развитая микропористая структура при содержании лигнина не более 20 мас% (рис. 2, б). Об

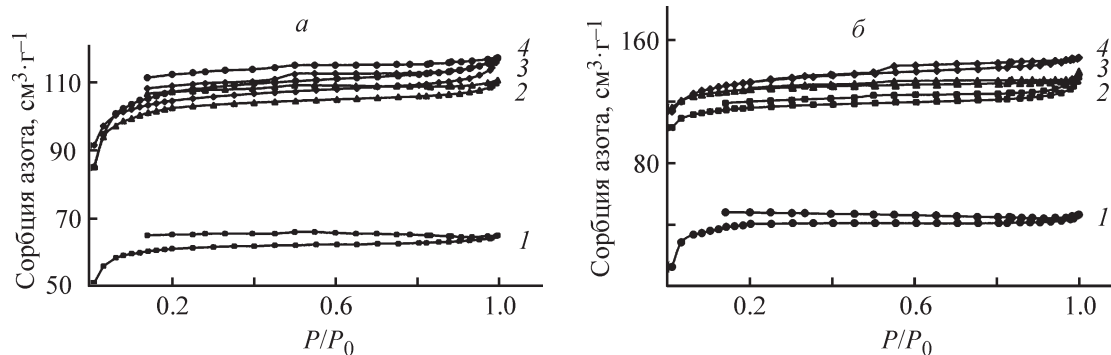


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота на углеродных гелях с различным содержанием лигнина. а — таннин-лигнин/формальдегидный гель (мас%): 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30; б — таннин-лигнин/фурфуроловый гель (мас%): 1 — 20, 2 — 0, 3 — 10, 4 — 30.

этом свидетельствует форма изотерм адсорбции–десорбции азота (рис. 2, б, кривые 1–3). Открытая более широкая петля гистерезиса на изотерме образца с содержанием лигнина 30 мас% (рис. 2, б, кривая 4) свидетельствует о наличии мезо- и макропор [14, 20].

Все полученные углеродные гели имеют высокую удельную поверхность и развитую систему микропор. Среди формальдегидных углеродных гелей (табл. 2) менее развитой удельной поверхностью отличается образец, не содержащий в своем составе лигнина ($236 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). В общем пористом объеме этого образца вклад объема микропор составляет 88.0%, их средний размер — 1.70 нм. Доля объема микропор в углеродных ТЛ/Ф гелях снижается с 88.0 до 85.6% с увеличением в них содержания лигнина от 10 до 30 мас%.

Средние значения диаметров мезопор $D_{\text{мезо}}$ в таннин-формальдегидных гелях увеличиваются с ростом содержания лигнина от 6.5 (лигнин отсутствует) до 6.96–9.77 нм. Это соответствует имеющимся в литературе сведениям о том, что введение молекул лигнина, более крупных по размеру, чем молекулы таннинов, приводит к увеличению размера пор в таннин-формальдегидных гелях [12, 14].

Удельная поверхность углеродных фурфуроловых гелей несколько выше, чем формальдегидных гелей (табл. 2). Наиболее высокой удельной поверхностью среди ТЛ/ФС гелей (около $400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) характеризуются образцы с высоким содержанием лигнина. В случае углеродных фурфуроловых гелей удельная поверхность изменяется незначительно при введении лигнина в количествах 10–20 мас%. Однако при содержании лигнина 30 мас% фурфуроловый гель

характеризуется более низким значением удельной поверхности ($152 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) по сравнению с формальдегидным гелем ($407 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) аналогичного состава, что, вероятно, связано с различием пористой структуры органических гелей-предшественников [15].

Углеродный таннин-фурфуроловый гель, не содержащий лигнина, имеет характерное для аэрогелевых материалов строение (рис. 3, а). Однородные сферические частицы размером около 50 нм, сшитые в полимерные цепочки, образуют трехмерную структуру, похожую на «жемчужную нить», что является типичным для лигнин-резорцин/формальдегидных [13] или резорцинол-таннин/формальдегидных [5, 8] аэрогелей. Микроструктура взаимосвязанных наночастиц образует поры в основном размером до 50 нм.

В присутствии лигнина в количестве 10–20 мас% сохраняется структура образцов, представляющая собой трехмерную сеть связанных между собой наноразмерных первичных частиц. Однако наблюдается искажение формы частиц вследствие их слияния, что приводит к снижению однородности образующих матрицу частиц. Между агрегатами нерегулярных по форме частиц появляются более крупные поры и открытые полости (рис. 3, б, верх). Их образование обусловлено присутствием в матрице более крупных, чем таннины, молекул лигнина, размер которых достигает 100 нм и более.

По мере увеличения содержания лигнина до 30 мас% появляются частицы второго типа, более крупные, гладкие и неоднородные по форме (рис. 3, в). Расположенные на внешней поверхности

Таблица 2

Характеристика пористой структуры углеродных таннин-лигнин/формальдегидных и таннин-лигнин/фурфуроловых гелей с различным содержанием лигнина

Содержание лигнина в образце, мас%	Удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор $V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Поверхность микропор $S_{\text{микро}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем микропор $V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний размер микропор, D , нм	Доля микропор, %	Размер мезопор $D_{\text{мезо}}$, нм
Таннин-лигнин/формальдегидные углеродные гели							
0	236	0.100	222	0.088	1.70	88.0	6.50
10	372	0.171	353	0.150	1.83	87.7	6.96
20	396	0.176	378	0.151	1.78	85.8	9.77
30	407	0.180	387	0.154	1.76	85.6	7.53
Таннин-лигнин/фурфуроловые углеродные гели							
0	510	0.228	428	0.168	1.79	73.68	4.3
10	456	0.205	381	0.147	1.80	71.70	7.9
20	512	0.207	443	0.167	1.62	80.68	3.8
30	152	0.070	31.1	0.011	1.85	15.71	5.0

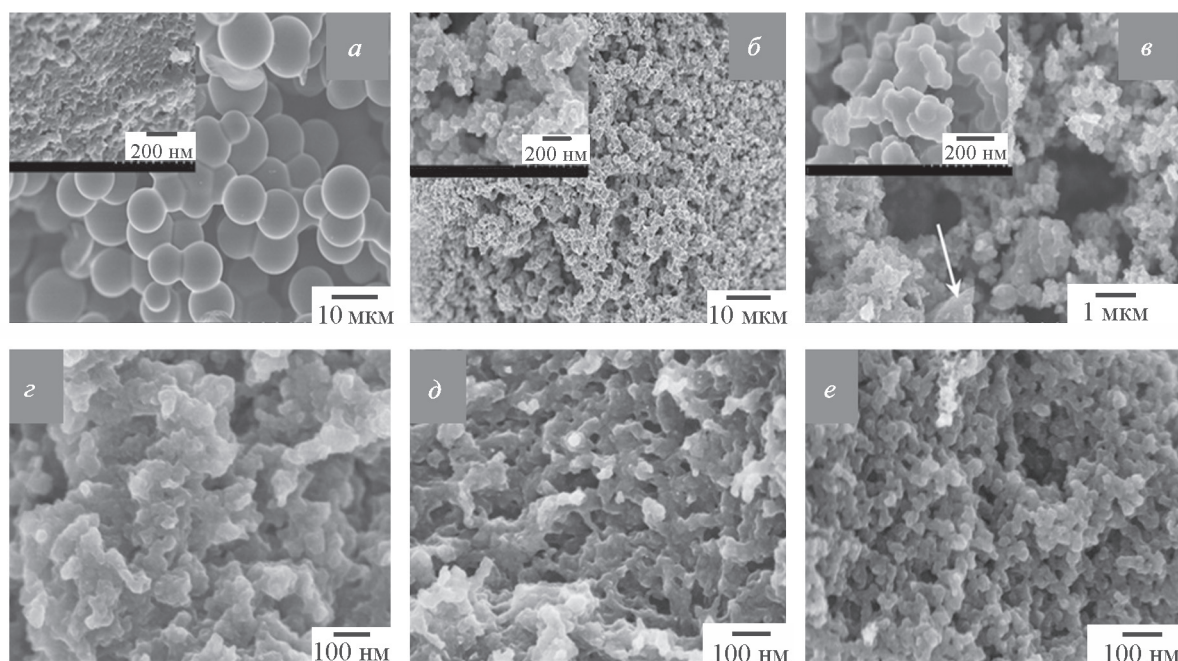


Рис. 3. Микрофотографии углеродных таннин-лигнин/фурфуроловых гелей с различным содержанием лигнина (мас%): *a* — 0, *б* — 10, *в* — 30 (частица лигнина показана стрелкой), а также углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелей с различным содержанием лигнина (мас%): *г* — 10, *д* — 20, *е* — 30.

гранул, они, вероятно, являются карбонизованными частицами гидролизного лигнина, присутствующего еще на стадии образования органического геля в виде локализованной фазы [15]. Частицы гидролизного лигнина частично плавятся при карбонизации и вследствие увеличения их подвижности и происходящей реорганизации структуры могут перемещаться к поверхности [21]. Поскольку эти частицы гладкие и плотные (рис. 3, *в*), снижение удельной поверхности в образце ТЛ-30/ФС может происходить как из-за снижения пористости, так и вследствие формирования макропор и крупных лабиринтных пор микрометрового размера.

Для углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелей также характерна трехмерная разветвленная структура, образованная агрегатами сфероидальных частиц (рис. 3). СЭМ-изображения микроструктур формальдегидных гелей с различным содержанием лигнина отражают переход от сильносшитой углеродной матрицы образца ТЛ-10/Ф (рис. 3, *а*) с преимущественным размером пор 15–30 нм к гомогенной зернистой структуре образца ТЛ-30/Ф из отчетливо различных частиц близкого размера и порами около 30–50 нм (рис. 3, *в*).

Известно, что величина сорбции метиленового синего коррелирует с наличием мезопор в пористых материалах [22]. Поскольку изучаемые углеродные гели имеют преимущественно микропористую струк-

туру (табл. 2), их способность сорбировать крупные молекулы красителя не очень велика, несмотря на их высокую удельную поверхность (табл. 3). Тем не менее их сорбционная активность по отношению к метиленовому синему (до $55.2 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$) выше, чем некоторых активных углей (около $15 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$) [23]. Максимальная сорбция метиленового синего наблюдается на формальдегидных и фурфуроловых углеродных гелях, содержащих 10 мас% лигнина (35.6 и $55.2 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно).

Углеродный фурфуроловый гель, содержащий 10% лигнина, имеет наиболее высокую сорбционную способность по отношению к бензолу ($513 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$). Повышенная сорбционная активность образца ТЛ-10/ФС по сравнению с образцом ТЛ-10/Ф обусловлена наличием в нем большого количества широких микропор и мелких мезопор (рис. 4, кривая 1). Способность углеродного геля ТЛ-10/ФС сорбировать бензол находится на уровне наиболее эффективных углеродных сорбентов [24].

Сетчатая структура углеродных гелей, сформированная взаимосвязанными углеродными наночастицами, способствует перемещению заряда между соседними частицами. Благодаря этому свойству они, подобно другим пористым углеродным материалам, могут накапливать и высвобождать электрическую энергию, действуя в качестве электрохимических конденсаторов [25]. Электрохимическое поведение

Таблица 3

Сорбционные характеристики углеродных таннин-лигнин/формальдегидных и таннин-лигнин/фурфуролиловых гелей с различным содержанием лигнина

Содержание лигнина, мас%, в образце	Сорбция метиленового синего, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	Сорбция бензола, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$
Таннин-лигнин/формальдегидные углеродные гели		
0	21.8	86
10	35.6	110
20	14.8	121
30	30.0	156
Таннин-лигнин/фурфуролиловые углеродные гели		
0	27.8	155
10	55.2	513
20	18.4	156
30	15.4	106

пористых углеродных гелей было изучено с использованием метода циклической вольтамперометрии. Результаты испытания углеродных таннин-лигнин/формальдегидных образцов показали, что они способны аккумулировать электрический заряд (рис. 5).

Циклические вольт-амперные кривые образцов ТЛ-0/Ф, ТЛ-10/Ф и ТЛ-20/Ф имеют форму, близкую к симметричной, типичную для двойнослойных суперконденсаторов. Однако в случае образца ТЛ-30/Ф наблюдается искажение формы кривой ЦВА с одновременным ростом аккумулирования электрического заряда (электроемкости) в интервале потенциалов $-600 \div 600$ мВ.

Известно, что высокая удельная поверхность электрода способствует увеличению электроемкости электрода [26]. В изученной серии углеродных формальдегидных гелей на основе таннина и лигнина образец ТЛ-30/Ф имеет более высокое значение

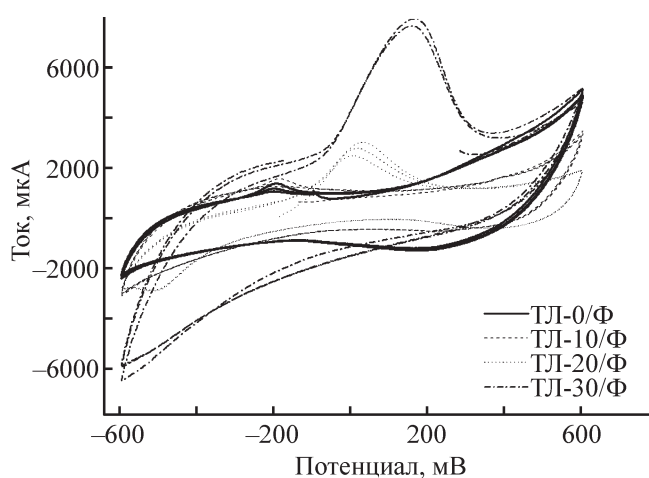


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма образцов углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелей (ТЛ/Ф) с различным содержанием лигнина (0, 10, 20, 30 мас%).

Скорость разветки $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

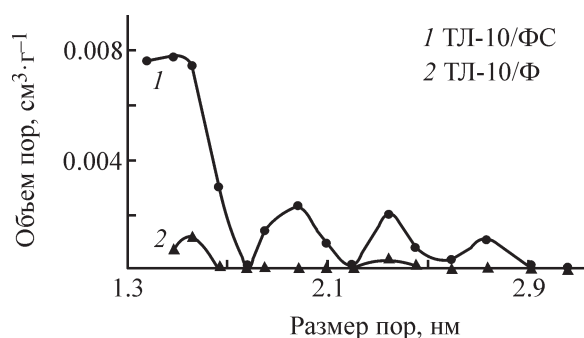


Рис. 4. Зависимость объема пор от их размера в образцах углеродных гелей, содержащих 10 мас% лигнина. Гель: 1 — таннин-лигнин/фурфуролиловый, 2 — таннин-лигнин/формальдегидный.

удельной поверхности ($406 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), что может быть одной из причин его повышенной электроемкости.

Таким образом, имеется потенциальная возможность использования пористых углеродных гелей на основе таннинов и гидролизного лигнина при создании электрохимических устройств для накопления электрического заряда без необходимости дополнительного применения дорогих полимерных связующих.

Выводы

Получены пористые таннин-лигнин/формальдегидные и таннин-лигнин/фурфуролиловые углеродные гели путем карбонизации соответствующих органи-

ческих гелей-предшественников, синтезированных методом золь-гель полимеризации таннинов коры лиственницы и гидролизного лигнина с формальдегидом или фурфуриловым спиртом. Исследованные углеродные гели являются материалами с развитой микропористой структурой. Повышение удельной поверхности в таннин-лигнин/формальдегидных образцах с 236 до 407 м²·г⁻¹ связано с увеличением содержания лигнина в составе гелей с 10 до 30 мас%. Влияние лигнина на удельную поверхность таннин-лигнин/фурфуриловых гелей (512 м²·г⁻¹) наиболее выражено при его содержании 20 мас%.

Обнаружено, что таннин-лигнин/фурфуриловый гель, содержащий 10 мас% лигнина, характеризуется в ряду исследованных углеродных гелей самой высокой сорбционной способностью по отношению к бензолу (513 мг·г⁻¹). Методом циклической вольтамперометрии установлено, что углеродные таннин-лигнин/формальдегидные гели способны аккумулировать электрический заряд.

Углеродные гели, полученные с использованием таннинов коры лиственницы и гидролизного лигнина, имеют перспективы использования в качестве сорбентов, носителей катализаторов, теплоизоляторов и материалов для конденсаторов.

Благодарности

В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и Краевого фонда науки (грант № 20-43-242904) в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, проект 0287-2021-0017.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Н. М. Микова синтезировала углеродные гели, провела анализ и обработку результатов их исследования, подготовила текст статьи для опубликования; И. П. Иванов проводил изучение и анализ пористой структуры углеродных гелей методом низкотемпе-

ратурной адсорбции азота; А. М. Жижаяев провел исследование строения и морфологии образцов методом СЭМ, интерпретировал полученные результаты; С. И. Цыганова проводила исследования по изучению, анализу и описанию электрохимических свойств углеродных гелей; Б. Н. Кузнецов сформулировал задачу и план работы.

Информация об авторах

Микова Надежда Михайловна, к.х.н., с.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3360-9093>

Иванов Иван Петрович, к.т.н., с.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6241-3474>

Жижаяев Анатолий Михайлович, к.х.н., в.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1447-4050>

Цыганова Светлана Ивановна, к.х.н., с.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1815-8450>

Кузнецов Борис Николаевич, д.х.н., руководитель научного направления ФИЦ КНЦ СО РАН, зав. лаб., Институт химии и химической технологии СО РАН, профессор Сибирского федерального университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6309-6482>

Список литературы

- [1] *Braghiroli F. L., Amaral-Labat G., Boss A. F. N., Lacoste C., Pizzi A.* Tannin gels and their carbon derivatives: A review // *Biomolecules*. 2019. V. 9. N 10. P. 587–621. <https://doi.org/10.3390/biom9100587>
- [2] *Chang Y. M., Wu C. Y., Wu P. W.* Synthesis of large surface area carbon xerogels for electrochemical double layer capacitors // *J. Power Sources*. 2013. V. 223. P. 147–154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.066>
- [3] *Moreno-Castilla C., Maldonado-Hodar F. J.* Carbon aerogels for catalysis applications: An overview // *Carbon*. 2005. V.43. P. 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.022>
- [4] *White R. J., Brun N., Budarin V. L., Clark J. H., Titirici M. M.* Always look on the «light» side of life: Sustainable carbon aerogels // *ChemSusChem*. 2014. V. 7. N 3. P. 670–689. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300961>
- [5] *Lee W. J., Lan W. C.* Properties of resorcinol–tannin–formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir // *Bioresour. Technol.* 2006. V. 97. N 2. P. 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech>
- [6] *Karaaslan M. A., Kadla J. F., Ko F. K.* Lignin–Based Aerogels // *Lignin in Polymer Composites*. 2016.

- Chapter 5. P. 67–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00005-9>
- [7] Zhang Y., Yuan Z., Mahmood N., Huang S., Xu Ch. Sustainable bio-phenol-hydroxymethylfurfural resins using phenolated de-polymerized hydrolysis lignin and their application in bio-composites // *Ind. Crops Prod.* 2016. V. 79. P. 84–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.10.048>
- [8] Grishechko L. I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B. N., Pizzi A., Celzard A. New tannin-lignin aerogels // *Ind. Crops Prod.* 2013. V. 41. P. 347–355. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.052>
- [9] Köhnke J., Fürst C., Unterweger C., Rennhofer H., Lichtenegger H. C., Keckes J., Emsenhuber G., Mahendran A., Liebner F., Gindl-Altmutter W. Carbon microparticles from organosolv lignin as filler for conducting poly(lactic acid) // *Polymers.* 2016. V. 8. P. 205. <https://doi.org/10.3390/polym8060205>
- [10] Mansouri N.-E. E., Salvadó J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins // *Ind. Crops Prod.* 2006. V. 24. P. 8–16. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2005.10.002>
- [11] Ghorbani M., Liebner F., Herwijnen H. W. G., Pfungen L., Krahofer M., Budjav E., Konnerth J. Lignin phenol formaldehyde resoles: The impact of lignin type on adhesive properties // *BioResources.* 2016. V. 11. N 3. P. 6727–6741. <https://doi.org/10.15376/BIORES.11.3.6727-6741>
- [12] Grishechko L., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B. N., Celzard A. Lignin-phenol-formaldehyde aerogels and cryogels // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. V. 168. P. 19–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.024>
- [13] Chen F., Xu M., Wang L., Li J. Preparation and characterization of organic aerogels by the lignin-resorcinol-formaldehyde copolymer // *BioResources.* 2011. V. 6. P. 1262–1272. <http://dx.doi.org/10.15376/BIORES.6.2.1262-1272>
- [14] Mikova N. M., Levdanskiy V. A., Skwortsova G. P., Zhizhaev A. M., Lutoshkin M. A., Chesnokov N. V., Kuznetsov B. N. Structure and properties of organic xerogels derived from tannins and ethanol lignins of the Siberian fir // *Biomass Convers Biorefin.* 2021. V. 11. P. 1565–1573. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00561-8>
- [15] Микова Н. М., Мазурова Е. В., Иванов И. П., Кузнецов Б. Н. Синтез, строение и свойства органических гелей на основе таннинов коры лиственницы и гидролизного лигнина // *Химия раст. сырья.* 2021. № 2. С. 109–122. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021029635>
- [16] Минич М. И., Спицын А. А. Получение углерод-содержащих сорбентов в качестве альтернативного способа переработки лигнин-содержащих отходов // *Хим. безопасность.* 2020. Т. 4. № 2. С. 240–249 [Minich M. I., Spitsyn A. A. Obtaining carbon-containing sorbents as an alternative method for processing lignin-containing waste // *Chem. Saf. Sci.* 2020. V. 4. N 2. P. 240–249 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18017>].
- [17] Цветков М. В., Салганский Е. А. Лигнин: направления использования и способы утилизации (обзор) // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 7. С. 988–997 [Tsvetkov M. V., Salgansky E. A. Lignin: Directions of use and methods of disposal (review) // *J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 7. P. 988–997. <https://doi.org/10.1134/S0044461818070095>].
- [18] Álvarez S., Ribeiro R. S., Gomes H. T., Sotelo J. L., García J. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 95. P. 229–238. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2014.11.001>
- [19] Zapata-Benabith Z., Diossa G., Castro Ch. D., Quintana G. Activated carbon bio-xerogels as electrodes for super capacitors applications // *Procedia Eng.* 2016. V. 148. P. 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.470>
- [20] Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. Acad. Press, London, UK, 1982. 121–207 pp. <https://doi.org/10.1149/1.2426447>
- [21] Jirglova H., Pérez-Cadenas A. F., Maldonado-Hodar F. J. Synthesis and properties of phloroglucinol-phenol-formaldehyde carbon aerogels and xerogels // *Langmuir.* 2009. V. 25. P. 2461–2466. <https://doi.org/10.1021/la803200b>
- [22] Beltrán-Heredia J., Sánchez-Martín J., Gragera-Carvajal J. Caesalpinia spinosa and Castanea sativa tannins: A new source of biopolymers with adsorbent capacity. Preliminary assesment on cationic dye removal // *Ind. Crops Prod.* 2011. V 34. N 1. P. 1238–1240. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.03.024>
- [23] Mishra S. P., Patra A. R., Das S. Methylene Blue and Malachite Green removal from aqueous solution using waste activated carbon // *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2021. V. 11. N 1. P. 7410–7421. <https://doi.org/10.33263/BRIAC111.74107421>
- [24] Veksha A., Sasaoka E., Uddin M. A. The influence of porosity and surface oxygen groups of peat-based activated carbons on benzene adsorption from dry and humid air // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 2371–2378. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.028>
- [25] Liu D., Shen J., Liu N., Yang H., Du A. Preparation of activated carbon aerogels with hierarchically porous structures for electrical double layer capacitors // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 89. P. 571–576. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.033>
- [26] Dhere S. Electrode materials for supercapacitors synthesized by sol-gel process. Review articles // *Curr. Sci.* 2018. V. 115. N 3. P. 436–449. <http://dx.doi.org/10.18520/cs/v115/i3/436-449>

МИКРОСФЕРЫ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ХИТОЗАНОМ, ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЦЕФОТАКСИМА

© С. В. Шилова, Г. М. Миргалеев, В. П. Барабанов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68
E-mail: s_shilova74@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 февраля 2022 г.

После доработки 13 апреля 2022 г.

Принята к публикации 24 апреля 2022 г.

*Методом ионотропного гелеобразования получены микросферы альгината кальция, модифицированные хитозаном, со средним диаметром 2.0 ± 0.05 мкм для иммобилизации антибиотика цефотаксима. Установлено, что на формирование гелевых микросфер оказывает влияние состав исходных реагентов, а также условия формирования частиц. Эффективность инкапсулирования цефотаксима составила 93–95%. Методами кондуктометрии, динамического светорассеяния и ИК-спектроскопии изучено формирование полиэлектролитного комплекса альгинат–хитозан в водных растворах. Изучена кинетика высвобождения лекарственного средства из микрочастиц альгината кальция в физиологический раствор в условиях *in vitro*. Показано, что наличие поверхностного слоя хитозана на микросферах альгината кальция позволяет увеличить время выхода цефотаксима. Анализ кинетических данных высвобождения лекарственного средства в рамках математической модели Корсмейера–Пеппаса показал значительное отклонение механизма диффузии цефотаксима от классического механизма, вероятной причиной чего является взаимодействие цефотаксима с хитозаном.*

Ключевые слова: альгинат; хитозан; цефотаксим; гелеобразование; микросферы; высвобождение; диффузия

DOI: 10.31857/S0044461822030070, EDN: DFCIXE

Разработка новых систем адресной доставки лекарственных средств вызывает большой интерес, так как они обладают рядом преимуществ перед традиционными лекарственными препаратами: уменьшение дозировки лекарственного средства, снижение выраженности побочных эффектов и пролонгированное лечебное действие.

Ключевыми факторами при разработке систем доставки являются структура частиц-носителей, содержание лекарственного средства и фармакокинетические профили его высвобождения. Полимерные гелевые микрочастицы являются перспективными носителями лекарственных средств, поскольку полимер выступает в роли мембраны, регулирующей скорость высвобождения лекарственного средства и обеспечивающей желаемый профиль высвобождения. Недостатком индивидуальных полимерных носителей является быстрое высвобождение лекарственного средства из полимерной матрицы, что приводит к

неэффективному расходованию активных компонентов лекарственных средств. Для увеличения времени высвобождения лекарственного средства из полимерного носителя применяют метод модификации поверхности полимерных частиц другими полимерами. Наличие поверхностного слоя, увеличивающего толщину полимерной матрицы, через который диффундирует лекарственное средство, позволяет уменьшить скорость его высвобождения из носителя [1, 2].

Важнейшими требованиями, предъявляемыми к полимерным носителям, являются биосовместимость и способность к биodeградации. Этим требованиям отвечают производные альгиновой кислоты. Альгинат натрия является линейным полисахаридом, получаемым из бурых морских водорослей. Данный биоразлагаемый, нетоксичный полимер обладает хорошими гелеобразующими свойствами в присутствии двухзарядных катионов и используется для иммобилизации лекарственных средств, липосом,

живых клеток [3–5]. Перспективным полимером для модификации гелевых частиц альгината является природный физиологически активный полимер хитозан. Полиэлектrolитная природа данных полимеров обеспечивает возможность их кооперативного взаимодействия в водных растворах с образованием полиэлектролитных комплексов [6–8]. Это может привести к изменениям в кинетике высвобождения иммобилизованного в полимерной матрице лекарственного средства и способствовать более выраженному эффекту пролонгации.

Цель работы — получение сферических гелевых микрочастиц альгината кальция, модифицированного хитозаном, для иммобилизации антибиотика цефотаксима, обеспечивающих высокую эффективность инкапсулирования лекарственного средства и пролонгированное высвобождение.

Экспериментальная часть

В работе применяли образцы альгината натрия с молекулярной массой $M = 1.08 \cdot 10^5$ (Molecularmeal) и хитозана с $M = 3.8 \cdot 10^4$, степенью деацетилирования 80% (ЗАО «Биопрогресс»). Модельным лекарственным средством являлась натриевая соль цефотаксима (β -лактамный антибиотик из группы цефалоспоринов). Выбор данного лекарственного средства обусловлен тем, что антибиотики цефалоспоринового ряда могут использоваться в медицинской практике в виде водных растворов с высокой концентрацией. Цефотаксим применяли в виде лекарственного препарата Лифоран (АО «Фармасинтез») в форме порошка для приготовления раствора для инъекций. Препарат использовали без дополнительной очистки. При приготовлении растворов применяли бидистиллированную воду, которую получали на установке Бидистиллятор стеклянный БС (ПАО «Химлаборприбор»). Чистоту воды контролировали по величине удельной электропроводности, которая составляла $1.0\text{--}3.0 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для получения гелевых микросфер альгината кальция 2 мл 2%-ного ($0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) водного раствора альгината натрия, содержащего цефотаксим определенной концентрации, добавляли капельно с помощью шприцевого насоса Shenchen ISPLab01 (Shenzhen Everbest Machinery Industry Co., Ltd) со скоростью подачи $0.2 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ в раствор $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., АО «Реахим») концентрацией $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и объемом 10 мл. Содержание цефотаксима (емкость загрузки) в образцах составляла $125 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. После получения частицы несколько раз промывали бидистиллированной водой и сушили при комнатной

температуре в течение 24 ч. При получении микросфер альгината кальция, модифицированных хитозаном, 2%-ный водный раствор альгината натрия с цефотаксимом добавляли в раствор хлорида кальция ($0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), содержащий хитозан ($0.25\text{--}2\%$). Дальнейшую обработку образцов проводили так же, как в случае не модифицированных хитозаном гелевых частиц. Для оценки размера, формы и поверхности сфер использовали поляризационный микроскоп BX-51 (Olympus).

Синтез полиэлектролитных комплексов альгината натрия с хитозаном проводили путем смешивания эквимольных растворов хитозана концентрацией $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в 0.1 М растворе HCl (ос.ч., АО «Реахим») с водным раствором альгината натрия концентрацией $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в различных объемных соотношениях $V_{\text{Alg-Na}} : V_{\text{ХТЗ}}$ (в интервале от 0 до 5). Полученные смеси интенсивно перемешивали на магнитной мешалке 1 ч и выдерживали в течение 1 сут при комнатной температуре.

Удельную электропроводность воды и смесей полиэлектролитов измеряли с помощью кондуктометра SevenCompact S230 (Mettler Toledo). ζ -Потенциал полиэлектролитных комплексов определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе размера частиц серии Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd), оснащенном гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Определение ζ -потенциала проводили методом электрофоретического рассеяния света с применением технологии M3-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света).

ИК-спектры образцов полиэлектролитов и полиэлектролитного комплекса получали на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 (Bruker) в спектральном диапазоне $4000\text{--}375 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Образцы измельчали до тонких порошков, тщательно перемешивали с KBr и спрессовывали в тонкую пластину. Отнесение характеристических полос проводили по справочным материалам.¹

Кинетику высвобождения цефотаксима из гелевых микросфер в физиологический раствор ($0.9\% \text{ NaCl}$, Solopharm) изучали в условиях *in vitro* методом УФ-спектроскопии на сканирующем двухлучевом спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer Instrumental) при температуре 37°C . Пробу объемом 3 см^3 отбирали и переносили в кварцевую кювету, по-

¹ Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 14–27.

сле измерения сразу возвращали обратно в исходную систему. Концентрацию цефотаксима рассчитывали по величине оптической плотности при длине волны 262 нм с использованием калибровочной зависимости. Предварительно было установлено, что зависимость оптической плотности от концентрации цефотаксима при длине волны 262 нм, соответствующей максимуму его поглощения, описывается законом Бугера–Ламберта–Бера в интервале концентраций 10–50 мкг·мл⁻¹. Молярный коэффициент экстинкции цефотаксима составил 1.44·10⁴ л·моль⁻¹·см⁻¹. Эффективность инкапсулирования цефотаксима определяли по разности исходного количества лекарственного средства, взятого для включения в гелевые частицы, и равновесного количества цефотаксима в растворе. Моментом установления равновесия считали установление в растворе постоянной концентрации цефотаксима.

Коэффициенты диффузии лекарственного средства в гелевых образцах находили в рамках второго закона Фика. Решение этого уравнения для малых значений времени эксперимента при условии $m_t/m_\infty \leq 0.5$ имеет вид [9]

$$m_t/m_\infty = (16Dt/\pi r^2)^{0.5}, \quad (1)$$

где m_t — количество вещества, высвободившегося за время t ; m_∞ — равновесное количество высвободившегося цефотаксима (мг); D — коэффициент диффузии (см²·с⁻¹); r — радиус сферических частиц (см).

Коэффициент диффузии цефотаксима вычисляли при $t = t_{1/2}$, т. е. в момент, когда значение m_t достигало половины равновесной величины m_∞ .

Анализ механизма диффузии лекарственного средства в гелевых частицах проводили в рамках модели Корсмейера–Пеппаса [10], которая описывается уравнением

$$m_t/m_\infty = kt^n, \quad (2)$$

где k — константа, связанная с параметрами взаимодействия полимер–диффундирующее вещество; n — показатель, характеризующий механизм переноса вещества.

Обсуждение результатов

Альгинат натрия проявляет способность к ионотропному гелеобразованию в присутствии двухзарядных катионов, например катионов кальция. Пространственная сетка геля образуется за счет взаимодействия карбоксильных групп альгината с катионами Ca²⁺. Дополнительной стабилизации геля способствуют координационные связи между катионами

кальция и гидроксильными группами остатков гулурановой кислоты [11]. На размер, форму и структуру формирующихся гелевых частиц альгината кальция оказывают влияние условия приготовления и концентрация раствора альгината натрия, скорость подачи раствора полимера в раствор CaCl₂, концентрация хлорида кальция, порядок ввода и концентрация лекарственного средства [3–5]. В проведенных нами ранее исследованиях было показано, что при составе исходных реагентов (альгината натрия, цефотаксима и CaCl₂) и условиях проведения эксперимента, указанных в экспериментальной части, образуются прозрачные гелевые микросферы со средним диаметром 2.0 ± 0.05 мм и плотной однородной структурой [12].

С целью увеличения времени высвобождения лекарственного средства из гелевых микросфер использовали метод модификации поверхности полученных альгинатных частиц хитозаном. Образование адсорбционного слоя хитозана на поверхности микросфер альгината происходит за счет формирования полиэлектролитного комплекса.

Для определения оптимального соотношения концентраций полиэлектролитов при получении модифицированных хитозаном микросфер исследовали взаимодействие альгината натрия с хитозаном в разбавленных водных растворах. Образование полиэлектролитного комплекса между макромолекулами альгината натрия и хитозана происходит за счет электростатического взаимодействия противоположно заряженных функциональных групп данных полимеров (протонированных аминогрупп хитозана и карбоксильных групп альгината).

На зависимости удельной электропроводности смесей альгината натрия и хитозана (рис. 1) имеется ярко выраженный перегиб при отношении молярных концентраций полиэлектролитов, равном единице, что свидетельствует об образовании полиэлектролитного комплекса. Такое отношение концентраций альгината натрия и хитозана свидетельствует о формировании в системе стехиометрического комплекса, в котором реализуется максимальное число электростатических связей, а не связанные между собой функциональные группы полиэлектролитов отсутствуют.

Методом динамического светорассеяния установлен характер изменения электрокинетического потенциала комплекса от состава смесей полиэлектролитов в водных растворах (рис. 2). ζ -Потенциал макромолекул хитозана имеет положительное значение, что обусловлено зарядом протонированных аминогрупп. Введение альгината натрия в раствор хитозана приводит к снижению ζ -потенциала. При стехиометрическом соотношении концентраций по-

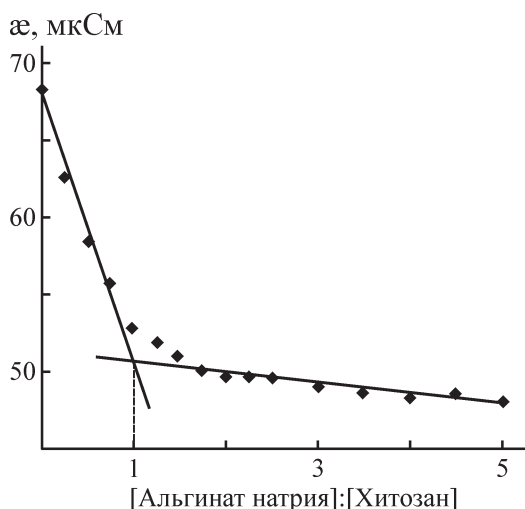


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности смесей альгината натрия и хитозана от состава.

лиэлектролитов отмечается полная нейтрализация положительно заряженных аминогрупп хитозана отрицательно заряженными карбоксильными группами альгината натрия. Дальнейший рост концентрации альгината натрия в смеси с хитозаном приводит к перезарядке комплекса.

Исходные образцы полимеров и выделенный нерастворимый комплекс стехиометрического состава исследовали методом ИК-спектроскопии. На спектрах альгината натрия и хитозана присутствуют характерные для полисахаридов полосы поглощения: $\nu_{\text{O—H}}$ (полоса поглощения 3700–3000 см^{-1}), $\nu_{\text{C—H}}$ (полоса поглощения 3000–2800 см^{-1}), $\nu_{\text{C—C}}$, $\nu_{\text{C—O}}$ пиранозных колец (полоса поглощения 1200–1000 см^{-1}). В спектре альгината натрия присутствуют интенсивные колебания в области валентных колебаний карбоксильных

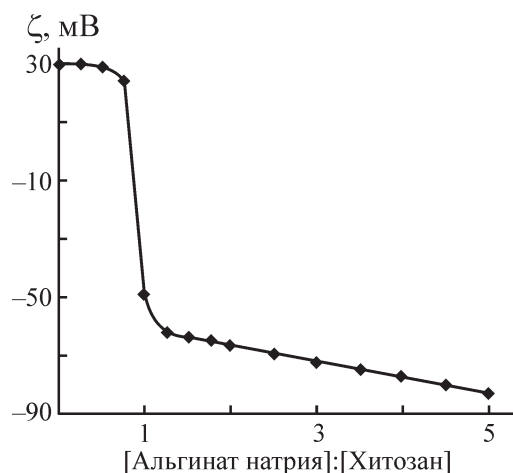


Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала полиэлектролитного комплекса альгинат–хитозан от состава смесей.

групп. Полосы асимметричных колебаний (1612 см^{-1}) и симметричных колебаний (1416 см^{-1}) характерны для карбоксилат-аниона. Наблюдаемая полоса при 1030 см^{-1} относится к недиссоциированным карбоксильным группам. В спектре хитозана присутствуют полосы поглощения в интервале, характерном для амидных групп, δ_{NH_2} (1650–1300 см^{-1}). Наличие полос поглощения 1318 и 1518 см^{-1} подтверждает высокую степень деацетилирования исходного образца хитозана и его катионную форму, обусловленную NH_3^+ -группами. Спектры исходных образцов полимеров согласуются с литературными данными [8].

В спектре комплекса основные изменения отмечаются в области полос поглощения функциональных групп полиэлектролитов, что свидетельствует об их электростатическом взаимодействии с образованием полиэлектролитного комплекса. Отмечается появление полосы при 1609 см^{-1} (COO^- -группы альгината) и исчезновение полосы при 1518 см^{-1} , которая относится к NH_3^+ -группам хитозана. Наблюдается также уширение полосы 3420 см^{-1} , что можно объяснить водородными связями между альгинатом натрия и хитозаном.

С учетом результатов исследования взаимодействия полиэлектролитов в разбавленных растворах при получении микросфер альгината натрия, модифицированных хитозаном, полимеры использовались при отношении мольных концентраций, равном единице, обеспечивающем высокую эффективность их комплексообразования. Концентрацию раствора хлорида кальция, необходимого для формирования геля альгината кальция, поддерживали такой же, как и при получении немодифицированных микросфер (0.1 моль $\cdot$ л $^{-1}$).

Изучение процесса формирования комплексных структур при получении модифицированных хитозаном гелевых сфер альгината показало, что частицы с однородной, плотной поверхностью формируются при введении водного раствора альгината натрия, содержащего цефотаксим, в водный раствор хлорида кальция, который содержит хитозан. При таком методе получения образуются микросферы, состоящие из гелеобразного внутреннего содержимого и покрытые снаружи эластичной гелеобразной оболочкой, т. е. структуры «гель в геле» или «ядро–оболочка». Сначала идет формирование альгинатных частиц («ядер»), а затем на их поверхность наслаивается хитозановое покрытие («оболочка»). Причиной такой последовательности процесса является большая, чем у макромолекул хитозана, подвижность катионов кальция Ca^{2+} , которые за счет координации с гулу-роновыми звеньями альгината быстро формируют

гелевые частицы. Образование полиэлектролитного комплекса альгинат–хитозан на поверхности протекает значительно медленнее. Процесс завершается образованием оболочки хитозана на предварительно сформированных ядрах альгината кальция [4]. Эффективность инкапсулирования цефотаксима в микросферы составила 93–95%.

Для определения оптимальной концентрации хитозана при получении модифицированных микросфер с иммобилизованным цефотаксимом исследовали влияние добавок хитозана на оптические характеристики водных растворов цефотаксима. Цефотаксим имеет сложную химическую структуру и относится к антибиотикам амфотерного типа с карбоксильными и аминотиазольными группами. В электронном спектре водного раствора цефотаксима присутствуют два плеча при длинах волн 235 и 262 нм [13]. Нами показано, что введение добавок хитозана (0.1–2%) в раствор цефотаксима приводит к существенным спектральным изменениям. Отмечается bathochromный сдвиг полос поглощения и повышение их интенсивности. Прирост интенсивности полос поглощения цефотаксима в присутствии хитозана увеличивается с ростом концентрации полимера от 0.1 до 2%. При концентрации хитозана 2% наблюдалось «зашкаливание» спектров. Полученные данные свидетельствуют о влиянии хитозана на электронную систему цефотаксима, которое обусловлено, по-видимому, их комплексобразованием в результате взаимодействия карбоксильных групп лекарственного средства и аминогрупп хитозана. Формирование комплексов состава 1:1 обнаружено также при взаимодействии хитозана с цефотаксимом в растворе уксусной кислоты [14]. Исходя из возможности спектрофотометрического определения равновесной концентрации цефотаксима в растворе при изучении его высвобождения из полимерной матрицы для получения модифицированных микросфер была выбрана концентрация хитозана 0.25%.

Сравнительный анализ профилей высвобождения цефотаксима из микросфер альгината кальция и микросфер, модифицированных хитозаном, в физиологический раствор (рис. 3) подтверждает снижение скорости выхода цефотаксима из модифицированных хитозаном альгинатных частиц. Высвобождение 50% антибиотика из гелевых микросфер происходит достаточно быстро. Для частиц без хитозанового покрытия оно наблюдается за 30 мин, в то время как для выхода половины лекарственного средства из модифицированных микросфер необходимо 86 мин. По достижении 5 ч высвобождение антибиотика значительно замедляется. За 12–15 ч из микросфер высвобождается 64–69% цефотаксима.

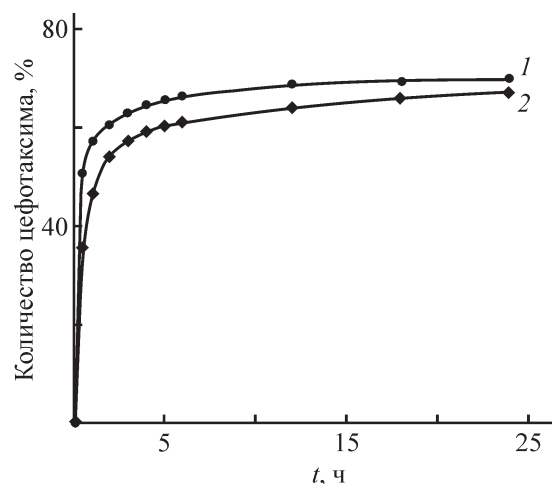


Рис. 3. Кинетические кривые высвобождения цефотаксима из микросфер альгината кальция (1) и микросфер альгината кальция, модифицированных 0.25%-ным хитозаном (2), в физиологический раствор.

Известно, что основным механизмом высвобождения низкомолекулярных веществ из полимеров является диффузия. Однако чаще всего выход лекарственного средства посредством диффузии сопровождается такими процессами, как растворение, набухание и поверхностная деструкция самой полимерной матрицы [15–17].

Для изучения механизма высвобождения цефотаксима из микросфер полученные кинетические данные были обработаны в рамках математической модели Корсмейера–Пеппаса. Преимуществом применения данной модели перед другими математическими моделями является то, что по значению показателя n в уравнении (2) можно определить механизм, по которому происходит выход лекарственного средства из полимерной матрицы. Благодаря этому модель Корсмейера–Пеппаса наиболее удобна для оценки высвобождения низкомолекулярных веществ из полимерных пленок, сфер, цилиндров в том случае, когда механизм высвобождения неизвестен или когда одновременно в системе протекают различные процессы. Для частиц сферической формы значение $n \leq 0.43$ свидетельствует о высвобождении, контролируемом диффузией. Промежуточные значения $0.43 < n < 0.85$ отвечают аномальному высвобождению, которое контролируется и диффузией, и релаксацией полимера. В случае, когда $n \geq 0.85$, наблюдается контролируемое релаксацией полимерной матрицы высвобождение [10].

Значения показателя n и константы k , характеризующей взаимодействие полимера с диффундирующим веществом, для исследуемых гелевых микросфер, определенные по уравнению (2), приведены в таблице. Отмечаются аномально низкие значения

Параметры диффузии цефотаксима из гелевых микросфер

Микросфера	Время выхода половины цефотаксима из микросфер $t_{1/2}$, мин	Показатель механизма переноса цефотаксима n	Константа, характеризующая взаимодействие полимер–цефотаксим, $-\lg k$	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^7$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Альгинат кальция	30.0	0.21	0.61	2.73
Альгинат–хитозан	86.1	0.30	0.87	0.95

показателя n , характеризующего механизм переноса цефотаксима, как для микрочастиц альгината кальция без хитозанового покрытия, так и для модифицированных микрочастиц.

Такого рода отклонения закономерностей диффузии от классического механизма диффузии, подчиняющейся закону Фику, наблюдали и другие исследователи, например, при изучении высвобождения лекарственных средств из хитозановых пленок [16], сшитых гидрогелей на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и акриловой кислоты [17]. Отклонение от классического механизма диффузии авторы объясняют неидеальностью системы полимер–диффундирующее вещество, т. е. сильным физическим взаимодействием полимерной матрицы с лекарственным средством, которое в свою очередь может приводить к структурным перестройкам макромолекул. Наши исследования также показали, что цефотаксим взаимодействует с хитозаном и лекарственное средство само выступает в качестве модификатора полимера-носителя. В данных обстоятельствах коэффициент диффузии D следует рассматривать как эффективную величину, которая на качественном уровне отражает скорость высвобождения лекарственного средства из микросфер. Величина D гелевых микросфер, модифицированных хитозаном, практически в 3 раза меньше по сравнению с коэффициентом диффузии микрочастиц альгината кальция, что свидетельствует о более медленном выходе цефотаксима из модифицированных частиц. Таким образом, при разработке систем доставки лекарственных средств полимерными носителями на основе альгината натрия и хитозана необходимо учитывать весь комплекс конкурирующих взаимодействий в сложной системе альгинат натрия–хитозан–цефотаксим– Ca^{2+} –вода.

Выводы

Показано, что при стехиометрическом соотношении концентраций альгината натрия и хитозана в воде формируется полиэлектролитный комплекс в виде бесцветного геля. На образование гелевых микросфер альгината натрия с хитозановым покрытием и без него оказывает влияние состав исходных реагентов и условия получения микросфер. Присутствие добавок

хитозана оказывает влияние на электронный спектр водного раствора цефотаксима вследствие межмолекулярного взаимодействия их функциональных групп. Модификация микросфер альгината кальция хитозаном приводит к увеличению времени высвобождения половины лекарственного средства в физиологический раствор с 30 до 86 мин. Установлено отклонение механизма высвобождения цефотаксима из полученных микросфер от классического механизма диффузии.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Шилова Светлана Владимировна, д.х.н., доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0887-8251>

Миргалеев Григорий Маратович, аспирант кафедры физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6524-7926>

Барабанов Вильям Петрович, д.х.н., проф., профессор кафедры физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1498-5122>

Список литературы

- [1] Павлюченко В. Н., Иванчев С. С., Примаченко О. Н., Хайкин С. Я., Даниличев В. Ф., Прошина В. С., Трунов В. А., Лебедев В. Т., Кульвелис Ю. В. Полимерные гидрогели для иммобилизации лекарственных веществ, обладающие эффектом памяти // Высокомолекуляр. соединения. 2011. Т. 53А.

- № 4. С. 560–573 [Pavlyuchenko V. N., Ivanchev S. S., Danilichev V. F., Proshina V. S., Primachenko O. N., Khaikin S. Y., Trunov V. A., Lebedev V. T., Kul' Velis Y. V. Polymer hydrogels with the memory effect for immobilization of drugs // *Polym. Sci. Ser. A*. 2011. V. 53. N 4. P. 323–335. <https://doi.org/10.1134/s0965545x11040080>].
- [2] Мударисова Р. Х., Бадыкова Л. А., Азаматова Г. А., Исламова Р. М., Азнабаев М. Т. Полимерные глазные пленки на основе поливинилового спирта и арабиногалактана с левофлоксацином // *ЖПХ*. 2013. Т. 86. № 4. С. 650–654 [Mударисова Р. Х., Бадькова Л. А., Азаматова Г. А., Азнабаев М. Т., Исламова Р. М. Polymeric eye films based on polyvinyl alcohol and arabinogalactan with levofloxacin // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 4. P. 606–610. <https://doi.org/10.1134/S1070427213040289>].
- [3] Kajjari P. B., Manjeshwar L. S., Aminabhavi T. M. Novel pH- and temperature-responsive blend hydrogel microspheres of sodium alginate and PNIPAAm-g-GG for controlled release of isoniazid // *AAPS PharmSciTech*. 2012. V. 13. N 4. P. 1147–1157. <https://doi.org/10.1208/s12249-012-9838-8>
- [4] Григорьев Д., Мусабеков К. Б., Мусабеков Н. К., Кусаинова Ж. Ж. Иммобилизация противоопухолевого препарата циклофосамида в альгинате кальция // *Высокомолекуляр. соединения*. 2017. Т. 59А. № 4. С. 341–349 [Grigor'ev D., Musabekov K. B., Musabekov N. K., Kusainova Z. Z. The immobilization of antineoplastic drug cyclophosphamide in calcium alginate // *Polym. Sci. Ser. A*. 2017. V. 59. N 4. P. 506–514. <https://doi.org/10.7868/S2308112017040022>].
- [5] Lacerda L., Parize A. L., Fávere V., Laranjeira M. C. M., Stulzer H. K. Development and evaluation of pH-sensitive sodium alginate/chitosan microparticles containing the antituberculosis drug rifampicin // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 39. P. 161–167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.054>
- [6] Pawar V., Topkar H., Srivastava R. Chitosan nanoparticles and povidone iodine containing alginate gel for prevention and treatment of orthopedic implant associated infections // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 115. P. 1131–1141. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.166>
- [7] Краюхина М. А., Самойлова Н. А., Ямсков И. А. Полиэлектролитные комплексы хитозана: формирование, свойства и применение // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 9. С. 854–869 [Krayukhina M. A., Samoiloova N. A., Yamskov I. A. Polyelectrolyte complexes of chitosan: Formation, properties and applications // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. N 9. P. 799–813. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n09ABEH003750>].
- [8] Goycoolea F. M., Lollo G., Remuñan-Lopez C., Quaglia F., Alonso M. J. Chitosan–alginate blended nanoparticles as carriers for the transmucosal delivery of macromolecules // *Biomacromolecules*. 2009. V. 10. P. 1736–1743. <https://doi.org/10.1021/bm9001377>
- [9] Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- [10] Ritger P. L., Peppas N. A. A simple equation for description of solute release. I. Fickian and non-Fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs // *J. Control. Release*. 1987. V. 5. N 1. P. 23–36. [http://dx.doi.org/10.1016/0168-3659\(87\)90034-4](http://dx.doi.org/10.1016/0168-3659(87)90034-4)
- [11] Teng K., An Q., Chen Y., Zhang Y., Zhao Y. Recent development of alginate-based materials and their versatile functions in biomedicine, flexible electronics, and environmental uses // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2021. V. 7. N 4. P. 1302–1337. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.1c00116>
- [12] Шилова С. В., Мургалеев Г. М., Волкова М. В., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. Биосовместимые системы доставки антибиотика цефотаксима на основе гелевых микрочастиц альгината кальция // *Вестн. технол. ун-та*. 2021. Т. 24. № 12. С. 56–59.
- [13] Кулапина О. И., Каренко В. А., Кулапина Е. Г. Исследование состояния некоторых цефалоспориновых антибиотиков в водных средах спектрофотометрическим методом // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2016. Т. 16. Вып. 2. С. 130–135. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2016-16-2-130-135>].
- [14] Мударисова Р. Х., Кулиш Е. И., Зинатуллин Р. М., Таминдарова Н. Э., Колесов С. В., Хунафин С. Н., Монакова Ю. Б. Исследование взаимодействия хитозана с цефотаксимом // *ЖПХ*. 2006. Т. 79. № 7. С. 1220–1222 [Mударисова Р. Х., Кулиш Е. И., Зинатуллин Р. М., Таминдарова Н. Э., Колесов С. В., Хунафин С. Н., Монакова Ю. Б. Interaction of chitosan with cefotaxime // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 7. P. 1210–1212. <https://doi.org/10.1134/S1070427206070354>].
- [15] Иорданский А. Л., Заиков Г. Е., Берлин А. А. Диффузионная кинетика и гидролиз биоразлагаемых полимеров. Потеря массы и контроль высвобождения низкомолекулярных веществ // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 2. С. 81–87.
- [16] Кулиш Е. И., Шуришина А. С., Колесов С. В. Особенности транспортных свойств лекарственных хитозановых пленок // *Высокомолекуляр. соединения*. 2014. Т. 56А. № 3. С. 282–288 [Kulish E. I., Shurshina A. S., Kolesov S. V. Specific transport properties of medicinal chitosan films // *Polym. Sci. Ser. A*. 2014. V. 56. N 3. P. 289–295. <https://doi.org/10.7868/S2308112014030080>].
- [17] Singh B., Chauhan N. Preliminary evaluation of molecular imprinting of 5-fluorouracil within hydrogels for use as drug delivery systems // *Acta Biomater.* 2008. V. 4. N 5. P. 1244–1254. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.03.017>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ZnCl_2 И FeCl_3

© С. И. Цыганова, О. Ю. Фетисова, Е. Н. Мазурова, О. П. Таран, Б. Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50/24
E-mail: light@icct.ru

Поступила в Редакцию 26 апреля 2022 г.

После доработки 13 мая 2022 г.

Принята к публикации 24 мая 2022 г.

Предложен способ утилизации отходов гидролизного лигнина, основанный на его модифицировании ZnCl_2 и FeCl_3 и последующей карбонизации при 800°C , изучены состав, строение, сорбционные и электрохимические свойства полученных пористых углеродных материалов. Установлено, что при карбонизации смесей гидролизного лигнина с хлоридами цинка и (или) железа происходит образование металлосодержащих углеродных композитов C/MeO. Добавка ZnCl_2 способствует формированию микропористой структуры композита, добавка FeCl_3 — образованию железосодержащих кристаллических фаз с высокой удельной емкостью. Модифицирование гидролизного лигнина смесью ZnCl_2 и FeCl_3 позволило получить пористый углеродный материал с наиболее высокой удельной поверхностью ($580 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), сорбционной емкостью по иоду ($694 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$) и кажущейся удельной емкостью ($782 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$). Полученные композиционные материалы имеют перспективы использования в качестве магнитных катализаторов, сорбентов и при создании суперконденсаторов.

Ключевые слова: гидролизный лигнин; модификация; ZnCl_2 , FeCl_3 карбонизация; углеродный композит; строение; удельная электроемкость

DOI: 10.31857/S0044461822030082, EDN: DFGTIN

Разработка методов утилизации крупнотоннажно-го отхода — гидролизного лигнина с получением востребованных продуктов является весьма актуальной задачей. Одним из известных методов утилизации гидролизных лигнинов является синтез пористых углеродных материалов [1, 2]. Традиционным способом трансформации лигнина в пористый углеродный материал является процесс пиролиза. Анализируя методы приготовления углеродных сорбентов из лигнина, авторы работы [3] предлагают эффективный способ его химической активации такими реагентами, как NaOH или KOH. В работах [4–6] рассматриваются методы синтеза магнитовосприимчивых адсорбентов, преимущество которых является возможность их отделения от очищенной фазы путем электромагнитной сепарации.

Известно, что при твердофазном пиролизе углеродсодержащих материалов используется каталитиче-

ская активация хлоридами цинка и железа. В работе [7] авторы отмечают, что модифицирование древесины осины хлоридом цинком и последующая карбонизация не только формирует пористую структуру материала, но и позволяет получить композиты ZnO/C, которые находят применение в качестве сорбентов и биосенсоров [8, 9]. Диспергированные в углеродной матрице частицы ZnO обеспечивают повышенную электрохимическую активность за счет лучшего транспорта электронов, а также большей доступности к пористой поверхности матрицы ионов электролита [10, 11]. Добавки железосодержащих солей в лигноцеллюлозное сырье могут придать получаемому углеродному материалу ферромагнитные свойства [12, 13]. Углеродные композиты могут использоваться при создании электрохимических ячеек. В работе [14] синтезирован нанокомпозит, состоящий из ультрадисперсных частиц Fe_3O_4 (~10 нм), полностью по-

крытых аморфным углеродом и инкапсулированным графеноксидом.

Цель исследования — разработка метода синтеза пористых углеродных композитных материалов на основе смесей гидролизного лигнина, ZnCl_2 , FeCl_3 , установление состава и строения полученных композитов, изучение их сорбционных и электрохимических свойств.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали гидролизный лигнин (ООО «Кировский биохимический завод») фракции 0.5–1.0 мм с зольностью 2.6 мас%. Модифицирование гидролизного лигнина (ГЛ) проводили путем пропитки водными растворами ZnCl_2 и (или) FeCl_3 . В качестве исходных реагентов использованы $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (оба — ч., ООО «АО РЕАХИМ»). Массовое соотношение ГЛ: FeCl_3 и ГЛ: ZnCl_2 составляло 1:1. Также был приготовлен образец методом последовательной пропитки лигнина двумя реагентами, в котором массовое соотношение ГЛ: ZnCl_2 : FeCl_3 составляло 1.0:0.5:0.5. Полученные смеси высушивали при температуре 102–105°C в течение 2–3 сут.

Карбонизацию приготовленных образцов проводили на установке с горизонтальным проточным реактором в токе аргона (высший сорт, ОКП 21 1481, ОАО «Акрон»), подаваемого со скоростью 130 $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$. Нагрев проходил в программированном режиме со скоростью 10 $\text{град} \cdot \text{мин}^{-1}$ до температуры 800°C с выдержкой при конечной температуре 30 мин.

Содержание углерода и водорода в исходных и карбонизованных образцах определяли на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube («Лабораторное оборудование UED Group») сжиганием пробы в присутствии кислорода с последующим газоадсорбционным разделением и детектированием продуктов сгорания при помощи детектора теплопроводности.

Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus с приставкой для энергодисперсионного микроанализа, предназначенного для измерений линейных размеров элементов микрорельефа и электронно-зондового рентгеноспектрального качественного и количественного микроанализа состава образца. Информацию о поверхности получали путем облучения образца узко сфокусированным электронным пучком. Наблюдения тонкой структуры поверхности образца проводили путем увеличения и отображения на экране информации, полученной в обратно-рассеянных и вторич-

ных электронах. Обработку результатов проводили, используя программу Quantax 70.

Сорбционную активность образцов определяли по сорбции иода* и по сорбции метиленового синего**. При определении сорбции иода образцы предварительно обрабатывали 0.2 М раствором соляной кислоты (х.ч., АО «ЛенРеактив») в течение 10–30 мин при температуре 100°C для удаления серы, отфильтровывали и промывали горячей дистиллированной водой, полученной с помощью дистиллятора Aqua 4 (ЗАО НПО «Техноком»). Высушивание образцов проводили при 110°C до постоянной массы.

Удельную поверхность полученных продуктов после водной отмывки определяли методом тепловой десорбции азота на анализаторе Газометр-1 (ОАО «Хроматограф»). Удельную поверхность определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера по одной точке $P/P_0 = 0.2$. Термический анализ образцов проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch) при нагревании образцов до конечной температуры 800°C в токе гелия (ООО «Технология»), подаваемого со скоростью 40 $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Идентификацию кристаллических фаз в твердом продукте определяли на основе анализа дифракционной картины, регистрируемой дифрактометром ДРОН-3 (НПП «Буревестник»).

Электрохимическое поведение твердых продуктов изучали методом циклической вольтамперометрии на потенциостате Р 30 SM (Elins). В качестве электролита использовали водный раствор 3 М КОН (х.ч., АО «ЛенРеактив»).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) карбонизованных образцов, полученных при температурах 800°C, регистрировали при скорости развертки 10 мВ с тремя циклами развертки в интервале потенциалов –250÷150 мВ.

Каждущуюся удельную емкость образца рассчитывали по формуле [15]

$$C_{\text{уд}} = \frac{U_1}{U_0} \int IdU(mv\Delta U),$$

где $C_{\text{уд}}$ — удельная емкость, пересчитанная на массу образца ($\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$); m — масса образца (г); v — скорость развертки потенциала ($\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$); I — электрический ток (А); ΔU — интервал напряжений (В).

* ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый.

** ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.

Обсуждение результатов

Содержание С в исходном гидролизном лигнине составляет 60 мас%, О — 33 мас%, Н — 5.5%, атомное отношение Н/С — 1.06, О/С — 0.42. В процессе карбонизации лигнина доля углерода постепенно растет до 88% при 800°C, а О и Н падает до 0.9 и 8% соответственно.

По данным дифференциально-термического анализа выход конечного продукта при температуре нагрева до 800°C незначительно зависит от типа модификатора лигнина и составляет 40–45 мас% (рис. 1). Основное терморазложение гидролизного лигнина наблюдается при температуре 335°C, максимальная скорость термодеструкции составляет $3.3 \text{ } \% \cdot \text{мин}^{-1}$. Характер терморазложения заметно изменяется в присутствии ZnCl_2 и (или) FeCl_3 . Так, на дифференциальных термогравиметрических кривых образца

ГЛ– FeCl_3 регистрируются пики потери массы как в низкотемпературной области (при 102, 240°C), так и в высокотемпературной (при 680°C), интенсивность которых меньше, чем в случае образца гидролизного лигнина. На дифференциальной термогравиметрической кривой смеси гидролизного лигнина с ZnCl_2 также присутствуют два низкотемпературных пика потери массы при 102 и 204°C и высокотемпературный пик при 563°C.

Таким образом, активация лигнина ZnCl_2 и (или) FeCl_3 изменяет его термохимические свойства. Наличие двух областей интенсивной потери массы — низко- и высокотемпературной может свидетельствовать об образовании в процессе карбонизации модифицированного лигнина соединений, температура разложения которых существенно различается.

Минимальное количество золы (рис. 2) содержится в исходном лигнине и составляет 2.5 мас%, а наи-

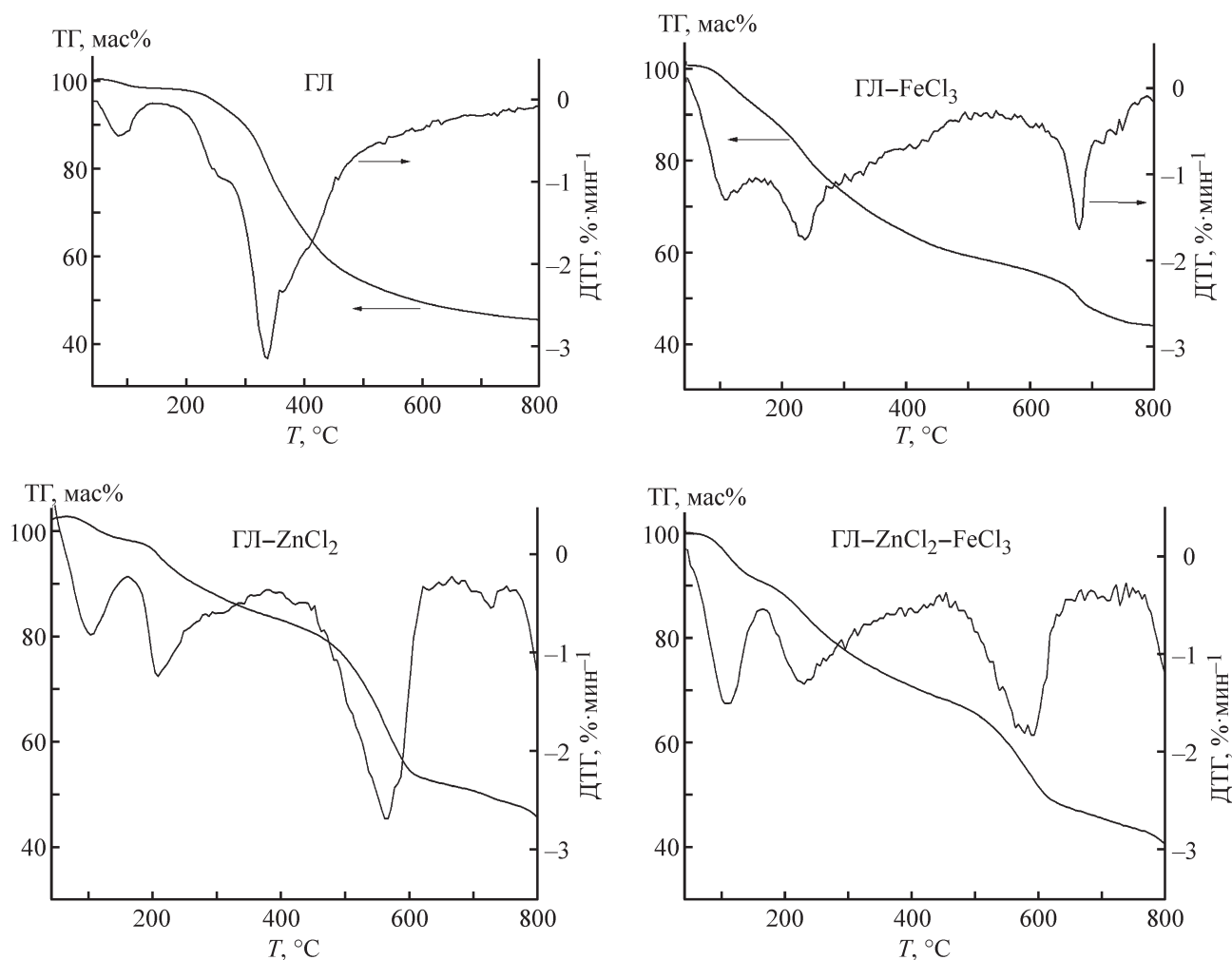


Рис. 1. Термогравиметрические (ТГ) и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) кривые образцов исходного и модифицированного ZnCl_2 и (или) FeCl_3 гидролизного лигнина (ГЛ).

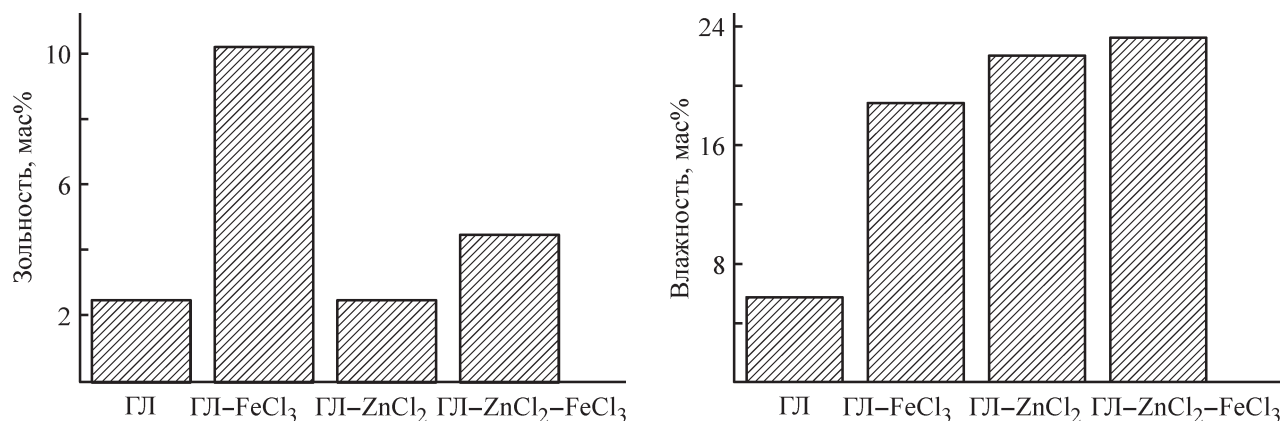


Рис. 2. Зольность и влажность образцов исходного (ГЛ) и модифицированного ZnCl₂ (ГЛ-ZnCl₂), FeCl₃ (ГЛ-FeCl₃) и смесью ZnCl₂ и FeCl₃ (ГЛ-ZnCl₂-FeCl₃) гидролизного лигнина.

большее количество золы (10.2 мас%) — в образце ГЛ-FeCl₃. Высокая влагоемкость образцов модифицированных лигнинов связана с гигроскопичностью используемых солей. Максимальное значение влажности (23 мас%) характерно для образца ГЛ-ZnCl₂-FeCl₃.

Исследование зольной составляющей образцов методом электронной микроскопии показывает, что модифицирующие добавки влияют не только на состав золы, но и на ее морфологию (рис. 3). Зола исходного лигнина представляет собой рыхлую, неоднородную массу, содержащую в основном O, C, Na, Ca и Si. Зола в виде крупных хаотически расположенных частиц, полученная из ГЛ-ZnCl₂, содержит микроэлементы Zn, O, Ca, Cl, C, Na и др.

Поверхность золы образца ГЛ-FeCl₃ представляет собой сросшиеся тетраэдрической формы кристаллиты различных размеров, содержащие в основном железо (68 мас%). Зола образца ГЛ-ZnCl₂-FeCl₃ характеризуется аморфной обогащенной железом поверхностью, при этом цинк в ней не обнаружен, что свидетельствует либо о его удалении с летучими продуктами в процессе сжигания образца, либо о его инкапсулировании железом.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 4) показывают, что образцы исходного и карбонизованного гидролизного лигнина содержат как аморфный, так и кристаллический углерод, а зола — трудноидентифицируемые кристаллические фазы. Исходный образец ГЛ-FeCl₃ содержит в основном немагнитный тетрагональный акаганеит типа FeO(OH) (34-1266) и β-FeO(OH,Cl) (13-157); его зола — гексагональный гематит Fe₂O₃ (79-7) и кубический маггемит Fe₂O₃ (39-1346). Карбонизованный образец ГЛ-ZnCl₂ содер-

жит аморфный и кристаллический углерод, а также ZnO; его зола содержит наряду с ZnO кристаллические фазы KCl, NaCl и SiO₂. В образце ГЛ-ZnCl₂-FeCl₃ присутствуют аморфный и кристаллический углерод, акаганеит моноклинный Fe₈(O,OH)₁₆Cl_{1.3} (42-1315) и тетрагональный FeO(OH) (34-1266). Для этого материала характерно намагничивание при взаимодействии с постоянным магнитом, что обусловлено присутствием кристаллической фазы Fe₈(O,OH)₁₆Cl_{1.3}. Зола этого образца содержит гексагональный гематит Fe₂O₃ (72-469) и орторомбический магнетит Fe₃O₄ (75-1609).

Таким образом, продукт карбонизации железосодержащего лигнина представляет собой композиционный материал, проявляющий магнитные свойства.

Полученные образцы тестировали на сорбционную активность по иоду и метиленовому синему. По величине сорбции иода можно судить о наличии в образце микропор диаметром 0.6–1.5 нм, а по сорбции метиленового синего — мезопор диаметром 1.5–50.0 нм [16]. Величина удельной поверхности, определенная при $P/P_0 = 0.2$, характеризует в основном микропористую структуру образца. Полученные результаты (рис. 5) свидетельствуют о значительном увеличении микропористого пространства в модифицированных продуктах. Величины пористости по метиленовому синему относительно невысоки, наибольшая величина (55 мг·г⁻¹) характерна для продукта, полученного из ГЛ-ZnCl₂. Сорбционная активность по иоду модифицированных продуктов возрастает в 4–7 раз относительно карбонизованного исходного лигнина, причем наибольшие величины характерны для продуктов, полученных из смесей с добавкой

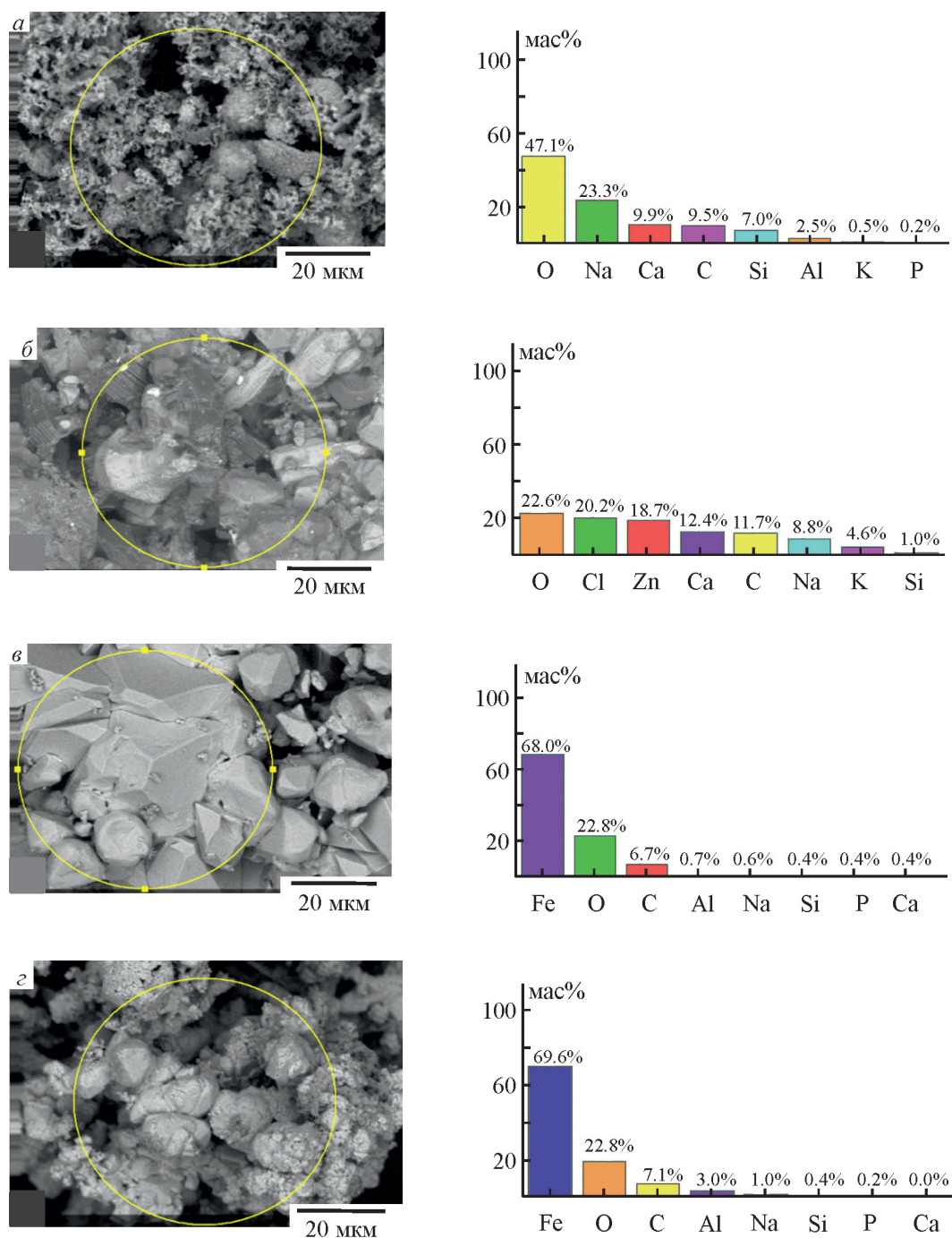


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры золы.

а — гидролизный лигнин, *б* — смесь гидролизного лигнина с $ZnCl_2$, *в* — смесь гидролизного лигнина с $FeCl_3$, *г* — смесь гидролизного лигнина с $ZnCl_2$ и $FeCl_3$ (круги на изображениях показывают участок, для которого проведен элементный анализ).

$ZnCl_2$. Подобная закономерность характерна и для удельной поверхности образцов, т. е. химическая модификация заметно влияет на формирование микропористой структуры материала.

Таким образом, химическая активация лигнина $ZnCl_2$ и $FeCl_3$ приводит к образованию MeO/C композитов с достаточно высокой микропористостью.

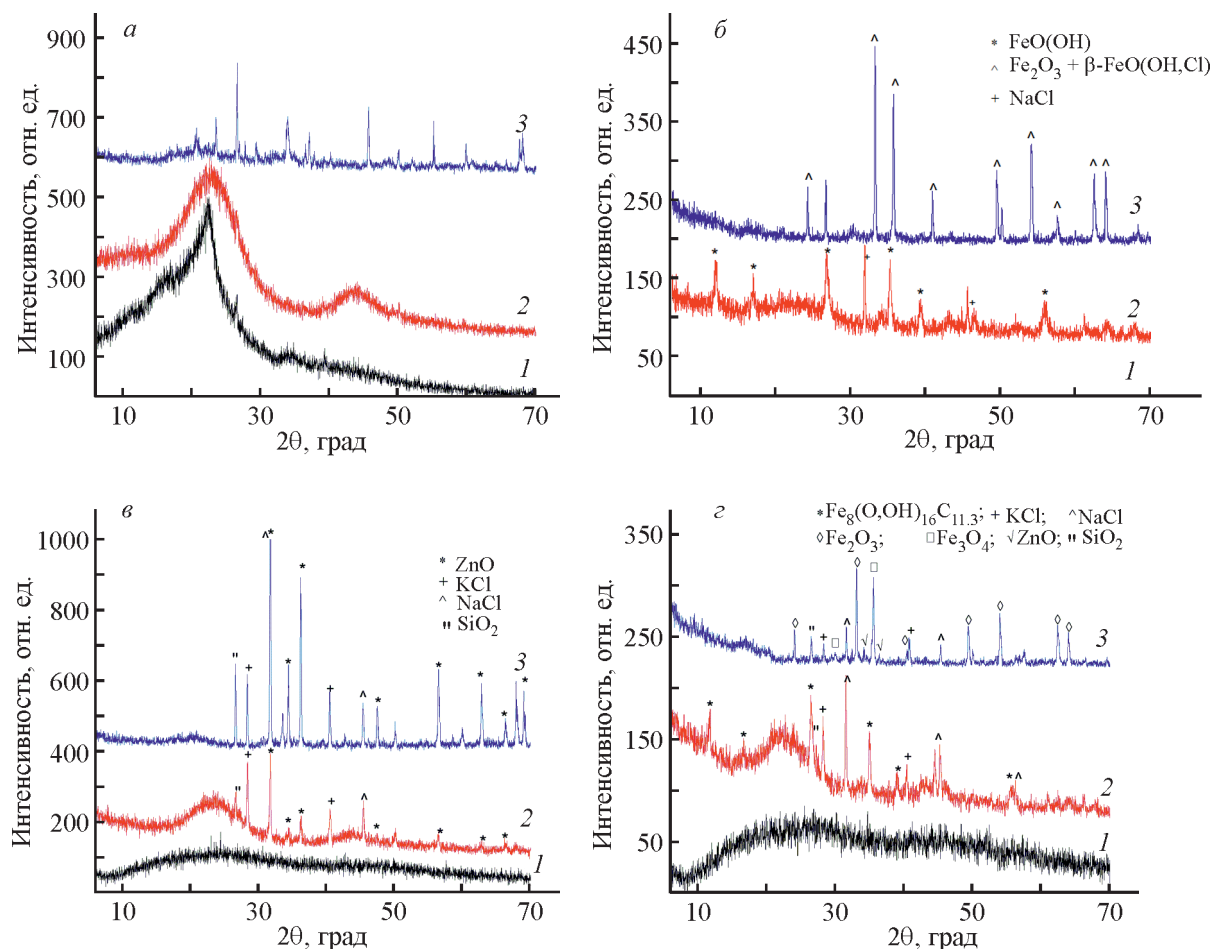


Рис. 4. Дифрактограммы образцов.

а — гидролизный лигнин, *б* — смесь гидролизного лигнина с ZnCl_2 , *в* — смесь гидролизного лигнина с FeCl_3 , *г* — смесь гидролизного лигнина с ZnCl_2 и FeCl_3 (1 — исходный, 2 — карбонизованный при 800°C , 3 — зола).

Высокопористые углеродные материалы, модифицированные наноразмерными частицами оксидов/гидроксидов переходных металлов, могут быть использованы в качестве электродов при создании суперконденсаторов. Они накапливают электрическую энергию как за счет двойного электрического слоя, так и за счет быстропротекающих на электродах фарадеевских процессов [17].

Циклические вольт-амперные кривые образцов на основе гидролизного лигнина имеют псевдосимметричную форму, типичную для двухслойных конденсаторов (рис. 6). Углеродные материалы, полученные на основе модифицированного гидролизного лигнина, демонстрируют увеличение накопления заряда. Кажущаяся удельная емкость образцов, полученных из ГЛ, ГЛ- ZnCl_2 , ГЛ- FeCl_3 и ГЛ- ZnCl_2 - FeCl_3 , достаточно высока: 201, 281, 388 и $782 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ соответ-

ственно. Для сравнения отметим, что электроды, полученные из целлюлозы, характеризуются удельной емкостью не выше $170 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ [18].

Наибольшая кажущаяся удельная емкость характерна для образца, полученного модификацией лигнина смесью ZnCl_2 и FeCl_3 . Совместная модификация может не только способствовать развитию микропористости, что повышает доступ электролита к поверхности, но и изменять количественный и качественный состав кислородсодержащих поверхностных групп образца. Известно, что свой вклад в величину удельной емкости вносят поверхностные кислородсодержащие группы [18–20]. Можно предположить, что на удельную емкость полученных образцов влияет не только величина удельной поверхности материала, но и состав, содержание неорганической составляющей в углеродной матрице.

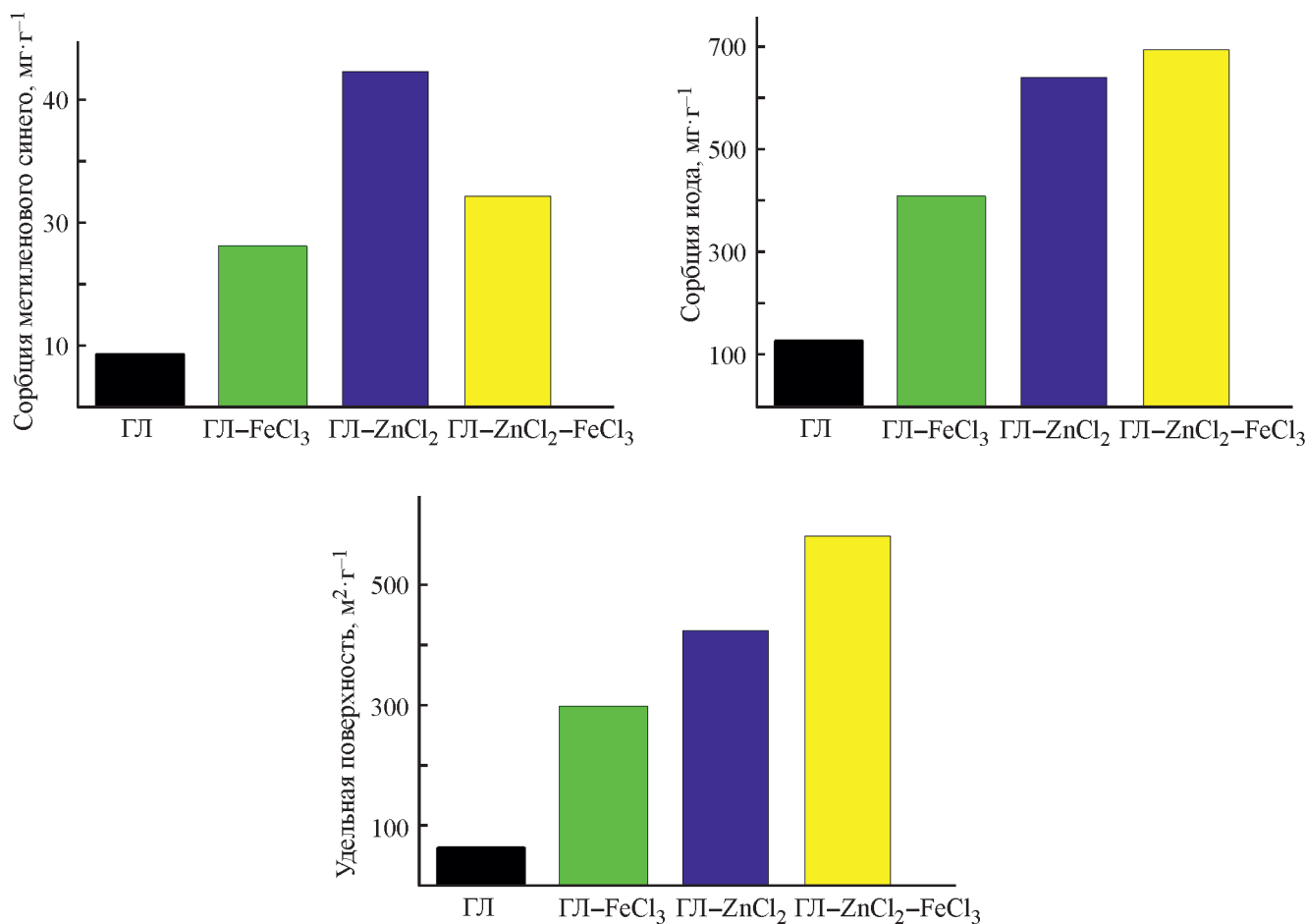


Рис. 5. Сорбционная емкость по метиленовому синему и иоду и удельная поверхность карбонизованных образцов исходного (ГЛ) и модифицированного ZnCl₂ (ГЛ-ZnCl₂), FeCl₃ (ГЛ-FeCl₃) и смесью ZnCl₂ и FeCl₃ (ГЛ-ZnCl₂-FeCl₃) гидролизного лигнина.

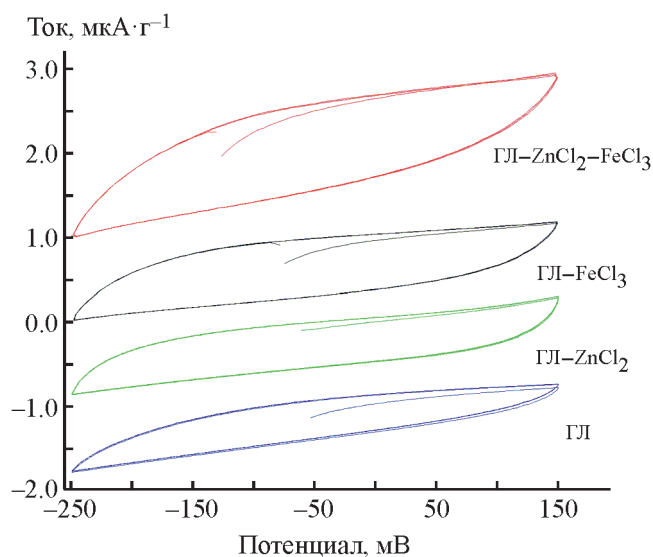


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы образцов исходного и модифицированного лигнина, карбонизованных при температуре 800°C (электролит 3 М KOH, скорость развертки 10 мВ·с⁻¹).

Выводы

Показана возможность создания магнитовосприимчивых пористых материалов на основе гидролизного лигнина, характеризующихся высокой удельной емкостью.

Исследование состава и структуры приготовленных смесей гидролизного лигнина с ZnCl₂ и (или) FeCl₃ с последующей карбонизацией до 800°C выявило особенности влияния модификаторов на пористость и электрохимические свойства конечного продукта, который представляет собой композиционный материал MeO/C. Отмечается, что термолиз смеси ZnCl₂ с лигнином способствует наибольшему раскрытию пористой микроструктуры, а смеси FeCl₃ с лигнином приводит к заметному увеличению зольной составляющей, состоящей из кристаллических фаз гидроксида и оксида железа(III). Выявлены наилучшие структурные, электрохимические и магнитные характеристики композита, полученного из смеси лигнина с двумя реагентами (ZnCl₂ и FeCl₃),

имеющего максимальную сорбционную емкость по иоду $694 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, удельную поверхность $583 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и кажущуюся удельную емкость $782 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ведущим инженерам Г. Н. Бондаренко и Г. П. Скворцовой за помощь в проведении химического анализа и идентификации фазового состава исследуемых материалов.

Авторы выражают благодарность за предоставление научного оборудования Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и Краевого фонда науки (грант № 20-43-242904) в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, проект 0287-2021-0017.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

С. И. Цыганова — проведение экспериментальной работы (приготовление, карбонизация образцов, электрохимические измерения); О. Ю. Фетисова — проведение дифференциально-термического анализа, написание статьи; Е. В. Мазурова — изучение образцов на сканирующем электронном микроскопе; О. П. Таран — постановка задачи исследования; Б. Н. Кузнецов — анализ и обсуждение результатов исследования в целом.

Информация об авторах

Цыганова Светлана Ивановна, к.х.н., с.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1815-8450>

Фетисова Ольга Юрьевна, к.х.н., с.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8883-7248>

Мазурова Елена Валентиновна, н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4449-9646>

Таран Оксана Павловна, д.х.н., профессор Сибирского федерального университета, директор Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9452-5902>

Кузнецов Борис Николаевич, д.х.н., проф., заведующий лабораторией, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6309-6482>

Список литературы

- [1] Симонова В. В., Шендрик Т. Г., Кузнецов Б. Н. Методы утилизации технических лигнинов // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2010. Т. 4. № 3. С. 340–354.
- [2] Wang H., Pu Y., Ragauskas A., Yang B. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects // Bioresource Tech. 2019. V. 271. P. 449–461.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>
- [3] Чистяков А. В., Цодиков М. В. Методы синтеза углеродных сорбентов (обзор) // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 7. С. 949–967.
<https://doi.org/10.1134/S0044461818070058>
[Chistyakova A. V., Tsodikova M. V. Methods for preparing carbon sorbents from lignin (Review) // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 7. P. 1090–1105.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218070054>].
- [4] Цыганова С. И., Романченко А. С., Фетисова О. Ю., Бондаренко Г. Н., Скворцова Г. П., Королькова И. В., Таран О. П. Приготовление и структурно-электрохимическая характеристика углеродсодержащего материала на основе коры осины, модифицированной хлоридами цинка и железа // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 5. С. 662–668.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820050072>
[Tsiganova S. I., Romanchenko A. S., Fetisova O. Yu., Bondarenko G. N., Skvortsova G. P., Korol'kova I. V., Taran O. P. Preparation and structural and electrochemical characteristics of a carbon-containing material based on aspen bark modified with zinc and iron chlorides // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 5. P. 672–678.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220050079>].
- [5] Neolaka Y. A. B., Lawa Y., Naat J., Riwa A. A. P., Darmokoesoemo H., Widyaningrum B. A., Iqbal M., Kusuma H. S. Evaluation of magnetic material $\text{IP@GO-Fe}_3\text{O}_4$ based on Kesambi wood (*Schleichera oleosa*) as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions // Reactive & Functional Polymers. 2021. V. 166. ID 105000.
<https://doi.org/10.1002/wer.1383>

- [6] Soliman E. M., Ahmed S. A., Fadl A. A. Microwave-enforced green synthesis of novel magnetic nano composite adsorbents based on functionalization of wood sawdust for fast removal of calcium hardness from water samples // *Water Environ. Res.* 2020. V. 92. N 12. P. 2112–2128. <https://doi.org/10.1002/wer.1383>
- [7] Цыганова С. И., Романченко А. С., Бондаренко Г. Н., Фетисова О. Ю. Синтез углеродсодержащего композита на основе древесины осины и его структурные, электрохимические свойства // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 2. С. 285–892 [Tsyganova S. I., Romanchenko A. S., Bondarenko G. N., Fetisova O. Yu. Synthesis of a carbon-containing composite based on aspen wood and its structural and electrochemical properties // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 2. P. 330–336. <https://doi.org/10.1134/S1070427218020258>].
- [8] Erabee I. K., Ahsan A., Zularisam A. W., Idrus S., Daud N. N. N., Arunkumar T., Sathyamurthy R., Al-Rawajfeh A. E. A new activated carbon prepared from sago palm bark through physiochemical activated process with zinc chloride // *Engineering J.* 2017. V. 21. N 5. P. 1–15. <https://doi.org/10.4186/ej.2017.21.5.1>
- [9] Xiao X., Han B., Chen G., Wang L., Wang Y. Preparation and electrochemical performances of carbon sphere@ZnO core-shell nanocomposites for supercapacitor applications // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. N 40167. P. 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep40167>
- [10] Mohapatra D., Parida S., Badrattyana S., Singh B. K. High performance flexible asymmetric CNO-ZnO//ZnO supercapacitor with an operating voltage of 1.8V in aqueous medium // *Appl. Mat. Today.* 2017. V. 7. P. 212–221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2017.03.006>
- [11] Chee W. K., Lim H. N., Zainal Z., Harrison I., Huang N. M., Andou Y., Chongf K. F., Pandikumar A. Electrospun nanofiber membranes as ultrathin flexible supercapacitors // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 12033–12040. <https://doi.org/10.1039/c7ra00406k>
- [12] Reiner T., Jantke D., Marziale A. N., Raba A., Eppinger J. Metal-conjugated affinity labels: A new concept to create enantioselective artificial metalloenzymes // *Chem. Open.* 2013. V. 2. P. 50–54. <https://doi.org/10.1002/open.201200044>
- [13] Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review // *Nanoscale.* 2013. V. 5. P. 72–88. <https://doi.org/10.1039/C2NR32040A>
- [14] Zhang R. D. J., Li J. Q. Z., Wang C., Chen M. N-doped dual carbon-confined 3D architecture rGO/Fe₃O₄/AC nanocomposite for high-performance lithium-ion batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. N 16. P. 13470–13478. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00353>
- [15] Chen W., Rakhi R. B., Alshareef H. N. High energy density supercapacitors using macroporous kitchen sponges // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 14394–14402. <https://doi.org/10.1039/c2jm32030d>
- [16] Epifantseva N. S., Simkin Yu. Y. Changes in the chemical composition of wood and the properties of the obtained active carbons, depending on the duration of the drying time of the tree // *Modern Problems of Science and Education.* 2008. V. 4. P. 111–112.
- [17] Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов Т. О., Троснянская Т. О., Нечаева Т. С., Илькевич Л. В., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. Гибридные электродные материалы суперконденсаторов на основе углеродноматричных наноструктурированных композитов, наполненных оксид-гидроксидами хрома // *Химия в интересах устойчив. развития.* 2018. Т. 26. С. 609–618. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180607>
- [18] Oda H., Yamashita A., Minoura S., Okamoto M., Morimoto T. Modification of the oxygen containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor // *J. Power Sources.* 2006. V. 158. P. 1510–1516.
- [19] Seredych M., Hulicova-Jurcakova D., Lu G. Q., Bandoz T. J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 1475–1488.
- [20] Hulicova-Jurcakova D., Seredych M., Lu G. Q., Bandoz T. J. Combined effect of nitrogen and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. P. 438–447.

АДДИТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Pd(0) И ОРГАНИЧЕСКИХ СОКАТАЛИЗАТОРОВ

© Г. О. Карпов, М. В. Бермешев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2
E-mail: karpov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 2 декабря 2021 г.
После доработки 8 апреля 2022 г.
Принята к публикации 8 апреля 2022 г.

Изучена аддитивная полимеризация циклоалкенов (циклопентена, цикlopentadiена, циклооктена, циклооктадиена) в присутствии каталитических систем нового типа — комплексов Pd(0), активированных солями арендиазония. Показано, что циклопентен, циклооктен и циклооктадиен не активны в полимеризации в присутствии указанных каталитических систем, в то время как цикlopentadiен активно вовлекается в полимеризацию. Строение полициклопентадиена подтверждено с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии. Определены молекулярно-массовые характеристики и микроструктура полимера.

Ключевые слова: аддитивная полимеризация; цикlopentadiен; Pd(0)-комплексы

DOI: 10.31857/S0044461822030094, EDN: DFSWNK

Аддитивная полимеризация циклических алкенов является привлекательным способом получения материалов с заданными характеристиками. Аддитивные полимеры на основе циклоалкенов характеризуются высокой прозрачностью, термической и химической стабильностью, высокими температурами стеклования, низкими значениями диэлектрической проницаемости и влагопоглощения [1]. Это позволяет рассматривать их в качестве материалов для микроэлектроники, оптической электронной технологии, мембранного газоразделения и др. Важным направлением развития технологий получения полимерных материалов на основе циклоалкенов является разработка эффективных и доступных каталитических систем для полимеризации.

Для инициирования аддитивной полимеризации, как правило, применяются многокомпонент-

ные каталитические системы на основе соединений переходных металлов (Pd, Ni, Ti, Zr), сокатализаторов и стабилизирующих лигандов [2–4]. Основная роль сокатализатора сводится к алкилированию соединения переходного металла для образования связи металл–углерод, по которой происходит внедрение мономера. Также сокатализатор может применяться для стабилизации активного центра через образование комплекса с соединением переходного металла. В качестве сокатализаторов используются бор- и (или) алюминийорганические соединения. Применение этого метода позволило вовлечь в полимеризацию широкий круг производных циклоалкенов [4, 5].

В то же время применение металлоорганических соединений в качестве сокатализаторов приводит к ряду ограничений в процессе синтеза и эксплуатации

полученных материалов. Во-первых, примеси компонентов каталитической системы в образующихся полимерах ухудшают эксплуатационные характеристики материалов и, таким образом, ограничивают область их применения. Во-вторых, металлоорганические сокатализаторы, как правило, неустойчивы к действию кислорода и влаги воздуха, что усложняет процедуру синтеза полимеров. В-третьих, использование дорогостоящих металлоорганических сокатализаторов приводит к увеличению себестоимости материалов. В данной работе предлагается более простой подход к активации соединений палладия, основанный на использовании доступных органических соединений в качестве сокатализаторов.

Образование связи металл–углерод происходит не только при воздействии алкилирующих металлоорганических реагентов, но и при взаимодействии органических соединений с комплексами Pd(0) в процессе реакций кросс-сочетания. В качестве органических субстратов применяются доступные арилгалогениды, соли арендиазония [6] и другие органические соединения [7]. Более того, была показана возможность внедрения норборнена по образовавшейся связи Pd—C в ходе реакции Кателлани [8–10]. Таким образом, данный подход к активации соединений Pd является привлекательным для получения полимерных материалов на основе доступных продуктов переработки нефти — циклоалкенов и их производных.

Ранее была детально изучена аддитивная полимеризация норборнена и его производных в присутствии каталитических систем на основе соединений Pd(0), активированных с помощью органических реагентов [11, 12]. С высокими выходами были получены продукты с высокими значениями молекулярных масс ($M_w = 110 \cdot 10^3$, $M_w/M_n = 1.8$). Развитие направления, связанного с использованием органических соединений для активации комплексов Pd(0), связано с исследованием полимеризации других циклоалкенов.

Цель работы — изучение возможности проведения полимеризации циклоалкенов (циклопентена, цикlopентадиена, циклооктена, циклооктадиена) в присутствии каталитических систем на основе комплексов Pd(0), активированных коммерчески доступными органическими соединениями без использования металлоорганических сокатализаторов.

Экспериментальная часть

В работе цикlopентадиен получали в результате мономеризации дициклопентадиена (90%, Merck) при 160–165°C. Циклопентен (90%, Acros Organics), ци-

клооктен (95%, Acros Organics) и 1,5-циклооктадиен (99%, Acros Organics) перед использованием переконденсировали над натрием (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»). $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$ (98%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. $n\text{-OMe-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$, $n\text{-NC-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$, $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$, $\text{Pd}(\text{dba})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ были синтезированы согласно ранее опубликованным методикам [13, 14]. Хлороформ (х.ч., Merck) абсолютировали над гидридом кальция (х.ч., Clearysynth) и хранили в аргоне (99.998%, ООО «НИИ КМ»). Метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед») использовали без дополнительной очистки. Для регистрации ЯМР-спектров использовали CDCl_3 (99.96%, Sigma-Aldrich, кат. номер 212-742-4).

ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD (400 МГц) при частоте 400.1 МГц для ЯМР-спектров ^1H . Химические сдвиги сигналов в ^1H ЯМР-спектрах определяли относительно сигналов остаточных протонов CDCl_3 (7.24 м. д.).

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler) с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20 град·мин⁻¹ в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с помощью прибора Perkin Elmer TGA-7 при скорости повышения температуры 10 град·мин⁻¹.

Рентгенографические измерения осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник») в режиме регистрации пропускаемого излучения (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке). Использовали CuK_α -излучение. Сканирование дифракционной картины проводили в «пошаговом режиме» с шагом $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ и временем накопления $\tau = 10$ с.

Анализ молекулярных масс полимеров проводили с помощью гелипроникающей хроматографии на системе Millipore 590 (Waters) с дифференциальным рефрактометром [Chromatopack Microgel-5; элюент — хлороформ (99%, AppliChem GmbH); скорость потока 1 мл·мин⁻¹]. Молекулярные массы рассчитывали по стандартной методике* с использованием стандартных образцов монодисперсного полистирола (Agilent, кат. номер PL2010-0105).

Получение цикlopентадиена. В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с температурой

* ГОСТ 33418–2015. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение средней молекулярной массы и среднего молекулярно-массового распределения полимеров методом гелипроникающей хроматографии.

рабочей среды 50°C, помещали дициклопентадиен (0.37 моль) и нагревали до 160–165°C. Образующийся цикlopentadiен отгоняли из реакционной смеси. Выход 42%. Цикlopentadiен использовали сразу после получения.

Аdditивная полимеризация цикlopentadiена. В стеклянную вialу помещали 3.0 ммоль цикlopentadiена. Затем при перемешивании добавляли 0.75 мл 0.04 М каталитической смеси Pd(dba)₂ (3·10^{−3} ммоль) с тетрафторборатом *n*-нитроарендиазония (9·10^{−3} ммоль). Реакцию проводили при перемешивании при температуре 45°C в течение 24 ч на воздухе. Полимер осаждали добавлением метанола, образовавшийся осадок отделяли фильтрованием и промывали двумя порциями метанола (по 5 мл). Затем осадок сушили при пониженном давлении в течение 6 ч. Продукт дважды переосаждали из хлороформа в метанол и высушивали до постоянной массы. Выход — 67%.

Обсуждение результатов

Ранее при изучении аддитивной полимеризации норборнена было обнаружено, что среди каталитических систем на основе соединений Pd(0), активированных органическими сокатализаторами, наибольшей активностью обладают системы на основе бис(дибензилиденацетон)палладия(0) [Pd(dba)₂] и производных иодбензола и арендиазония [11]. Поэтому мы исследовали возможность использования данных каталитических систем для полимеризации доступных циклоалкенов.

Предварительное изучение полимеризации проводилось в присутствии каталитической системы Pd(dba)₂/*n*-NO₂C₆H₄I. Ни один из исследованных циклоалкенов не вступал в полимеризацию в этих

условиях. Варьирование концентрации мономера не привело к образованию полимерных продуктов, а увеличение температуры реакции ускорило разложение каталитической системы. Для дальнейшего исследования полимеризации циклоалкенов использовали систему Pd(dba)₂/*n*-NO₂C₆H₄N₂⁺BF₄[−], которая ранее демонстрировала наибольшую каталитическую активность в случае полимеризации норборнена [11].

Цикlopentadiен проявлял заметную активность в полимеризации при варьировании соотношений мономер/катализатор (100–500)/1 (моль/моль) (табл. 1). Процесс полимеризации чувствителен к температуре среды: выход продукта заметно возрастает при увеличении температуры среды с 20 до 45°C. Вместе с тем заметно возрастала полидисперсность образцов. Таким образом, каталитические системы на основе соединений Pd(0), активированных органическими сокатализаторами, способны инициировать полимеризацию цикlopentadiена. В то же время цикlopентен, циклооктен и 1,5-циклооктадиен оказались неактивными в полимеризации в данных условиях.

Полимеризация цикlopentadiена была исследована в присутствии каталитических систем на основе Pd(dba)₂, активированного различными производными арендиазония (табл. 2). Более высокая активность наблюдалась в присутствии производных арендиазония, содержащих электроноакцепторные группы. Вероятно, это связано с тем, что наличие электроноакцепторного заместителя в бензольном кольце увеличивает полярность образующейся связи Pd—C и, таким образом, способствует более легкому внедрению мономера по этой связи. В то же время введение электронодонорного заместителя в структуру сокатализатора приводило к снижению выхода и молекулярных масс образующихся продуктов.

Таблица 1

Полимеризация цикlopentadiена в присутствии Pd(dba)₂/*n*-NO₂C₆H₄N₂⁺BF₄[−]

Соотношение Pd/сокатализатор = 1/3 (моль/моль), время реакции — 2 ч, концентрация цикlopentadiена — 3 М, растворитель — хлороформ

Соотношение мономер/катализатор, моль/моль	<i>T</i> , °C	Выход, %	<i>M_w</i> ·10 ^{−3}	<i>M_n</i> ·10 ^{−3}	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
100/1	20	28	2.6	1.1	2.3
	45	67	12.6	2.4	5.3
250/1	20	23	8.9	3.4	2.7
	45	64	13.7	3.3	4.1
500/1*	20	33	7.5	3.0	2.5
	45	53	17.3	3.0	5.7

Примечание. *M_w* — средневесовая молекулярная масса. *M_n* — среднечисленная молекулярная масса.

* Реакцию проводили при концентрации мономера 6 М в течение 24 ч.

Таблица 2

Влияние структуры соли арендиазония на активность каталитических систем на основе бис(дибензилиденацетон)палладия(0) полимеризации цикlopentadiена
 Соотношение Pd/сокатализатор = 1/3 (моль/моль), время реакции — 2 ч, температура — 45°C, концентрация цикlopentadiена — 6 М, растворитель — хлороформ

Сокатализатор	Соотношение мономер/катализатор, моль/моль	Выход, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
$\text{PhN}_2^+\text{BF}_4^-$	100/1	24	3.1	1.1	2.7
	250/1	7	3.9	1.4	2.7
	500/1	2	3.0	1.2	2.5
$n\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$	100/1	21	3.8	1.2	3.3
	250/1	4	3.3	1.3	2.6
	500/1	Следы	—	—	—
$n\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$	100/1	90	15.6	1.5	10.1
	250/1	84	34.9	11.0	3.2
	500/1	55	25.7	8.1	3.2
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$	100/1	98	11.8	1.7	6.9
	250/1	39	14.0	2.3	6.1
	500/1*	53	17.3	3.0	5.7

Примечание. M_w — средневесовая молекулярная масса. M_n — среднечисленная молекулярная масса.

* Время реакции 24 ч.

Микроструктура образующихся продуктов была изучена с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Характерные сигналы обнаружены в двух областях: сигналы в области 5.2–5.9 м. д., которые относятся к олефиновым протонам, а также сигналы алифатических протонов в области 1.4–3.0 м. д. (рис. 1). Сигналы в спектре уширены, что характерно для спектров высокомолекулярных соединений. Тем не менее в области алифатических протонов наблюдаются сигналы, характерные как для звеньев 1,2-присоединения, так и 1,4-звеньев [15]. Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов звеньев, полученных в результате 1,2- и 1,4-присоединения, показывает преимущественное содержание звеньев

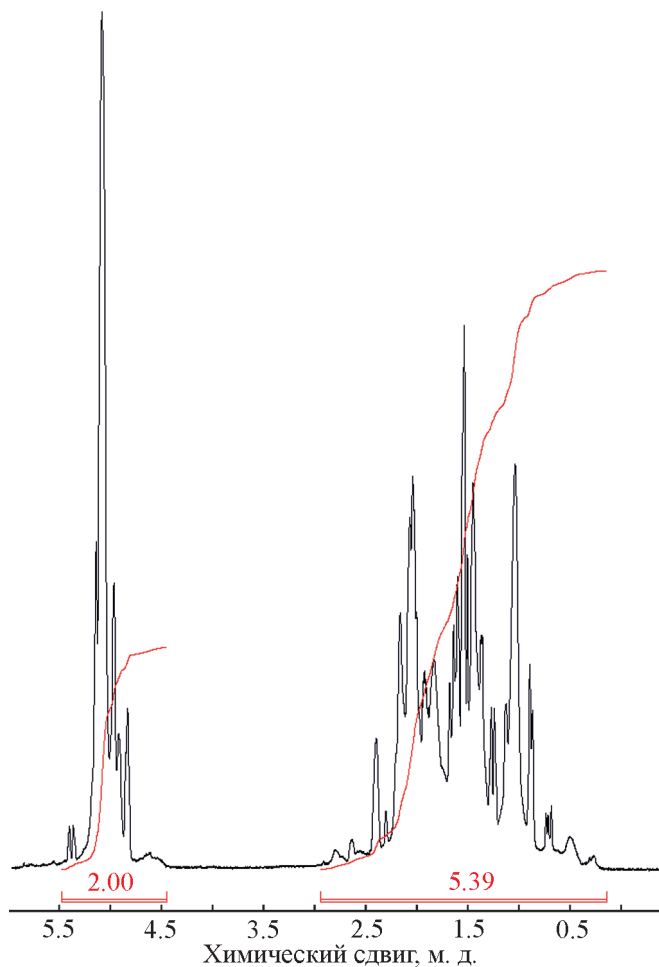
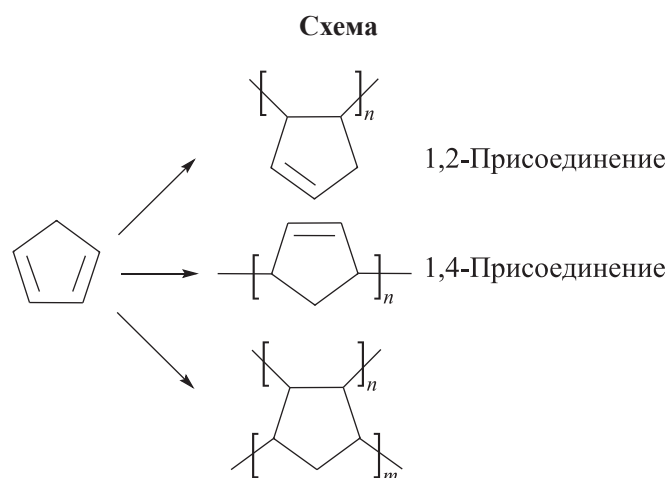


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр полициклопентадиена.

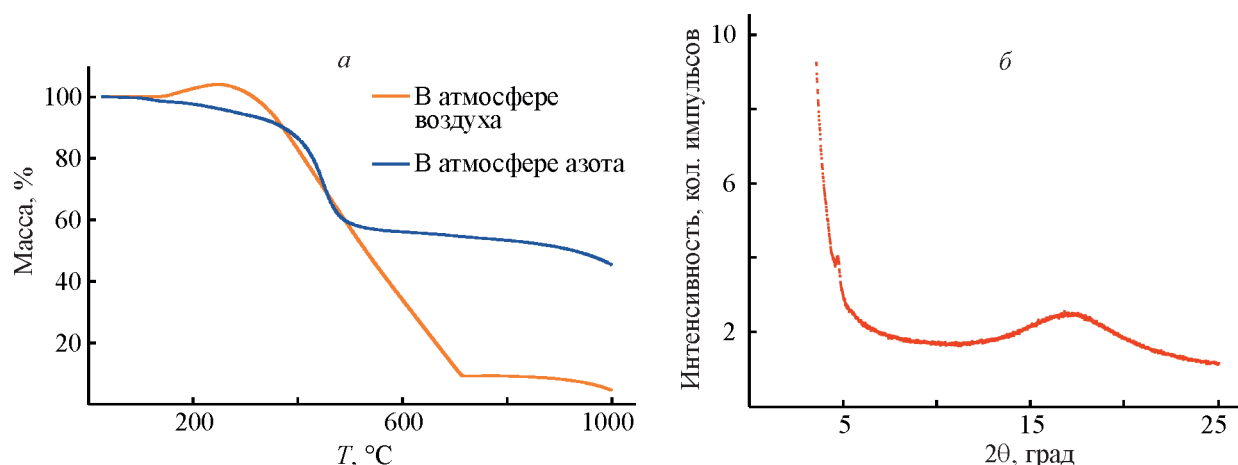


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа (а) и дифрактограмма (б) полициклопентадиена.

Таблица 3
Данные рентгенофазового анализа полициклопентадиена

Полимер	$2\theta_1$, град	d_1 , Å	$2\theta_2$, град	d_2 , Å	Литературный источник
Полициклопентадиен	16.9	5.24	—	—	Данная работа
Аддитивный полинорборнен	10.0	8.8	18.5	4.7	[16]

Примечание. Дифрактограмма полициклопентадиена представлена одним пиком. Значения $2\theta_2$ для полициклопентадиена, соответствующие второму пику, не зарегистрированы в диапазоне углов $0 < 2\theta < 30^\circ$.

1,4-присоединения в полученных полимерах (около 65%). Отношение интегральных интенсивностей сигналов олефиновых протонов к алифатическим составляет 0.4. Это может свидетельствовать о том, что в реакционной среде протекают не только полимеризационные процессы, но и реакции кросс-сочетания компонентов каталитической системы с двойными связями мономерных звеньев (см. схему). Другим вероятным процессом является вступление цикlopentadiена в полимеризацию в роли бифункционального мономера, что приводит к его вовлечению в полимеризацию по обоим двойным связям и образованию частично нерастворимых продуктов. Отношение сигналов олефиновых протонов к алифатическим уменьшается при увеличении концентрации катализатора в реакционной смеси.

Синтезированный полициклопентадиен находится в стеклообразном состоянии ($T_c > 250^\circ\text{C}$). Температура разложения полученного полимера на воздухе превышает 340°C (рис. 2, а). До начала разложения наблюдается незначительный рост массы образца при увеличении температуры, что связано с частичным окислением двойных связей в полимере при нагревании в атмосфере воздуха.

По данным рентгенофазового анализа синтезированный полимер находится в аморфном состоянии (рис. 2, б; табл. 3). На дифрактограмме зарегистри-

рован один широкий пик, что свидетельствует об отсутствии кристалличности и наличии определенной упорядоченности в упаковке полимерных цепей.

Выводы

Исследована возможность полимеризации циклооктена, 1,5-циклооктадиена, цикlopentена, цикlopentadiена в присутствии каталитических систем на основе $\text{Pd}(\text{dba})_2$, активированного органическими сокатализаторами. Показано, что такие системы способны катализировать аддитивную полимеризацию цикlopentadiена, в то время как другие исследованные циклоалкены не вовлекались в полимеризацию. Активность каталитической системы в полимеризации цикlopentadiена существенно зависела от природы сокатализатора: максимальная каталитическая активность была достигнута в случае использования солей арендиазония, содержащих электроноакцепторные группы. Анализ синтезированных полимеров с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии позволил установить наличие двух типов звеньев, образующихся в результате процессов 1,2- и 1,4-присоединения. Полученные в работе полимеры на основе цикlopentadiена являются аморфными, стеклообразными продуктами с молекулярными массами (M_n) до $1.1 \cdot 10^4$.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МД–1818.2020.3. Синтез диазониевых солей осуществлен в рамках госзадания ИНХС РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Карпов Глеб Олегович,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6838-5109>

Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Список литературы

- [1] *Bermeshev M. V., Chapala P. P.* Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties // *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 84. P. 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003>
- [2] *Bermesheva E. V., Wozniak A. I., Andreyanov F. A., Karpov G. O., Nechaev M. S., Asachenko A. F., Topchiy M. A., Melnikova E. K., Nelyubina Y. V., Gribov P. S.* Polymerization of 5-Alkylidene-2-Norbornenes with highly active Pd-N-heterocyclic carbene complex catalysts: Catalyst structure-activity relationships // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 1663–1678. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04686>
- [3] *Suslov D. S., Bykov M. V., Kravchenko O. V.* Norbornene addition polymerization with catalysts based on transition metal compounds: 2008–2018 // *Polym. Sci. Ser. C.* 2019. V. 61. P. 145–173. <https://doi.org/10.1134/S181123821901017X>
- [4] *Blank F., Janiak C.* Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 827–861. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.010>
- [5] *Zhang D., Sun W. H., Hou J., Jie S., Chang F.* Polymerization of cyclopentadiene initiated by methylaluminoxane // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 264–272. <https://doi.org/10.1002/pola.21132>
- [6] *Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Mañas M.* Diazonium salts as substrates in palladium-catalyzed cross-coupling reactions // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 4622–4643. <https://doi.org/10.1021/cr0509861>
- [7] *Liu W., Yang X., Gao Y., Li C. J.* Simple and efficient generation of aryl radicals from aryl triflates: Synthesis of aryl boronates and aryl iodides at room temperature // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 8621–8627. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03538>
- [8] *Chai D. I., Thansandote P., Lautens M.* Mechanistic studies of Pd-catalyzed regioselective aryl C—H bond functionalization with strained alkenes: Origin of regioselectivity // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. P. 8175–8188. <https://doi.org/10.1002/chem.201100210>
- [9] *Wu X., Zhou J.* An efficient method for the Heck–Catellani reaction of aryl halides // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 11035–11037. <https://doi.org/10.1039/C3CC46381H>
- [10] *Della Ca N., Fontana M., Motti E., Catellani M.* Pd/Norbornene: A winning combination for selective aromatic functionalization via C—H Bond activation // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. P. 1389–1400. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00165>
- [11] *Karpov G. O., Ren X.-K., Melnikova E. K., Bermeshev M. V.* Activation of Pd-precatalysts by organic compounds for vinyl-addition polymerization of a norbornene derivative // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. P. 4255–4258. <https://doi.org/10.1039/D1CC00546D>
- [12] *Карпов Г. О., Бермешев М. В.* Новые каталитические системы аддитивной полимеризации норборнена на основе комплексов Pd(0) // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 495. № 1. С. 21–25. <https://doi.org/10.31857/S2686953520060163> [Karpov G. O., Bermeshev M. V. New catalytic systems based on Pd(0) complexes for addition polymerization of norbornene // *Dokl. Chem.* 2020. V. 495. P. 195–198. <https://doi.org/10.1134/S0012500820120046>].
- [13] *Dunker M. F. W., Starkey E. B., Jenkins G. L.* The preparation of some organic mercurials from diazonium borofluorides // *J. Am. Chem. Soc.* 1936. V. 58. N 11. P. 2308–2309. <https://doi.org/10.1021/ja01302a065>
- [14] *Zalesskiy S. S., Ananikov V. P.* Pd₂(dba)₃ as a precursor of soluble metal complexes and nanoparticles: Determination of palladium active species for catalysis and synthesis // *Organometallics.* 2012. V. 31. P. 2302–2309. <https://doi.org/10.1021/om201217r>
- [15] *Kostjuk S. V., Radchenko A. V., Ganachaud F.* Controlled cationic polymerization of cyclopentadiene with B(C₆F₅)₃ as a coinitiator in the presence of water // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 4734–4747. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.22807>
- [16] *Finkelshtein E. S., Makovetskii K. L., Gringolts M. L., Rogan Y. V., Golenko T. G., Starannikova L. E., Yampolskii Y. P., Shantarovich V. P., Suzuki T.* Addition-type polynorbornenes with Si(CH₃)₃ side groups: Synthesis, gas permeability, and free volume // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 7022–7029. <https://doi.org/10.1021/ma061215h>

Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. Вып. 3

УДК 541.64:66.095.26.097.3

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СОЛЬВАТА ХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ 1,4-*цис*-ПОЛИИЗОПРЕНА

© Э. Н. Мифтахов¹, С. А. Мустафина¹, И. Ш. Насыров², В. Ю. Фаизова³

¹ Башкирский государственный университет,
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

² ОАО «Синтез-каучук»,
453110, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, ул. Техническая, д. 14

³ ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод»,
453110, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, ул. Техническая, д. 10А
E-mail: promif@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 марта 2022 г.

После доработки 29 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 апреля 2022 г.

*Представлены результаты исследования кинетической неоднородности каталитической системы на основе гадолиния при синтезе 1,4-*цис*-полиизопрена. Путем постановки и решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения методом регуляризации А. Н. Тихонова с применением численных методов расчета получен окончательный вид функции распределения активных центров при заданной точности. Полученные результаты позволяют утверждать, что в системе имеется как минимум три типа активных центров с различной кинетической активностью.*

Ключевые слова: гадолиний; неоднородность; обратная задача; полиизопрен; метод регуляризации

DOI: 10.31857/S0044461822030100, EDN: DFUW XF

В связи с разработкой каталитических систем из класса лантаноидов [1], которые могут использоваться в процессе получения полиизопрена, обращают на себя внимание соединения гадолиния [2, 3]. Продукты синтеза, полученные с использованием гадолиниевого катализатора, характеризуются отсутствием гель-фракции, высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев 98.7–99.1% и небольшим содержанием 3,4-звеньев [4]. Интерес к гадолиниевой системе вызван также относительной дешевизной соединений гадолиния в сравнении с неодимовыми соединениями [5, 6]. Проведенные исследования, в частности, показывают, что катализатор на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния и триизобутилалюминия характеризуется более высокой стереоселективностью в реакциях полимеризации изопрена по сравнению с неодимовыми промышленными каталитическими системами [7], а физико-механические свойства вулканизатов на основе полиизопрена, синтезированного

с использованием каталитической системы на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния, превосходят характеристики полиизопрена, полученного в присутствии соединений неодима [8].

В условиях перехода на новый катализатор актуальной задачей является исследование его природы и кинетической активности. По молекулярно-массовому распределению продуктов полимеризации и значению полидисперсности можно определить наличие в системе кинетически неоднородных активных центров. Для более полного понимания механизма процесса синтеза полиизопрена необходимы сведения о кинетической неоднородности [9] каталитических систем, которые можно получить с применением средств математического моделирования. Под кинетической неоднородностью понимают сосуществование различных типов активных центров, на каждом из которых формируются соединения полимера с различными молекулярными характеристиками. Обладая

сведениями о распределении активных центров полимеризации, можно ставить задачи оптимизации процессов получения полимера.

Цель работы — исследование кинетической неоднородности каталитической системы на основе гадолиния, используемой при синтезе 1,4-*цис*-полиизопрена.

Экспериментальная часть

При проведении экспериментов использовали изопентан (содержание основного вещества 99.6 мас%, АО «Синтез-Каучук»); изопрен (сорт высший, массовая доля основного вещества не менее 97.0%, АО «Синтез-Каучук»); пиперилен (П-1, массовая доля основного вещества не менее 97%, АО «Синтез-Каучук»); триизобутилалюминий (технический, сорт высший, массовая доля основного вещества в растворе толуола не менее 40%, АО «Синтез-Каучук»); диизобутилалюминийгидрид (СТП 020-10 «Диизобутилалюминийгидрид», массовая доля диизобутилалюминийгидрида в растворе толуола не менее 40.0%, массовая доля триизобутилалюминия не более 20.0%, АО «Синтез-Каучук»); азот газообразный (повышенной чистоты, сорт 2, объемная доля азота не менее 99.95%, объемная доля кислорода не более 0.05, объемная доля водяного пара не более 0.004%, АО «Башкирская содовая компания»); толуол для эксклюзионной хроматографии (массовая доля основного вещества не менее 99.9%, влаги не более 0.01%, Panreac); антиоксидант С-789 (N-2-этилгексил-N'-фенилпарафенилендиамин (8 ПФДА), массовая доля основного вещества не менее 95.5%, ПАО «Химпром»). Изопропанольный сольват хлорида гадолиния синтезирован в АО «Синтез-Каучук» согласно [10] с использованием оксида гадолиния (массовая доля основного вещества 99.4%, компания Chinalco Rare Earth, Китай); хлористого водорода (объемная доля основного вещества 99.9%, ООО «Скоропусковский синтез»), изопропилового спирта (абсолютированный, массовая доля изопропилового спирта не менее 99.97%, ПАО «Орскнефтеоргсинтез»).

Исходный состав катализатора формировали исходя из соотношения триизобутилалюминий/изопропанольный сольват хлорида гадолиния/пиперилен = 20/1/2.5 (моль/моль/моль). Концентрация катализатора по гадолинию составляла 0.024 моль·л⁻¹.

Процесс полимеризации изопрена проводили в периодическом режиме в реакторе автоклавного типа объемом 2 л. Реактор снабжен перемешивающим устройством и рубашкой для подачи теплоносителя.

После предварительного удаления кислорода путем пропускания азота в реактор загружали расчетное количество раствора изопрена в изопентане концентрацией 16.7 мас%. С помощью шприца в реактор вводили 3%-ный раствор диизобутилалюминийгидрида в толуоле из расчета $3.6 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 моль изопрена. Далее, также с помощью шприца, добавляли гадолиниевый каталитический комплекс в расчете 1 моль гадолиния на $15.6 \cdot 10^3$ моль изопрена. Процесс полимеризации проводили при избыточном давлении 2 кг·см⁻² и температуре 38°C до конверсии изопрена 70%, которая достигалась за 2.5 ч. Процесс дезактивировали этиловым спиртом, полученный раствор полиизопрена (полимеризат) стабилизировали антиоксидантом N-2-этилгексил-N'-фенилпарафенилендиамином и выделяли путем выпаривания растворителя при 75–80°C.

Полученный полиизопрен исследовали методом гельпроникающей хроматографии.* В качестве элюента использовали толуол. Для проведения анализа использовали жидкостный хроматограф Alliance GPCV-2000 (Waters). Хроматограф оснащен рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами. В качестве разделяющей системы использовали набор из 4 стирогелевых хроматографических колонок (Waters) с размерами пор 500, 10³, 10⁴ и 10⁶ Å. Калибровку прибора осуществляли по полистирольным стандартам PSS-pskith 682÷2 520 000 (Polymer Standards Service GmbH).

Суммарную эффективность хроматографической системы оценивали числом теоретических тарелок N (т. т.) по пику гексана с массовой долей в толуоле 0.3%. Общая эффективность хроматографической системы составляла $\Sigma N = 10\,000$ т. т.

При такой эффективности разделяющей системы молекулярные характеристики, определенные методом гельпроникающей хроматографии, отличаются от результатов, полученных абсолютными методами, основанными на статическом светорассеянии, не более чем на 5%.

Обсуждение результатов

Экспериментально определенное значение индекса полидисперсности ($P = M_w/M_n$) (см. таблицу) и достаточно широкое молекулярно-массовое распределение (рис. 1) позволяют предположить полицен-

* ГОСТ Р 57268.1–2016 (ИСО 16014-1:2012). Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии.

Молекулярные характеристики полиизопрена

Показатель	Значение показателей
Среднечисленная молекулярная масса $M_n, \times 10^3$	361
Среднемассовая молекулярная масса $M_w, \times 10^3$	1603
Z-Средняя молекулярная масса $M_z, \times 10^3$	3635
Индекс полидисперсности $P = M_w/M_n$	4.44
Фракционный состав, %:	48.5
>1000000 молекул	20.5
500000–1000000 молекул	24
100000–500000 молекул	7
<100000 молекул	

тровость применяемого каталитического комплекса. С целью анализа кинетической неоднородности сформулирована и решена обратная задача формирования молекулярно-массового распределения [11, 12]. Обратная задача формирования молекулярно-массового распределения позволяет выявить закономерности распределения центров полимеризации различных типов в каталитической системе.

Основываясь на том, что для каждого активного центра, инициирующего процесс полимеризации, характерно определенное значение статистического параметра λ (параметр Френкеля), по которому существует некоторое распределение активных центров $\varphi(\lambda)$ [13], экспериментальную кривую молекулярно-

но-массового распределения $q_{\text{эксп}}(M)$ можно описать следующим выражением:

$$q_{\text{эксп}}(M) = \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda, \quad (1)$$

где $K(\lambda, M)$ — ядро интегрального уравнения, отражающее механизм полимеризационного процесса, вид которого подбирается исходя из кинетической схемы процесса; $\varphi(\lambda)$ — искомое распределение активных центров.

Обратная задача формирования молекулярно-массового распределения сводится к поиску подынтегральной функции $\varphi(\lambda)$ из решения уравнения (1). Поскольку малым возмущениям левой части уравнения (1) могут соответствовать сколь угодно большие отклонения решения $\varphi(\lambda)$, подобные задачи относятся к некорректно поставленным задачам [14], для численного решения которых может быть применен метод регуляризации А. Н. Тихонова [15]. Для этого в постановке обратной задачи минимизируется следующий функционал:

$$M_\alpha[\varphi] = \int_c^d \left[\int_a^b \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda - q_{\text{эксп}}(M) \right]^2 dM + \alpha \int_a^b \left[\varphi^2 + \left(\frac{d\varphi}{d\lambda} \right)^2 \right] d\lambda \rightarrow \min, \quad (2)$$

где α — числовой параметр регуляризации ($\alpha > 0$).

Целью решения обратной задачи является нахождение такой функции $\varphi(\lambda)$, при которой $M_\alpha[\varphi]$ обращается в минимум.

Для численного решения уравнения (2) введем предварительную дискретизацию уравнения и аппроксимацию функционала (2). Результатом подобных преобразований является сведение задачи (2) к уравнению Эйлера:

$$W_\alpha = W\varphi + \alpha C\varphi = V, \quad (3)$$

где заполнение векторов W , C и V стандартизировано и подчиняется правилам [16].

Отдельно следует отметить, что на получаемое решение накладывается условие неотрицательности, в связи с чем итерационные численные методы решения систем линейных алгебраических уравнений не всегда могут быть успешно применены. Оптимальным для решения системы уравнений (3) является применение метода сопряженных градиентов или представление исходной задачи в каноническом представлении задачи линейного программирования [17].

Наличие определенных элементарных стадий в процессе полимеризации напрямую определяет вид

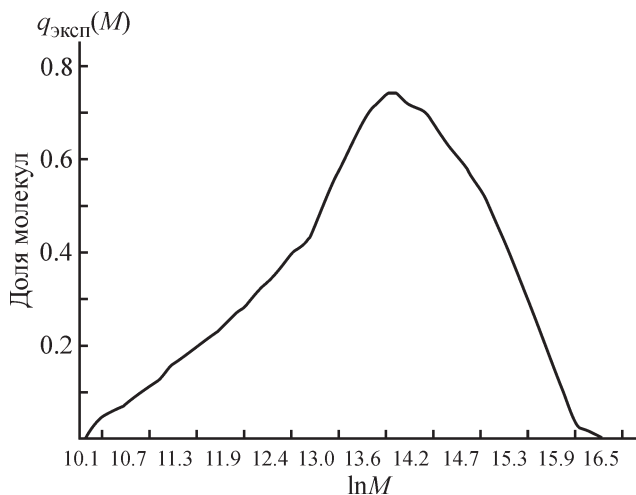


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена на каталитической системе GdCl_3 –изопропанол– $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ –пиперидин.
 M — молекулярная масса.

образующегося молекулярно-массового распределения. Для рассматриваемого процесса характерно, что длина образующихся макромолекул контролируется реакциями передачи цепи на низкомолекулярные вещества, а гибель активных центров мономолекулярна. В качестве ядра интегрального уравнения (1) тогда можно использовать распределение Флори [11]:

$$K(\lambda, M) = \lambda^2 M \exp(-\lambda M). \quad (4)$$

Поскольку калибровочная зависимость метода гелепроникающей хроматографии определяет молекулярно-массовое распределение в координатах $q_w(M) - \ln M$, для удобства ведения расчетов также перейдем к логарифмическим координатам $x = \ln M$ и $s = \ln \lambda$. Ядро интегрального уравнения $K(\lambda, M)$, определяемое выражением (4), тогда будет иметь вид

$$K(s, x) = \exp[2(s + x) - \exp(s + x)]. \quad (5)$$

Для решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения система уравнений (3) была представлена в виде задачи линейного программирования с участием значений допустимой погрешности экспериментальных данных, определяющих вид молекулярно-массового распределения. Численное решение получено с применением метода внутренних точек (метод барьерных функций) [18]. Большой интерес при численном решении представляет параметр регуляризации α , от выбора которого зависит корректность и точность решения обратной

задачи формирования молекулярно-массового распределения. Выбор параметра регуляризации проведен исходя из условий минимума функции невязки:

$$\beta(\alpha) = \|\varphi(s)K(s, x) - q_{\text{эксп}}(x)\|^2 = \delta^2, \quad (6)$$

где $\|x\|^2 = \sum x_i^2$.

Для корректного выбора значения α проводилось многократное решение задачи (4) в интервале $[0; 1]$ с шагом, не превышающим значения допустимой точности. Далее, исходя из условий минимума функционала (6) значение α и $\varphi(s)$ фиксировалось.

Минимум функционала А. Н. Тихонова был достигнут при оптимальном параметре регуляризации $\alpha = 6.86 \cdot 10^{-6}$ и среднеквадратичной ошибке эксперимента, не превышающей 1%, при этом невязка составила 0.003 (рис. 2). Каждый пик на приведенном рисунке соответствует как минимум одному типу активного центра. Анализ кривой $\varphi(s)$ позволяет утверждать, что для данного типа каталитического комплекса характерно наличие в системе трех типов активных центров: тип $A_{Gd} - \ln M = 11.1$, тип $B_{Gd} - \ln M = 12.9$ и тип $C_{Gd} - \ln M = 14.1$. Площадь пика, соответствующего определенному типу активного центра, равна доле мономера, полимеризация которого происходит на этом типе активных центров и характеризует кинетическую активность. Для расчета площади кривой применялись численные методы расчета, в соответствии с которыми было получено, что доля активных центров типа A_{Gd} составляет 0.13, типа B_{Gd} — 0.42, типа C_{Gd} — 0.45.

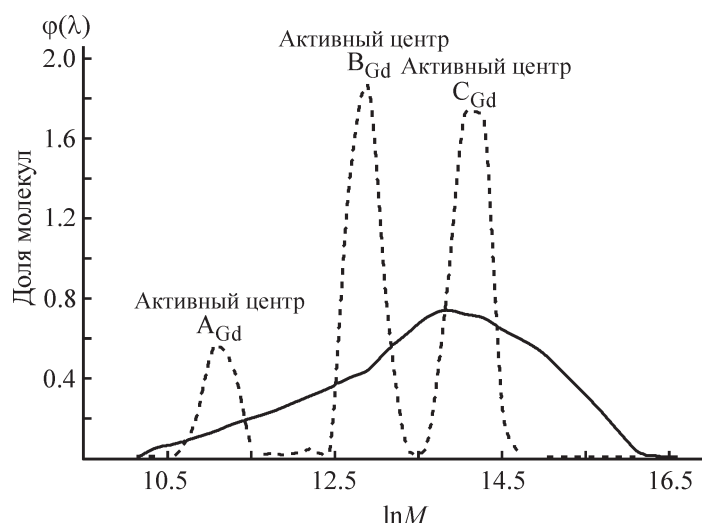


Рис. 2. Результаты решения обратной задачи при оптимальном параметре регуляризации $\alpha = 10^{-4}$ (сплошная линия — исходная кривая молекулярно-массового распределения, штриховая линия — рассчитанная функция распределения активных центров).

M — молекулярная масса.

Ранее приведенный подход к решению обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения уже применялся в исследовании кинетической неоднородности полиизопрена, получаемого в присутствии титансодержащей каталитической системы [16]. Результаты решения позволили идентифицировать наличие двух типов активных центров $A_{Ti} - \ln M = 11.2$ и $B_{Ti} - \ln M = 13.3$. В работе [19] проводилось аналогичное исследование с целью оценки эффекта от оказываемого гидродинамического воздействия в турбулентных потоках [20, 21] на титансодержащий и неодимсодержащий каталитический комплекс в производстве 1,4-*цис*-полиизопрена. В частности, дополнительное воздействие гидродинамического характера в трубчатом турбулентном аппарате привело к тому, что каталитическая система на основе неодима трансформируется в моноцентровую, где содержится один тип центров $\ln M = 13.4$. Каталитический комплекс на основе титана по-прежнему содержит неоднородность с преобладающим функционированием активных центров типа $B_{Ti} - \ln M = 13.4$ (доля 0.92).

Чтобы убедиться в корректности получаемых расчетных результатов, перемножим полученную функцию распределения $\phi(s)$ на ядро интегрального уравнения $K(s, x)$ и построим расчетную кривую молекулярно-массового распределения получаемого продукта (рис. 3).

Большое значение при оценке кинетической неоднородности имеет числовое значение погрешности экспериментальных данных, используемых при построении молекулярно-массового распределе-

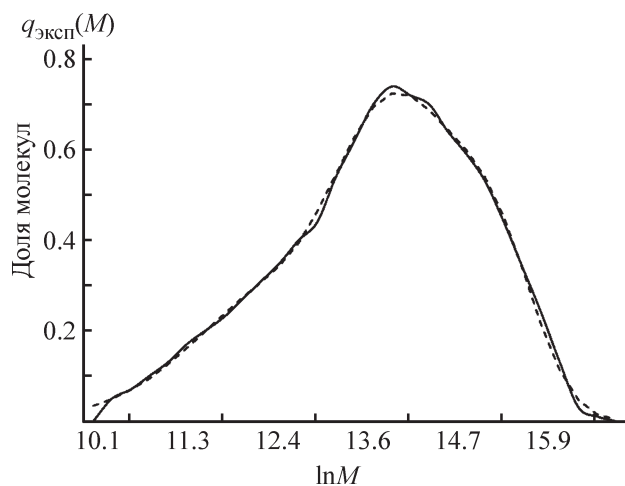


Рис. 3. Сравнение расчетной и экспериментальной кривых молекулярно-массового распределения полиизопрена (сплошная линия — исходная кривая молекулярно-массового распределения, штриховая — кривая, полученная расчетным путем).

M — молекулярная масса.

ния получаемого продукта. При проведении вычислительного эксперимента предъявлялись высокие требования, согласно которым оценка погрешности эксперимента не превосходила 1%. Изменение степени погрешности до 5%, а тем более 10% приводит к искажению картины, позволяющей оценивать динамику изменения кинетической неоднородности катализатора (рис. 4). Анализ расчетной кривой, соответствующей ошибке 5%, показывает, что положения максимумов четко проявляются, но их взаимное положение смещается. Увеличение ошибки до 10% приво-

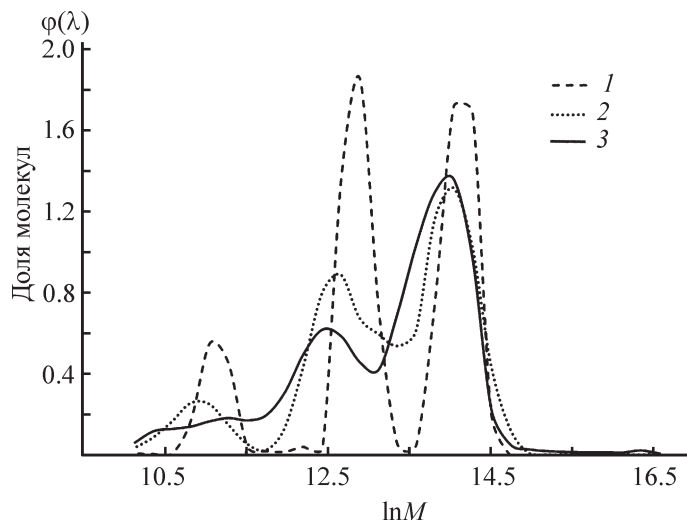


Рис. 4. Результаты расчетов распределений по кинетической активности каталитической системы $GdCl_3 \cdot AIPС - Al(i-C_4H_9)_3$ -пиперилен (АИПС — абсолютный изопропиловый спирт) при погрешности экспериментальных данных 1 (1), 5 (2), 10% (3).

дит к еще большему искажению картины максимумов до такого состояния, что анализировать такие кривые с целью идентификации кинетической модели и закономерностей полимеризации становится невозможно.

Выводы

Путем решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения получено, что каталитический комплекс на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния, используемый для синтеза 1,4-*цис*-полиизопрена, характеризуется наличием в системе как минимум трех типов активных центров. Доля активных центров типа A_{Gd} , на которых образуются полимеры с наиболее низким молекулярным весом, наиболее мала и не превышает 0.13. Полимеры, сформированные на активных центрах типа B_{Gd} и C_{Gd} , наиболее близки по характерной молекулярной массе. Очевидно, что дополнительное воздействие на каталитический комплекс, связанное как с особенностями приготовления катализатора, так и с дополнительным воздействием гидродинамического характера, может существенно изменить картину, отражающую динамику изменения кинетической неоднородности катализатора, как это было ранее продемонстрировано для неодимсодержащего каталитического комплекса [19]. Полученные результаты следует учитывать при моделировании процессов полимеризации, поскольку описание кинетической модели процесса подразумевает однозначное усложнение кинетической схемы процесса и идентификацию ряда кинетических параметров, характерных для каждого типа активных центров.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2020-0027).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Э. Н. Мифтахов участвовал в постановке и численном решении обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения, в интерпретации получаемых расчетных результатов; С. А. Мустафина

и И. Ш. Насыров осуществляли постановку задачи исследования; С. А. Мустафина осуществляла планирование необходимых вычислительных экспериментов по решению обратной задачи и интерпретацию получаемых расчетных результатов; И. Ш. Насыров осуществлял планирование эксперимента по синтезу образцов полиизопрена, анализ экспериментальных результатов; В. Ю. Фаизова проводила необходимый синтез образцов полиизопрена и последующий гель-хроматографический анализ с целью построения молекулярно-массового распределения.

Информация об авторах

Мифтахов Эльдар Наилевич, к.ф.-м.н., доцент кафедры математического моделирования факультета математики и информационных технологий Башкирского государственного университета, РИНЦ Author ID: 902445

Мустафина Светлана Анатольевна, д.ф.-м.н., проф., проректор по научной и инновационной работе Башкирского государственного университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6363-1665>

Насыров Ильдус Шайхитдинович, к.х.н., заместитель директора по развитию ОАО «Синтез-Каучук», РИНЦ AuthorID: 393111

Фаизова Виктория Юрьевна, начальник лаборатории полимеризации, каучуков и резины ЦЗЛ ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5179-7502>

Список литературы

- [1] *Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Сабиров З. М., Толстиков Г. А.* Соединения лантаноидов — катализаторы стереоспецифической полимеризации диеновых мономеров (обзор) // Высокомолекуляр. соединения. 1991. Т. 33. № 3. С. 467–496 [*Marina N., Monakov Y., Sabirov Z., Tolstikov G.* Lanthanide compounds — catalysts of stereospecific polymerization of diene monomers // Rev. Polym. Sci. USSR. 1991. V. 33. N 3. P. 387–417. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(91\)90237-K](https://doi.org/10.1016/0032-3950(91)90237-K)].
- [2] *Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Сабиров З. М.* Полимеризация диенов в присутствии лантаноидсодержащих катализаторов // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680–1697 [*Marina N., Monakov Y., Sabirov Z.* Polymerization of dienes in the presence of lanthanide-containing catalysts // Polym. Sci. 1994. V. 36. P. 1404–1420].
- [3] Пат. РФ 2352585 (опубл. 2009). Способ получения диалкилфосфатов редкоземельных элементов — компонентов катализатора (со)полимеризации сопряженных диенов.

- [4] Кормер В. А., Васильев В. А., Бубнова С. В., Долинская Э. Р. Особенности микроструктуры полиизопрена, полученного в присутствии редкоземельных катализаторов // *Каучук и резина*. 1986. № 1. С. 5–8.
- [5] Zhang Z., Cui D., Wang B., Liu B., Yang Y. Polymerization of 1,3-conjugated dienes with rare-earth metal precursors // *Molecular catalysis of rare-earth elements. Structure and bonding* / Ed by P. Roesky. Springer Berlin: Heidelberg, 2010. V. 137. P. 49–108. https://doi.org/10.1007/430_2010_16
- [6] Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization // *Adv. Polym. Sci.* 2006. P. 1–154. https://doi.org/10.1007/12_094
- [7] Левковская Е. И., Бубнова С. В., Бодрова В. С., Дроздов Б. Т., Васильев В. А. Полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем на основе соединений гадолиния // *Каучук и резина*. 2014. № 1. С. 12–15.
- [8] Левковская Е. И., Бубнова С. В., Васильев В. А., Цыпкина И. М. Физико-механические характеристики полиизопрена, полученного на катализаторе с использованием сольвата хлорида гадолиния // *Каучук и резина*. 2016. № 1. С. 10–12.
- [9] Monakov Y., Sigaeva N., Urazbaev V. Active sites of polymerization. Multiplicity: Stereospecific and kinetic heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005. P. 369–397.
- [10] Пат. РФ 2668977 (опубл. 2018). Способ получения каталитического комплекса и цис-1,4-полиизопрен, полученный с использованием этого каталитического комплекса.
- [11] Усманов Т. С., Спивак С. И., Усманов С. М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия, 2004. С. 119–145.
- [12] Бигаева Л. А., Усманов А. С., Гайсин Ф. Р., Усманов С. М. Обратная задача молекулярно-массового распределения и анализ функций распределения // *Башкир. хим. журн.* 2014. Т. 21. № 2. С. 65–59.
- [13] Усманов А. С., Спивак С. И., Насыров И. Ш., Усманов С. М. Расчет функции распределения активных центров в процессе ионно-координационной полимеризации // *Системы управления и информационные технологии*. 2004. № 4. С. 34–38.
- [14] Тихонов А. Н., Леонов А. С., Ягола А. Г. Нелинейные некорректные задачи. М.: Наука, 1995. С. 91–140.
- [15] Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. С. 101–156.
- [16] Усманов Т. С., Усманов А. С., Усманов С. М., Ягола А. Г. Обратные задачи формирования молекулярно-массового распределения в процессах полимеризации // *Выч. методы и програм.* 2006. Т. 7. № 4. С. 294–299.
- [17] Пантелеев А. В., Летова Т. А. Методы оптимизации в примерах и задачах. СПб: Лань, 2015. С. 317–366.
- [18] Зоркальцев В. И., Мокрый И. В. Алгоритмы внутренних точек в линейной оптимизации // *Сиб. журн. индустр. матем.* 2018. Т. 21. № 1. С. 11–20. <https://doi.org/10.17377/sibjim.2018.21.102>
- [19] Захаров В. П., Мингалеев В. З., Берлин А. А., Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А., Захарова Е. М. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-цис-полиизопрена // *Хим. физика*. 2015. Т. 34. № 3. С. 69–75. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030139> [Zakharov V., Mingaleev V., Berlin A., Nasyrov I., Zhavoronkov D., Zakharova E. Kinetic inhomogeneity of titanium- and neodymium-based catalysts for the production of cis-1,4-polyisoprene // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2015. V. 9. P. 300–305. <https://doi.org/10.1134/S199079311502013X>].
- [20] Deberdeev R., Berlin A., Dyakonov G., Zakharov V., Monakov Y. Fast chemical reaction in turbulent flows: Theory and practice. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire (Unnited Kingdom): Smithers Rapra, 2013. P. 3–101.
- [21] Захаров В. П., Мингалеев В. З., Захарова Е. М., Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А. Совершенствование стадии приготовления неодимового катализатора в производстве изопренового каучука // *ЖПХ*. 2013. Т. 86. № 6. С. 967–971 [Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Zakharova E. M., Nasyrov I. Sh., Zhavoronkov D. A. Improvement of the neodymium catalyst preparation step in isoprene rubber production // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 6. P. 909–913. <https://doi.org/10.1134/S1070427213060219>].

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА И 5-ГИДРОКСИ-1,3,6-ТРИМЕТИЛУРАЦИЛА — ЭФФЕКТИВНЫХ ИММУНОМОДУЛЯТОРОВ И АНТИОКСИДАНТОВ

© А. Р. Гимадиева, Ю. З. Хазимуллина, И. Б. Абдрахманов, А. Г. Мустафин

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
(УФИХ УФИЦ РАН),
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71
E-mail: alf_gim@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 ноября 2021 г.
После доработки 14 марта 2022 г.
Принята к публикации 8 апреля 2022 г.

5-Гидрокси-6-метилурацил — действующее вещество иммуностимулятора оксиметилурацил с широким спектром фармакологической активности. Способ его получения основан на окислении 6-метилурацила $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в условиях реакции Эльбса. Изучено окисление 6-метилурацила по Эльбсу в присутствии металлофталоцианиновых катализаторов окисления. Подобраны условия, позволяющие увеличить выход 5-гидрокси-6-метилурацила до 95%. Установлено, что наиболее активными катализаторами являются фталоцианины Fe(II) , Fe(III) и Co .

Ключевые слова: оксиметилурацил; реакция Эльбса; фталоцианиновые катализаторы окисления
DOI: 10.31857/S0044461822030112, EDN: DFXZKQ

Азотсодержащие гетероциклические соединения, в том числе соединения пиримидиновой структуры, составляют существенную часть современного арсенала лекарственных средств. Спектр фармакологической активности пиримидинов достаточно широк и в значительной степени определяется их структурной близостью к эндогенным пиримидиновым основаниям, нуклеозидам и нуклеотидам, играющим важнейшую роль в механизмах наследственности и обмена веществ. 5-Гидрокси-6-метилурацил — соединение, принадлежащее к классу пиримидинов, является действующим веществом иммуномодулятора оксиметилурацил с широким спектром фармакологической активности, механизм действия которого связан с его высокой антиоксидантной активностью [1]. Перспективным для медицинского примене-

ния является также одно из производных 5-гидрокси-6-метилурацила — 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацил, который по антиоксидантной активности и биодоступности превосходит аналог — 5-гидрокси-6-метилурацил [2]. Известные способы получения 5-гидрокси-6-метилурацила и 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила отличаются невысокими выходами целевых соединений [3–8] или многостадийностью [9, 10].

Цель исследования — разработка способа получения с высоким выходом 5-гидрокси-6-метилурацила — действующего вещества лекарственного препарата оксиметилурацил и его 1,3-диметилированного производного путем оптимизации условий окисления 6-метилурацила в условиях реакции Эльбса.

Экспериментальная часть

ЯМР ^1H и ^{13}C спектры производных 6-метилурацила регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500 MHz с рабочей частотой 500.13 МГц (^1H) и 125.73 МГц (^{13}C) с 5 мм QNP-датчиками при постоянной температуре образца 298 К. Растворитель — DMSO- d_6 , D $_2$ O, внутренний стандарт — тетраметилсилан. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H приведены в миллионных долях (м. д.). Элементный анализ выполняли на автоматическом CHNS-анализаторе Euro-EA 3000. Температуры плавления определены на комбинированных столиках Boetius. ИК-спектры получены на спектрофотометре IR Prestige-21 Shimadzu в таблетках KBr.

В работе использовали воду, свежеперегнанную на аквадистилляторе ДЭ-4-02 «ЭМО» (ЗАО «Завод «Электромедоборудование»), 6-метилурацил (99%, ООО Chemical Line), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ч.д.а., Panreac), NaOH (ч.д.а., ООО «Реахим»), H_2SO_4 (х.ч., ООО «Сигма Тек»), диметилсульфат (99%, ООО Chemical Line), хлороформ (х.ч., АО «Химреактивснаб»), этиловый спирт (х.ч., ООО ТД «Химмед»), фталоцианиновые катализаторы — фталоцианин Co, Fe(II), Fe(III), Mn, Ni, Zn, синтезированные по методике [11] из фталонитрила (ч., Merck) и кристаллогидратов солей металлов: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «Реахим»), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «Реахим»), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «Реахим»), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., Panreac), $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «Реахим»), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «Реахим»), 1,3,6-триметилурацил, синтезированный по методике [12] из 6-метилурацила, диметилсульфата и NaOH.

6-Метилурацил-5-аммонийсульфат (2). В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, наливали 10 мл дистиллированной воды, присыпали 0.023 моль 6-метилурацила (1), к полученной суспензии приливали 11 мл предварительно приготовленного 24%-ного раствора NaOH. К полученной густой массе 2,4-динатриевой соли 6-метилурацила при перемешивании порциями прибавляли 0.034 моль $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, после чего добавляли 0.05 мас% фталоцианина Co. Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение 4 ч. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры медленно приливали концентрированную H_2SO_4 до pH 6–7 по лакмусовой бумаге, оставляли на 12 ч, выпавшие кристаллы белого цвета отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе. Выход 92%. Т. пл. 328–330°C. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м. д.): 2.01 с (3H, CH_3C^6), 7.01 уш. с (4H, NH_4), 10.8 с (1H,

N^1H), 11.0 с (1H, N_3H). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м. д.): 14.74 (CH_3C^6), 125.77 (C^5), 144.51 (C^6), 150.52 ($\text{C}^2=\text{O}$); 160.82 ($\text{C}^4=\text{O}$).

Найдено (%): C 24.85, H 3.34, N 17.53, S 13.49.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$.

Вычислено (%): C 25.11, H 3.79, N 17.57, S 13.40, O 40.13.

По такой же методике получали 6-метилурацил-5-аммоний сульфат (2) в присутствии других катализаторов — фталоцианинов Fe(II), Fe(III), Mn, Ni, Zn.

5-Гидрокси-6-метилурацил (3). В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали 0.022 моль соединения (2), приливали 30 мл дистиллированной воды и нагревали до 80°C при постоянном перемешивании, прикапывали 0.022 моль концентрированной H_2SO_4 . Реакционную смесь перемешивали при этой температуре 1 ч, охлаждали, выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали холодной дистиллированной водой до pH 6–7 (2×5 мл), перекристаллизовывали из этанола. Выход 100%. Т. пл. 320°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3260 (—O); 1680 (—NH—CO—NH); 1660, 3100 ($\text{C}=\text{C}$); 1360 (δCH_3); 1260 (CO—NH); 1130 ($=\text{C}—\text{OH}$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м. д.): 1.9 с (3H, CH_3C^6), 8.0 уш. с (1H, OH), 10.3 с (1H, N^1H), 11.0 с (1H, N_3H). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м. д.): 13.02 (CH_3C^6), 128.42 (C^5), 131.87 (C^6), 149.96 ($\text{C}^2=\text{O}$); 161.41 ($\text{C}^4=\text{O}$).

Найдено (%): C 41.89, H 3.93, N 20.04.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$.

Вычислено (%): C 42.26, H 4.26, N 19.71, O 33.77.

1,3,6-Триметилурацил-5-аммонийсульфат (5). Получали по методике, описанной для соединения (2), из 0.005 моль 1,3,6-триметилурацила (4), 7 мл 24%-ного раствора NaOH, 0.0075 моль $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 0.05 мас% фталоцианина Co. Получали кристаллы белого цвета. Выход 73%. Т. пл. 210°C. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м. д.): 2.54 с (3H, $\text{CH}_3—\text{C}^6$), 3.05 с (3H, $\text{N}^3—\text{CH}_3$), 3.30 с (3H, $\text{N}^1—\text{CH}_3$), 7.01 с (4H, $\text{NH}_4—\text{C}^5$). Спектр ЯМР ^{13}C (D $_2$ O, δ , м. д.): 13.81 ($\text{CH}_3—\text{C}^6$), 27.31 ($\text{N}^3—\text{CH}_3$), 30.27 ($\text{N}^1—\text{CH}_3$), 126.39 (C^5), 130.86 (C^6), 154.50 (C^2), 154.96 (C^4).

По такой же методике получали 1,3,6-триметилурацил-5-аммонийсульфат (5) в присутствии других катализаторов — фталоцианинов Fe(II), Fe(III), Mn, Ni, Zn.

5-Гидрокси-1,3,6-триметилурацил (6). Способ 1. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали 0.05 моль соединения

(2) и к нему приливали охлажденный до 15°C раствор 0.5 моль NaOH в 50 мл дистиллированной воды. После полного растворения соединения (2) прикапывали в течение 0.5 ч 0.5 моль диметилсульфата. Затем реакционную смесь перемешивали на кипящей водяной бане 2 ч, охлаждали до комнатной температуры, вливали 20 мл хлороформа и перемешивали 10 мин, выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и сушили. Получали 5-гидрокси-3,6-диметилурацил с выходом 10%.

Маточный раствор, после отделения кристаллов 5-гидрокси-3,6-диметилурацила, экстрагировали хлороформом (5 × 20 мл), хлороформ отгоняли и получали целевой 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацил с выходом 93%.

Способ 2. 0.0037 моль 1,3,6-триметилурацил-5-аммонийсульфата (5) растворяли в 5 мл нагретой до 80°C дистиллированной воды, прикапывали 0.0037 моль концентрированной H₂SO₄, перемешивали при этой температуре в течение 1 ч. Реакционную смесь охлаждали, выпавшие кристаллы отфильтровывали, сушили. Получали 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацил с выходом 88%.

5-Гидрокси-1,3,6-триметилурацил. Белый порошок, т. пл. 185°C. Хорошо растворим в воде, хлороформе, спирте, ацетоне. Спектр ЯМР ¹H (D₂O, δ, м. д.): 2.22 с (3H, CH₃—C⁶), 3.23 с (3H, N³—CH₃), 3.32 (N¹—CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O, δ, м. д.): 12.36 (CH₃—C⁶), 27.4 (N³—CH₃), 31.194 (N¹—CH₃), 127.41 (C⁵), 136.46 (C⁶), 150.76 (C²), 160.20 (C⁴).

Найдено (%): С 49.22, Н 5.94, N 16.53.
C₇H₁₀N₂O₃.

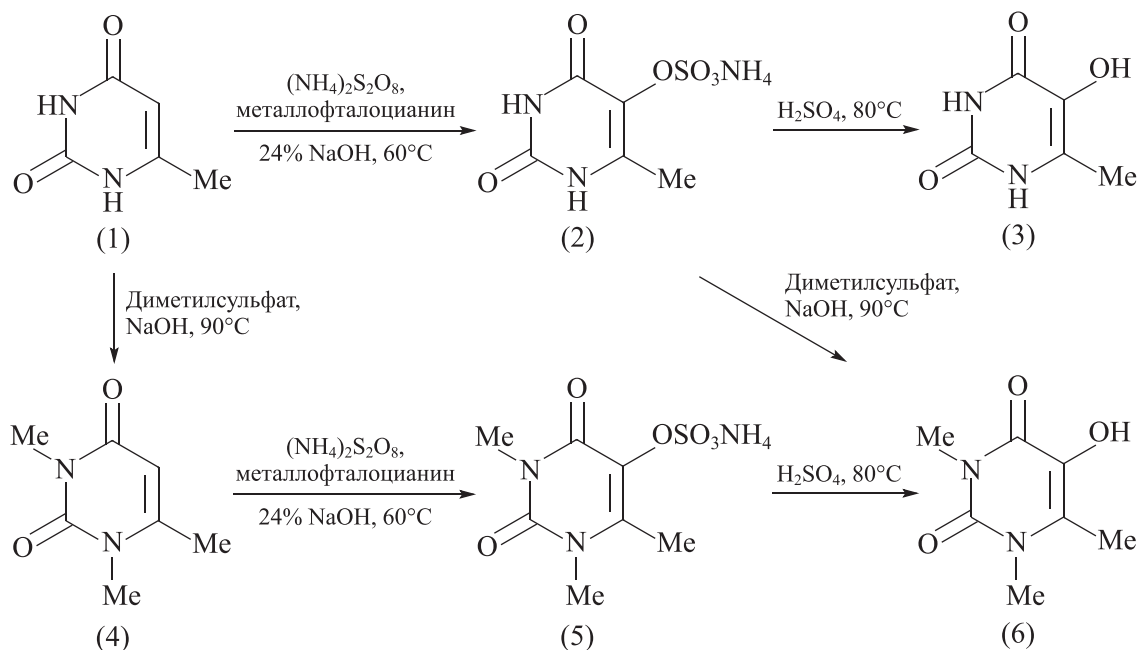
Вычислено (%): С 49.40, Н 5.92, N 16.46, О 28.24.

Обсуждение результатов

Одним из способов получения 5-гидрокси-6-метилурацила (3) является окисление 6-метилурацила (1) по Эльбсу с образованием 6-метилурацил-5-аммонийсульфата (2), кислотный гидролиз которого приводит к целевому соединению (3) (см. схему) [3–5]. Однако выход 5-гидрокси-6-метилурацила (3) не превышает 25–30%. Причиной низкого выхода 5-гидрокси-6-метилурацила (3) является неполная конверсия 6-метилурацила при его окислении в условиях реакции Эльбса, вероятно, вследствие расходования окислителя в побочных реакциях [13]. Вторая стадия процесса — кислотный гидролиз 6-метилурацил-5-аммонийсульфата (2) — протекает практически количественно.

Некоторые реакции окисления можно катализировать, например, металлофталоцианиновыми соединениями [14–16]. Каталитическая активность металлофталоцианинов обусловлена их строением: в плоской, циклической, с развитой системой π-сопряжения молекуле пятое и шестое координационные места иона центрального металла доступны для координирования молекул реагентов каталитической реакции, а развитая система π-сопряжения облегчает перераспределение электронной плотности внутри реакцион-

Схема



ного комплекса, что снижает активационный барьер реакции [17]. В исследовании были использованы следующие фталоцианиновые катализаторы окисления — фталоцианины Co, Fe(II), Fe(III), Mn, Ni, Zn.

В ходе предварительных экспериментов без применения катализатора были подобраны оптимальные условия окисления 6-метилурацила (табл. 1).

Установлено, что оптимальная температура окисления 6-метилурацила — 60–65°C; температура ниже 60°C недостаточна для окисления 6-метилурацила, а нагревание реакционной смеси выше 80°C ведет к более глубокому окислению 6-метилурацила с деструкцией пиримидинового кольца, в результате чего снижается выход 6-метилурацил-5-аммонийсульфата (2). Оптимальная продолжительность реакции окисления — 4 ч (табл. 1).

Эксперименты по окислению 6-метилурацила $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии катализаторов проводили в следующих условиях: 0.023 моль 6-метилурацила; соотношение 6-метилурацил:NaOH: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1:4:1.5 (моль:моль:моль); продолжительность реакции — 4 ч.

Без применения катализатора выход 6-метилурацил-5-аммонийсульфата (2) составляет не более 15%. При добавлении металлофталоцианинов в реакционную смесь выход целевого продукта существенно повышается.

Металлофталоцианиновые катализаторы вносили в количестве 0.00001–0.1 мас%, увеличивая количество катализатора в каждом последующем эксперименте в 10 раз. При добавлении в реакционную смесь 0.00001–0.001 мас% катализатора наблюдается увеличение выхода продукта от 29 до 60%. При увеличении количества вносимого катализатора до 0.01 мас% выход 6-метилурацил-5-аммонийсульфата (2) значительно повышается, особенно в случае фталоцианинов Co, Fe(II) и Fe(III). Максимальный выход 6-метилурацил-5-аммонийсульфата (2), равный 95%, достигается при введении в реакцию 0.05 мас% фталоцианина Fe(II). Однако при повышении количества катализатора до 0.1 мас% выход продукта снижается до 33–45% (табл. 2). Дальнейшее увеличение количества катализатора способствует еще большему уменьшению выхода 6-метилурацил-5-аммонийсульфата, вероятно вследствие деструкции пиримидинового кольца.

Наибольшую активность в реакциях окисления 6-метилурацила (1) показывают фталоцианины Fe(II), Co и Fe(III) (табл. 2). Внесение этих катализаторов в количестве 0.01–0.05 мас% повышает выход 6-метилурацил-5-аммонийсульфата (2) до 82–95%. Наименее активным оказался фталоцианин Zn. В его присутствии выход 6-метилурацил-5-аммонийсульфата (2) увеличивается до 72% (0.05 мас%). Активность

Таблица 1

Выход 6-метилурацил-5-аммонийсульфата при окислении 6-метилурацила в различных условиях (6-метилурацил:NaOH 1:4, моль:моль)

Соотношение 6-метилурацил: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, моль:моль	Температура, °C	Время, ч	Выход, %
1:0.75	40	4	10
1:1	40	4	10
1:1.5	40	4	10
1:2	40	4	14
1:3	40	4	15
1:1.5	60	1	3
1:1.5	60	2	6
1:1.5	60	4	15
1:1.5	60	6	15
1:1.5	60	8	14
1:1.5	60	10	15
1:1.5	20	4	5
1:1.5	40	4	10
1:1.5	60	4	15
1:1.5	80–90	4	10

Таблица 2

Выход 6-метилурацил-5-аммонийсульфата при окислении 6-метилурацила в присутствии фталоцианиновых катализаторов (6-метилурацил:NaOH:(NH₄)₂S₂O₈ 1:4:1.5, моль:моль:моль); температура 60°C; продолжительность реакции окисления — 4 ч)

Количество катализатора, мас%	Выход 6-метилурацил-5-аммонийсульфата, %					
	фталоцианин Co	фталоцианин Fe(II)	фталоцианин Fe(III)	фталоцианин Mn	фталоцианин Ni	фталоцианин Zn
0	15					
0.00001	29	37	33	35	30	27
0.0001	45	47	53	49	54	40
0.001	52	56	58	60	60	48
0.01	87	89	82	72	71	69
0.02	89	92	87	75	73	70
0.05	92	95	90	80	75	72
0.1	39	45	37	42	41	33
0.2	23	30	30	28	33	25

катализаторов уменьшается в ряду фталоцианин Fe(II) > фталоцианин Co > фталоцианин Fe(III) > фталоцианин Mn > фталоцианин Ni > фталоцианин Zn.

Вторая стадия процесса получения 5-гидрокс-6-метилурацила (3) — кислотный гидролиз 6-метилурацил-5-аммонийсульфата (2) — также требовала оптимизации условий реакции. Согласно требованиям к качеству лекарственного средства,¹ субстанция 5-гидрокс-6-метилурацила должна представлять собой порошок белого цвета. В ходе экспериментов было установлено, что при использовании 1.5–3 экв H₂SO₄ для гидролиза 6-метилурацил-5-аммонийсульфата (2) образующийся 5-гидрокс-6-метилурацил (3) нередко имеет окраску от светло-желтого до светло-коричневого оттенков в зависимости от количества взятой для гидролиза кислоты, в связи с чем требуется дополнительная очистка конечного продукта перекристаллизацией с углем, что приводит к потере целевого продукта. Для получения кристаллов 5-гидрокс-6-метилурацила белого цвета для гидролиза 6-метилурацил-5-аммонийсульфата достаточно 1 экв H₂SO₄ (табл. 3).

На выход 5-гидрокс-6-метилурацила (3) при кислотном гидролизе 6-метилурацил-5-аммонийсульфата (2) влияют также температура и длительность проведения реакции (табл. 3). Оптимальная продолжительность гидролиза — 1 ч. Гидролиз проводили при температурах 40–100°C. При повышении температуры от 40 до 80°C наблюдается увеличение выхода продукта

реакции от 90 до 99% (табл. 3). Дальнейшее повышение температуры до 100°C приводит к уменьшению выхода 5-гидрокс-6-метилурацила (3), что, вероятно, связано с деструкцией молекулы 5-гидрокс-6-метилурацила при высокой температуре. Действительно, в спектрах 5-гидрокс-6-метилурацила, полученного в результате гидролиза соединения (2) при температуре 100°C, зарегистрированы сигналы примесного 6-метилурацила.

Таким образом, оптимальные условия гидролиза 6-метилурацил-5-аммонийсульфата: соотношение 6-метилурацил-5-аммонийсульфат:H₂SO₄ 1:1 (моль:моль), продолжительность реакции — 1 ч, температура — 80°C.

Синтез 5-гидрокс-1,3,6-триметилурацила (6) проводили в условиях, подобранных для соединения (2), двумя альтернативными способами (см. схему). По первому способу 6-метилурацил-5-аммонийсульфат (2), полученный при окислении 6-метилурацила (1), обрабатывали диметилсульфатом в щелочной среде. При этом наряду с целевым 5-гидрокс-1,3,6-триметилурацилом выделен 5-гидрокс-3,6-диметилурацил, также проявляющий фармакологическую активность и обладающий мембраностабилизирующим и антирадикальным действием [18]. Выход целевого 5-гидрокс-1,3,6-триметилурацила суммарно по двум стадиям (в пересчете на 6-метилурацил) составляет 83–88% в зависимости от используемого катализатора.

По второму пути, в тех же условиях окисления, из 1,3,6-триметилурацила (4), предварительно полученного метилированием 6-метилурацила по методике [12], синтезирован с 73%-ным выходом промежу-

¹ ФСП 42-0415-2776-02. Оксиметилурацил, субстанция-порошок.

Таблица 3

Выход 5-гидрокси-6-метилурацила при различных условиях гидролиза 6-метилурацил-5-аммонийсульфата

Соотношение H ₂ SO ₄ :6-метилурацил-5- аммонийсульфат, моль:моль	Температура, °С	Время, мин	Выход, %	Цвет кристаллов 5-гидрокси-6-метилурацила
1:1	80	60	99	Белый
1.5:1	80	60	99	Светло-желтый
2:1	80	60	99	Желтый
3:1	80	60	99	Светло-коричневый
1:1	80	20	54	Белый
1:1	80	45	83	»
1:1	80	60	99	»
1:1	80	80	99	»
1:1	40	60	90	»
1:1	60	60	94	»
1:1	80	60	99	»
1:1	100	60	96	»

точный 1,3,6-триметилурацил-5-аммонийсульфат (5). Стадия гидролиза промежуточного соединения 5 также протекает с высоким выходом (88%). Суммарный выход 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила по двум стадиям 65–67%.

Выводы

Разработан способ получения 5-гидрокси-6-метилурацила и 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила окислением 6-метилурацила (NH₄)₂S₂O₈ в присутствии металлофталоцианинов с выходом 90–95 и 83–88% соответственно. Установлено, что внесение в реакционную смесь металлофталоцианиновых катализаторов способствует более полному окислению 6-метилурацила и увеличивает выход продукта реакции с 25–30 до 90–95%. Наибольшую активность показали фталоцианины кобальта, железа(II) и железа(III).

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН. Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории физико-химических методов анализа УФИХ УФИЦ РАН к.х.н. Ш. М. Салихову, Л. Б. Мавродиевой и Л. И. Емшиной за помощь в проведении спектральных исследований.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования 122031400278-2 и 122031400274-4.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. Р. Гимадиева и Ю. З. Хазимуллина — проведение экспериментов по синтезу фталоцианиновых катализаторов и окислению 6-метилурацила; И. Б. Абдрахманов — литературный поиск; А. Г. Мустафин — постановка задач исследования, интерпретация спектральных данных; А. Р. Гимадиева и А. Г. Мустафин — написание текста статьи.

Информация об авторах

Гимадиева Альфия Раисовна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2995-310X>

Хазимуллина Юлия Зулькифовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7441-5872>

Абдрахманов Ильдус Бариевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7609-5443>

Мустафин Ахат Газизьянович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8342-8787>

Список литературы

- [1] Гимадиева А. Р., Чернышенко Ю. Н., Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. Уфа: Гилем, 2013. 176 с.
- [2] Пат. РФ 2634731 (опубл. 2017). Комплексное соединение 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила с янтарной кислотой, проявляющее антидотную активность, и способ его получения.
- [3] Hurst D. T. Application of the Elbs persulfate oxidation to the preparation of 5-hydroxypyrimidines // *Austr. J. Chem.* 1983. V. 36. P. 1285–1289. <https://doi.org/10.1071/CH9831285>
- [4] Гашев С. Б., Гольцова Л. В., Смирнов Л. Д., Лезина В. П. 4-Метил-5-гидроксипиримидин и его N-оксиды. Синтез и исследования реакционной способности при электрофильном замещении // *Химия гетероцикл. соединений.* 1989. Т. 5. С. 636–640 [Gashev S. B., Gol'tsova L. V., Smirnov L. D., Lezina V. P. 4-Methyl-5-hydroxypyrimidine and its N-oxides: Synthesis and investigation of the reactivities in electrophilic substitution // *Chem. Heterocyclic Compounds.* 1989. V. 25. N 5. P. 530–535. <https://doi.org/10.1007/BF00482500>
- [5] Пат. РФ 2000298 (опубл. 1993). 6-Метилурацил-5-аммонийсульфат в качестве исходного соединения для синтеза оксипроизводных 6-метилурацила.
- [6] Пат. РФ 2126391 (опубл. 1999). Способ синтеза 5-гидрокси-6-метилурацила.
- [7] Разумова О. А., Злотский С. С., Бурангулова Р. С. Экспериментальные исследования процесса получения 5-окси-6-метилурацила окислением 6-метилурацила // *Электрон. науч. журн. Нефтегаз. дело.* 2010. № 1. С. 16.
- [8] Петрова С. Ф., Нугуманов Т. Р., Лобов А. Н., Спирихин Л. В., Муринов Ю. И., Иванов С. П. Синтез метилпроизводных 5-гидрокси-6-метилурацила // *ЖОХ.* 2018. Т. 81. № 1. С. 143–146 [Petrova S. F., Nugumanov T. R., Lobov A. N., Spirikhin L. V., Murinov Yu. I. Synthesis of methyl-substituted derivatives of 5-hydroxy-6-methyluracil // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 1. P. 136–139. <https://doi.org/10.1134/S1070363218010231>].
- [9] Henze H. R., Kahlenberg E. N. Utilization of α,γ -dialkoxyacetoacetates in the synthesis of certain 2-thiouracils and uracils // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. N 7. P. 1664–1666. <https://doi.org/10.1021/ja01540a039>
- [10] Grabovskiy S. A., Murinov Y. I., Kabal'nova N. N. A new synthesis of 5-hydroxy-6-methyluracil // *Tetrahedron Lett.* 2012. V. 53. N 45. P. 6025–6028. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.08>
- [11] Алексанян К. Г., Стоколос О. А., Зайцева Ю. Н., Солодова Е. В., Бельшева Д. А., Ботин А. А. Синтез фталоцианинов переходных металлов и их применение в качестве присадок к смазочным материалам // *НефтеГазоХимия.* 2018. № 3. С. 44–48.
- [12] Zajue M. A., Zakrzewski A. G., Kowal M. G., Nazayan S. A novel method of caffeine synthesis from uracil // *Synth. Commun.* 2003. V 33. N 19. P. 3291–3297. <https://doi.org/10.1081/SCC-120023986>
- [13] Кривоногов В. П., Толстиков Г. А., Ахунов И. Р., Казаков В. П., Комиссаров В. Д., Муринов Ю. И. Кинетические закономерности окисления метилурацила в реакции Эльбса // *Хим.-фарм. журн.* 1997. Т. 31. № 12. С. 36–39 [Krivonogov V. P., Tolstikov G. A., Akhunov I. R., Kazakov V. P., Komissarov V. D., Murinov Yu. I. Kinetics of methyluracil oxidation by the Elbs reaction // *Pharm. Chem. J.* 1997. V. 31. P. 663–666. <https://doi.org/10.1007/BF02464252>].
- [14] Кислицын А. Н., Клабукова И. Н., Косюкова Л. В., Трофимов А. Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления α -пинена кислородом воздуха. Сообщение 1 // *Химия раст. сырья.* 2003. № 1. С. 53–59.
- [15] Борисенкова С. А., Гиренко Е. Г., Михаленко С. А., Негримовский В. М., Соловьева Л. И., Каля О. Л., Лукьянец Е. А. Новые высокоэффективные катализаторы окисления на основе заряженных форм фталоцианинов // *Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2002. Т. 43. № 3. С. 192–193.
- [16] Пат. РФ 2045531 (опубл. 1995). Замещенные фталоцианины железа в качестве катализатора окисления лейкосоединений триарилметановых красителей и способ получения триарилметановых красителей.
- [17] Ениколопян Н. С., Богданова К. А., Аскаров К. А. Металлокомплексы порфиновых и азапорфиновых соединений как катализаторы реакции окисления молекулярным кислородом // *Успехи химии.* 1983. Т. 52. Вып. 1. С. 20–42 [Enikolopyan N. S., Bogdanova K. A., Askarov K. A. Metal complexes of porphine and azaporphine compounds as catalysts of reactions involving oxidation by molecular oxygen // *Russ. Chem. Rev.* 1983. V. 52. N 1. P. 13–26. <https://doi.org/10.1070/RC1983v052n01ABEH002794>].
- [18] Пат. РФ 2066319 (опубл. 1996). 5-Гидрокси-3,6-диметилурацил, проявляющий мембраностабилизирующую и антирадикальную активность.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ БИОВОССТАНОВЛЕНИЕ 5-ГЕКСЕН-2-ОНА В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ ФЕРОМОНОВ НАСЕКОМЫХ

© Н. И. Петухова^{1,*}, В. В. Зорин¹, А. Р. Сакаева¹, А. В. Митягина¹,
Э. Р. Нуриева², В. А. Выдрина², М. П. Яковлева², Г. Ю. Ишмуратов^{2,**}

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ),
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

² Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
(УФИХ УФИЦ РАН),
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71
E-mail: *biocatNP@yandex.ru, **insect@anrb.ru

Поступила в Редакцию 13 ноября 2019 г.

После доработки 21 марта 2022 г.

Принята к публикации 16 апреля 2022 г.

Исходя из коммерчески доступного 5-гексен-2-она (аллилацетона) синтезированы (2S)-тридецилацетат (половой феромон плодовой мушки *Drosophila mulleri*) и (S)-1-метилбутиловые эфиры (2E)-2-метилпент-2-еновой и (2E)-2,4-диметилпент-2-еновой кислот (компоненты агрегационного феромона зернового точильщика *Rhyzopertha dominica*) с общим выходом 31.0, 28.8 и 29.2% соответственно в расчете на исходный кетон. Ключевыми стадиями процесса являлись: реакция энантиселективного биовосстановления 5-гексен-2-она с помощью клеток актинобактерий *Rhodococcus erythropolis* A-25 до (S)-5-гексен-2-ола с выходом 77% (ее 98.4%) и хемоселективно протекающие реакции озонолитического расщепления (S)-5-гексен-2-илацетата с последующим восстановлением пероксидных продуктов с помощью NaBH_4 до (S)-5-гидроксипентан-2-илацетата с выходом 88%, трансформации (S)-4-ацетокси-1-тозилкоксипентана в (2S)-тридецилацетат с выходом 58% катализированным дилитийтетрафторкупратом кросс-сочетанием с реагентом Гриньяра из н-октилбромидом, а также восстановление тозилата по обеим сложноэфирным группам с помощью литийалюмогидрида до (S)-пентан-2-ола (выход 79%), в дальнейшем этерифицированного хлорангидами (2E)-2-метилпент-2-еновой кислоты или (2E)-2,4-диметилпент-2-еновой кислоты с выходом 68 и 69% соответственно.

Ключевые слова: 5-гексен-2-он; актинобактерии *Rhodococcus erythropolis*; энантиселективное биовосстановление; феромоны насекомых; синтез

DOI: 10.31857/S0044461822030124, EDN: DFZJRF

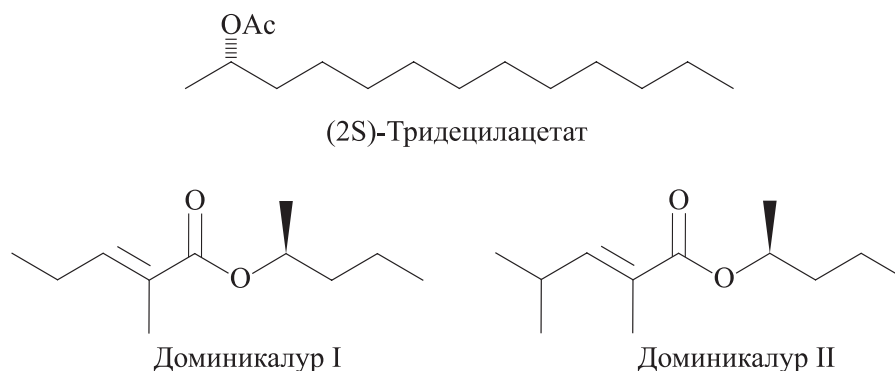
В основе борьбы с вредителями зерна и зернопродуктов, в том числе и зерновыми точильщиками, лежит дезинсекция, включающая в себя фумигацию (обработку газом фосфином на основе фосфида алюминия или фосфида магния), а также обработка аэрозолями или водными растворами пестицидов. Однако нет таких химических средств защиты растений, которые были бы совершенно безвредны для животного мира и человека. Широкое их использование способствует повышению резистентности вредных видов насекомых к пестицидам, загрязне-

нию продуктов питания и окружающей среды, росту заболеваемости людей. Этих недостатков лишены феромоны — вещества, вырабатываемые и выделяемые в окружающую среду самими насекомыми и вызывающие специфическую ответную реакцию у воспринимающих их особей того же биологического вида. В настоящее время феромоны являются наиболее приемлемыми средствами для интегрированной защиты растений, предполагающей не полное уничтожение вредоносных насекомых, а поддержание их численности на экономически безопасном уровне

с минимальным воздействием на другие организмы в биоценозе. Феромоны (особенно агрегационные и половые) очень часто являются основной связующей нитью между особями одного вида, обеспечивающей сближение первоначально разделенных пространством насекомых. Эту связь легко оборвать, манипулируя синтетическим феромоном: можно либо привлечь насекомое и уничтожить его, например фиксируя на клеевых ловушках, либо дезориентировать самцов и самок в период спаривания созданием в воздухе концентраций полового феромона, намного превышающих естественную. В частности, синтети-

ческие феромоны могут быть использованы для контроля численности зернового точильщика *Rhyzopertha dominica* — жука-вредителя, паразитирующего на семенах злаковых культур, а также плодовой мушки — дрозофилы обыкновенной *Drosophila mulleri*.

Половой феромон плодовой мушки *Drosophila mulleri* представляет собой (2*S*)-тридецилацетат (1), а компонентами агрегационного феромона зернового точильщика *Rhyzopertha dominica* являются (*S*)-1-метилбутиловые эфиры (2*E*)-2-метилпент-2-еновой (2) и (2*E*)-2,4-диметилпент-2-еновой (3) кислот (доминикалур I и доминикалур II соответственно) [1]:



Для получения полового феромона плодовой мушки *Drosophila mulleri* — (2*S*)-тридецилацетата ранее были использованы реакции 1-иоднонана с (*S*)-пропиленоксидом [2], последовательные реакции окисления по Уоккеру–Цудзи и Байеру–Виллигеру (*S*)-3-метилтетрадец-1-ена, полученного из (3*S*),7-диметил-1,6-октадиена((*S*)-дигидромирцена) [3], энантиоселективного литирования и метилирования 1-додеканола с помощью (–)-спартеина с последующим асимметричным депротонированием карбамата [4], гидролитического кинетического разделения рацемического 1,2-эпокситридекана под действием (*R,R*)-(+)-salen комплекса Co(II) [5], Mn(salen)-катализируемого асимметричного эпоксидирования (*Z*)-тридец-2-ен-4-ина [6], ферментативного разделения (*RS*)-4-(бутилтеллурил)бутан-2-ола липазой-Б из *Candida antarctica* (CALB) [7], энантиоселективного гидролиза 2-ацетилтридекана или ацетилирования тридекан-1-ола с помощью липазы *Candida antarctica* (Novozym 435) [8], α -алкилирования пропиофенона энантиодифференцирующим (*S*)-SAMP-реагентом [9], энантиоселективного восстановления пекарскими дрожжами 5-(*p*-толуолсульфонил)пентан-2-она [10], энзиматического расщепления рацемического 2-тридецилацетата с помощью липазного катализатора PS (из *Pseudomonas cepacia*) [11], ацетилирования рацемического тридекан-2-ола с использованием липазы

печени свиньи (PPL) [12] с энантиомерным избытком (*ee*) от 45.3 до 98%.

Известные методы синтеза компонентов агрегационного феромона зернового точильщика *Rhyzopertha dominica* — доминикалуры I и II — базируются на реакциях этерификации (*S*)-пентан-2-ола (4) [13]. Для синтеза последнего ранее было использовано гидридное восстановление (4*S*)-ацетокси-1-тозилокси-пентана, доступного из (*S*)-(+)-дигидромирцена (*ee* 50%) [3], восстановление (*E*)-пент-3-ен-2-она с помощью модифицированного алюминийгидридом бинафтола BINAL-H (*ee* 63%) [14], трансэтерификация в кинетических условиях трифторэтиллауратом в присутствии липазы печени свиньи рацемического пентан-2-ола и (3*E*)-пентен-2-ола (с последующим гидрированием) (*ee* 74 и 91% соответственно) [15]. Применение модифицированной реакции Шарплесса к (3*E*)-пент-3-ен-2-олу позволило выделить из рацемической смеси его непрореагировавший (*S*)-изомер (*ee* 90%), далее прогидрированный [16]. Восстановлением пентан-2-она алькогальдегидрогеназой из *Thermoanaerobium brockii* (*S*)-пентан-2-ол получен с оптической чистотой 79% [17]. Использование глутаминовой кислоты [18] и (*S*)-этиллактата [19] дало целевые доминикалуры I и II с энантиомерным избытком более 95%. Асимметрическая индукция с использованием

в качестве оптически активных агентов хиральных бор- [20, 21] и олово-органических соединений [22] позволила синтезировать (*S*)-пентан-2-ол с энантиомерной чистотой 70, 75 и 100% соответственно. На основе этил-(3*S*)-гидроксипуантата, как продукта ферментативного восстановления ацетоуксусного эфира почвенным штаммом дрожжей 80-11, доминикануры I и II синтезированы с оптической чистотой 94% [23].

Исходя из 5-гексен-2-она (аллилацетона) (5) был получен целый ряд феромонов насекомых. Без восстановления кето-функции он был использован в синтезах 11-оксо-3,6-додекадиеновой кислоты — ациклического предшественника макролидного феромона суринамского мукода *Oryzaephilus surinamensis* и рисоеда ложносуринамского *Oryzaephilus mercator* [24], 6,14-диметилпентадекан-2-она — полового феромона самок лишайниковых молей *Lyclethia dharmadharma* [25], 1,7-диметилнонилового эфира пропановой кислоты — полового феромона самок западного кукурузного жука *Diabrotica virgifera virgifera* [26], 10*R*-метил-2-тридеканона — полового феромона самок жука-листоеда одиннадцатиточечного *Diabrotica undecimpunctata* [27] и (1*S*,2*S*)-(-)-(1,2-диметил-3-метиленициклопентил)-ацетальдегида — полового феромона самок ананасового мучнистого червеца *Dysmicoccus brevipes* [28].

Ранее нами сообщалось [29, 30] о возможности применения глицерина для получения энзиматически активной биомассы дрожжей *Pichia fermentans* 87-9 и использовании этого клеточного биокатализатора для энантиоселективного восстановления аллилацетона в (*S*)-5-гексен-2-ол (6) — ключевой полупродукт в синтезах оптически активных (2*S*,7*S*)-дибутироксинонана — полового феромона оранжевой злаковой галлицы *Sitodiplosis mosellana* и противоопухолевого препарата (-)-спонгидипсина (*ee* 99%). Отмечалось, что клетки дрожжей *Pichia fermentans* 87-9 проявляют наибольшую эффективность по выходу и энантиоселективности лишь при относительно низких (около 5 г·л⁻¹) концентрациях субстрата.

Цель работы — синтез (2*S*)-тридецилацетата (оптически активного полового феромона плодовой мушки *Drosophila mulleri*) и (*S*)-1-метилбутиловых эфиров (2*E*)-2-метилпент-2-еновой и (2*E*)-2,4-диметилпент-2-еновой кислот (оптически активных компонентов агрегационного феромона зернового точильщика *Rhyzopertha dominica*) из коммерчески доступного 5-гексен-2-она (аллилацетона) с применением на ключевой стадии его энантиоселективного биовосстановления до (*S*)-5-гексен-2-ола.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на приборе IR-Prestige-21 (Fourier Transform Spectrophotometer, Shimadzu) в тонком слое. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре BRUKER AM-500 (рабочая частота 500.13 МГц для ¹H и 125.76 МГц для ¹³C) в растворах CDCl₃. За внутренний стандарт принимали значение сигналов хлороформа: в ЯМР ¹H — примесь протонов в дейтерированном растворителе (δ 7.27 м. д.), в ЯМР ¹³C — средний сигнал CDCl₃ (δ 77.00 м. д.). Контроль тонкослойной хроматографии (ТСХ) осуществляли на SiO₂ марки Sorbfil ПТСХ-АФ-А 10 × 10 (ООО «Имид»). Хроматографический анализ проводили на приборе GC-9A, Shimadzu (неподвижная фаза PEG-20M, кварцевая капиллярная колонка длиной 25 м, диаметром 0.2 мм; газ-носитель — гелий). Оптическое вращение измерено на поляриметре PerkinElmer-141-МС. Текущий контроль состава реакционной смеси на стадии биовосстановления проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.2 (ЗАО «СКБ Хроматэк») (капиллярная колонка SupelcoAstec CHIRALDEX B-PM 30 м × 0.25 мм × 0.12 мкм, температура колонки 60–220°C, нагрев 5 град·мин⁻¹; газ-носитель — гелий, давление газа-носителя 100 кПа; расходы: водорода 30 мл·мин⁻¹, воздуха 300 мл·мин⁻¹). Для культивирования микроорганизмов использовали биологический термостат ТС-1/80 СПУ (ОАО «Смоленское специальное конструкторско-технологическое бюро систем программного управления»). Стерилизацию питательной среды осуществляли в стерилизаторе паровом ВК-75 (АО «Тюменский завод медицинского оборудования и инструментов»). Биотрансформацию проводили при перемешивании (180 об·мин⁻¹) на шейкере ES-20/60 (Biosan). Для центрифугирования суспензий микроорганизмов использовали центрифуги CM-50 (ELMI) и MPW-351 (MPWMed. Instruments). Концентрирование экстрактов, содержащих продукт биовосстановления 5-гексен-2-она, проводили путем отгонки растворителя на ротационном испарителе RV 10 digital (IKA). Для озонирования использовали лабораторный озонатор ОГВК-02К (ООО «МЭЛП», входящее в Научно-технологический парк Санкт-Петербургского государственного политехнического университета). Дистиллированную воду получали с помощью аквадистиллятора ДЭ-4М (ООО «Завод «Электромедоборудование»).

Для проведения реакций, выделения и очистки продуктов применяли следующие реактивы: 5-гексен-2-он (Sigma-Aldrich, 99%, ЕС № 203-675-1),

NaCl (Sigma-Aldrich, 99%, ЕС № 231-598-3), MgSO_4 безводный (Sigma-Aldrich, 99%, ЕС № 231-298-2), уксусный ангидрид (Sigma-Aldrich, 99%, ЕС № 203-564-8), 4-диметиламинопиридин (Sigma-Aldrich, 99%, ЕС № 214-353-5), натрия боргидрид (Sigma-Aldrich, 98%, ЕС № 241-004-4), уксусную кислоту (Sigma-Aldrich, 99%, ЕС № 200-580-7), Na_2SO_4 безводный (Sigma-Aldrich, 99%, ЕС № 231-820-9), *para*-толуолсульфонилхлорид (Sigma-Aldrich, 98%, ЕС № 202-684-8), растворители — изопропанол (х.ч., АО «Экос-1»), диэтиловый эфир безводный (х.ч., АО «Экос-1»), пиридин безводный (Sigma-Aldrich, 99%, ЕС № 203-809-9), метанол безводный (Sigma-Aldrich, 99%, ЕС № 200-578-6), хлористый метилен (х.ч., ООО «АО Реахим»), триэтиламин безводный (х.ч., АО «Экос-1»), тетрагидрофуран безводный (х.ч., АО «Экос-1»). Для получения биомассы микроорганизмов использовали ГРМ-агар (питательный агар для культивирования микроорганизмов, ФБУН «Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии»), дрожжевой экстракт (аминный азот $\geq 4\%$, ООО «Диаэм»), глюкозу (х.ч., ООО НПФ «Башхимсервис»). Фосфатный буферный раствор для промывки биомассы микроорганизмов и проведения биовосстановления 5-гексен-2-она готовили на основе $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ООО «Химсервис») и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ООО «Химсервис»). Для приготовления 1 л фосфатного буферного раствора (0.1 М, pH 7) смешивали растворы $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($35.82 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, 305 мл) и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($15.61 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, 195 мл), доводили объем смеси дистиллированной водой до 1 л.

Получение биокатализатора. В качестве биокатализатора для энантиоселективного восстановления 5-гексен-2-она использовали клетки актинобактерий *Rhodococcus erythropolis* A-25. Штамм актинобактерий получен из музея культур микроорганизмов кафедры биохимии и технологии микробиологических производств ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». Для получения биомассы микроорганизмов использовали агаризованную питательную среду следующего состава: ГРМ-агар — 40 г, глюкоза — 10 г, дрожжевой экстракт — 5 г; вода водопроводная — 1 л. Питательную среду в количестве 2 л стерилизовали автоклавированием в течение 30 мин при температуре 120°C . Выращивание микроорганизмов осуществляли на чашках Петри при температуре 30°C в течение 72 ч. Биомассу собирали с поверхности среды и суспендировали в 200 мл 0.1 М фосфатного буферного раствора для удаления остатков среды. Промытую биомассу отделяли от буфера центрифугированием

при $7000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 5 мин. Полученную сырую биомассу в количестве 79.9 г использовали для трансформации.

(S)-5-гексен-2-ол (6). Восстановление 5-гексен-2-она (5) осуществляли в 360 мл 0.1 М фосфатного буферного раствора (pH 7), содержащего 79.9 г сырой биомассы ($48.8 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ абсолютно сухих веществ), 39.94 мл изопропанола и 6.75 г (68.9 ммоль) субстрата. Реакционную смесь в равных количествах помещали в две колбы емкостью 250 мл и перемешивали на шейкере ($180 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$) в течение 1 ч. Продукт трансформации выделяли из осветленной центрифугированием ($7000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, 5 мин) и высушенной хлористым натрием реакционной смеси путем двукратной экстракции диэтиловым эфиром (1:1). Объединенные органические вытяжки сушили безводным сульфатом магния. Концентрирование продукта проводили путем отгонки растворителя на ротационном испарителе. Остаток хроматографировали (SiO_2 , гексан– Et_2O , 7:3). Получили 5.20 г (77%) неопределенного спирта (6). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +14.76$ (с 2.8, CHCl_3) (ee 98.4%), ср. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +12.10$ (с 4.6, CHCl_3) (ee 80%) [31]. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3435 (OH), 3019 ($=\text{CH}-$), 1598 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д., J, Гц): 1.19 д (3H, H-1, $J = 6.2$), 1.47–1.58 м (2H, H-3), 1.99 уш. с (1H, OH), 2.15–2.23 м (2H, H-4), 3.79 квин. ($J = 6.2$, 1H, H-2), 4.95–5.01 м (2H, H-6), 5.81–5.89 м (1H, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 22.77 (CH_3 , C-1), 30.09 (CH_2 , C-4), 36.27 (CH_2 , C-3), 66.57 (CH, C-2), 115.89 (CH_2 , C-6), 138.52 (CH, C-5).

(S)-5-Гексен-2-илацетат (7). К 5.00 г (50 ммоль) неопределенного спирта (6) приливали 31 мл смеси (2:3) уксусный ангидрид–пиридин и добавляли небольшой кристаллик 4-диметиламинопиридина, перемешивали 48 ч, разбавляли 250 мл диэтилового эфира, последовательно промывали насыщенными растворами (по 20 мл) CuSO_4 , NaHCO_3 и NaCl, сушили MgSO_4 и упаривали. Получили 6.53 г (92%) неопределенного ацетата (7). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +9.52$ (с 1.8, CHCl_3). ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3021 ($=\text{CH}-$), 1730 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1600 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д., J, Гц): 1.40 д (3H, H-1, $J = 6.6$ Гц), 1.47–1.61 м (2H, H-2), 1.89 с (3H, CH_3COO), 2.11–2.15 м (2H, H-4), 4.67–4.75 м (2H, H-2), 4.98–5.03 м (2H, H-6), 5.80–5.86 м (1H, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 21.00 (CH_3COO), 22.84 (CH_3 , C-1), 30.19 (CH_2 , C-4), 36.57 (CH_2 , C-3), 70.42 (CH, C-2), 116.30 (CH_2 , C-6), 138.53 (CH, C-5), 170.51 (CH_3COO).

(S)-5-Гидроксипентан-2-илацетат (8). Через раствор 6.20 г (43.7 ммоль) неопределенного ацетата (7) в 100 мл метанола при перемешивании ($-4 \div -2^\circ\text{C}$)

барботировали озono-кислородную смесь (производительность озонатора 40 ммоль O_3 /ч) до поглощения 44 ммоль озона. Реакционную смесь продували аргоном, разбавляли 25 мл метанола и при перемешивании (10°C) добавляли 2.16 г (56.7 ммоль) $NaBH_4$. Перемешивали 3 ч при комнатной температуре. Затем добавляли смесь 0.87 мл уксусной кислоты и 87 мл воды (10°C), перемешивали 0.5 ч при комнатной температуре. Органический слой отделяли, водный экстрагировали хлористым метиленом (3 × 60 мл), органический слой промывали насыщенным раствором $NaCl$, сушили Na_2SO_4 и упаривали. Получили 5.61 г (88%) гидроксиацетата (8). $[\alpha]_D^{20} + 16.78$ (с 0.8, CH_2Cl_2), ср. $[\alpha]_D^{25.1} + 15.33$ (с 0.5, CH_2Cl_2) (*ee* 90%) [32]. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1730 (O—C=O), 3430 (OH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 1.47 д ($J = 6.3$, 3H, H-1), 1.43–1.53 м (4H, H-3, H-4), 1.88 с (3H, CH_3COO), 3.09 уш. с (1H, OH), 3.46 т ($J = 5.8$, 2H, H-5), 4.13–4.76 м (1H, H-2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м. д.): 21.00 (CH_3COO), 21.84 (CH_3 , C-1), 28.59 (CH_2 , C-4), 32.30 (CH_2 , C-3), 62.19 (CH_2 , C-5), 71.00 (CH , C-2), 171.20 (CH_3COO).

(S)-4-Ацетокси-1-тозилокси-пентан (9). К раствору 5.00 г (34.2 ммоль) ацетоксиспирта (8) в 132 мл сухого хлористого метилена добавляли 9.90 г (51.3 ммоль) *para*-толуолсульфонилхлорида, 9.5 мл (68.4 ммоль) триэтиламина и 0.15 г (0.17 ммоль) диметиламинопиридина, реакцию смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. После завершения реакции реакцию смесь подкисляли 1 н водным раствором HCl и экстрагировали хлористым метиленом (3 × 100 мл). Органический слой промывали насыщенным раствором $NaCl$, сушили $MgSO_4$ и упаривали. Получили 8.82 г (86%) ацетокситозилата (9). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1176, 1356 (S=O), 1250 (O—C—O), 1610 (Ar), 1735 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 1.18 д (3H, CH_3C-4 , $J = 6.0$), 1.51–1.75 м, (4H, H-2, H-3), 2.00 с (3H, CH_3CO_2), 2.45 с (3H, CH_3-Ar), 4.03 т (2H, H-1, $J = 6.0$), 4.79–4.90 м (1H, H-4), 7.36, 7.79 оба д (4H, H—Ar, $J = 8.0$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м. д.): 21.00 (CH_3COO), 21.59 (CH_3 , C-1), 21.80 (CH_3-Ar), 28.52 (CH_2 , C-4), 31.97 (CH_2 , C-3), 71.22 (CH_2 , C-5), 71.14 (CH , C-2), 128.11, 130.10, 133.23, 145.07 (Ar), 170.89 (CH_3COO).

(2S)-Тридецилацетат (1). К перемешиваемому при $-75^\circ C$ (Ar) раствору реактива Гриньяра, полученному из 1.55 г (8.1 ммоль) *n*-октилбромид и 0.21 г (8.7 мг-ат) Mg в 8 мл абс. диэтилового эфира, прибавляли по каплям раствор 1.69 г (5.6 ммоль) ацетокситозилата (9) в 9 мл абс. тетрагидрофурана, затем добавляли 0.31 мл 0.2 М раствора Li_2CuCl_4 в

тетрагидрофуране. Реакционную массу перемешивали ($-70^\circ C$, 1 ч; $-10^\circ C$, 2 ч; $25^\circ C$, 2 ч), затем выливали в охлажденный раствор NH_4Cl и экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 60 мл). Объединенный экстракт последовательно промывали насыщенными растворами (по 10 мл) $NaCl$, $NaHCO_3$ и $NaCl$, сушили $MgSO_4$ и упаривали. Остаток хроматографировали на SiO_2 и получили 0.78 г (58%) ацетата (1). $[\alpha]_D^{21} + 4.52$ (с 0.95, гексан); ср. $[\alpha]_D^{18} + 4.50$ (с 0.98, гексан) (*ee* 98%) [4]. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1740 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 0.88 т (3H, H-13), 1.20 д (3H, H-1), 1.26–1.35 м (18H, H-4÷H-12), 1.45–1.48 м (2H, H-3), 2.01 с (3H, CH_3COO), 4.85–4.92 м (1H, H-2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м. д.): 19.90 (CH_3 , C-13), 21.24 (CH_3 , CH_3COO), 24.03 (CH , C-1), 22.65, 25.40, 29.33, 29.46, 29.53, 29.57, 29.61, 29.63, 31.90, 35.95 (CH_2 , C-3÷C-12), 70.97 (CH , C-2), 170.55 (CH_3 , CH_3COO).

(S)-Пентан-2-ол (4). К перемешиваемому (0°C, Ar) раствору 7.00 г (23.1 ммоль) ацетокситозилата (9) в 140 мл абс. диэтилового эфира прибавляли 0.98 г (25.9 ммоль) $LiAlH_4$. Реакционную массу перемешивали при 0°C 4 ч, затем добавляли 1.4 мл H_2O , поднимали температуру до комнатной, перемешивали 3 ч, осадок отфильтровывали и промывали 150 мл диэтилового эфира. Объединенный фильтрат сушили Na_2SO_4 и упаривали. Получили 1.61 г (79%) спирта (4). $[\alpha]_D^{23} + 11.75$ (с 3.3, $CHCl_3$); ср. лит. [19]: $[\alpha]_D^{28} + 11.34$ (с 5.0, $CHCl_3$) (*ee* 95%). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3040 (OH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 0.93 т ($J = 6.9$, 3H, H-5), 1.18 д ($J = 6.0$, 3H, H-1), 1.36–1.51 м (4H, H-3, H-4), 3.76–3.87 м (1H, H-2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м. д.): 14.10 (CH_3 , C-5), 18.91 (CH_3 , C-1), 23.55 (CH_2 , C-4), 41.51 (CH_2 , C-3), 67.93 (CH , C-2).

Этерификация (S)-пентан-2-ола (4) хлорангидридами (2E)-2-метилпент-2-еновой кислоты (10) или (2E)-2,4-диметилпент-2-еновой кислоты (11) (общая методика). Смесь (2E)-2-метилпент-2-еновой (10) или (2E)-2,4-диметилпент-2-еновой (11) кислоты (5.7 ммоль) [13] и 1.00 г (8.5 ммоль) тионилхлорида кипятили 0.5 ч. Избыток тионилхлорида упаривали в вакууме и к остатку добавляли 0.75 г (8.5 ммоль) (S)-пентан-2-ола (4) при 50°C в течение 0.5 ч. Смесь разбавляли диэтиловым эфиром (100 мл), промывали насыщенным раствором $NaCl$ (3 × 15 мл), сушили $MgSO_4$ и упаривали.

(1S)-Метилбутиловый эфир (2E)-2-метилпент-2-еновой кислоты (2). Получили 0.71 г (68%). $[\alpha]_D^{24} + 31.19$ (с 1.2, $CHCl_3$); ср. лит. [19]: $[\alpha]_D^{24} + 30.12$ (с 4.0, $CHCl_3$) (*ee* 95%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 0.90 т ($J = 7.5$, 3H, H-5'), 1.06 т ($J = 7.0$, 3H, H-5),

1.22 д ($J = 7.0$, 3H, H-1'), 1.28–1.63 м (4H, H-3', H-4'), 1.80 д ($J = 1.6$, 3H, CH₃-2), 2.07–2.22 м (2H, H-4), 4.82–4.98 м (1H, H-2'), 6.65 д. т ($J = 7.0$, 1.6, 1H, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м. д.): 12.8 (CH₃, CH₃-2), 13.7 (CH₃, C-5'), 17.1 (CH₃, C-5), 18.6 (CH₂, C-4'), 19.9 (CH₂, C-4), 22.1 (CH₃, C-1'), 36.0 (CH₂, C-3'), 70.1 (CH, C-2'), 127.8 (C, C-2), 143.2 (CH, C-3), 167.9 (C, COO).

(1*S*)-Метилбутиловый эфир (2*E*)-2,4-диметилпент-2-еновой кислоты (3). Получили 0.77 г (69%). $[\alpha]_D^{23} +34.13$ (c 2.6, CHCl₃), ср. $[\alpha]_D^{23} +32.95$ (c 3.0, CHCl₃) (ee 95%) [19]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м. д., J , Гц): 0.91 т ($J = 7.0$, 3H, H-5'), 1.05 д ($J = 7.0$, 6H, H-5, CH₃-4), 1.09 д ($J = 7.0$, 3H, H-1'), 1.22–1.40 м (4H, H-3', H-4'), 1.83 д ($J = 1.5$, 3H, CH₃-2), 2.58–2.64 м (1H, H-4), 4.84–4.96 м (1H, H-2'), 6.48 д. д ($J = 10.5$, 1.5, 1H, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м. д.): 13.9 (CH₃, CH₃-2, C-5'), 18.8 (CH₃, C-5, CH₃-4), 19.2 (CH₂, C-4'), 21.5 (CH₃, C-1'), 22.2 (CH, C-4), 38.1 (CH₂, C-3'), 70.8 (CH, C-2'), 126.1 (C, C-2), 148.3 (CH, C-3), 168.2 (C, COO).

Обсуждение результатов

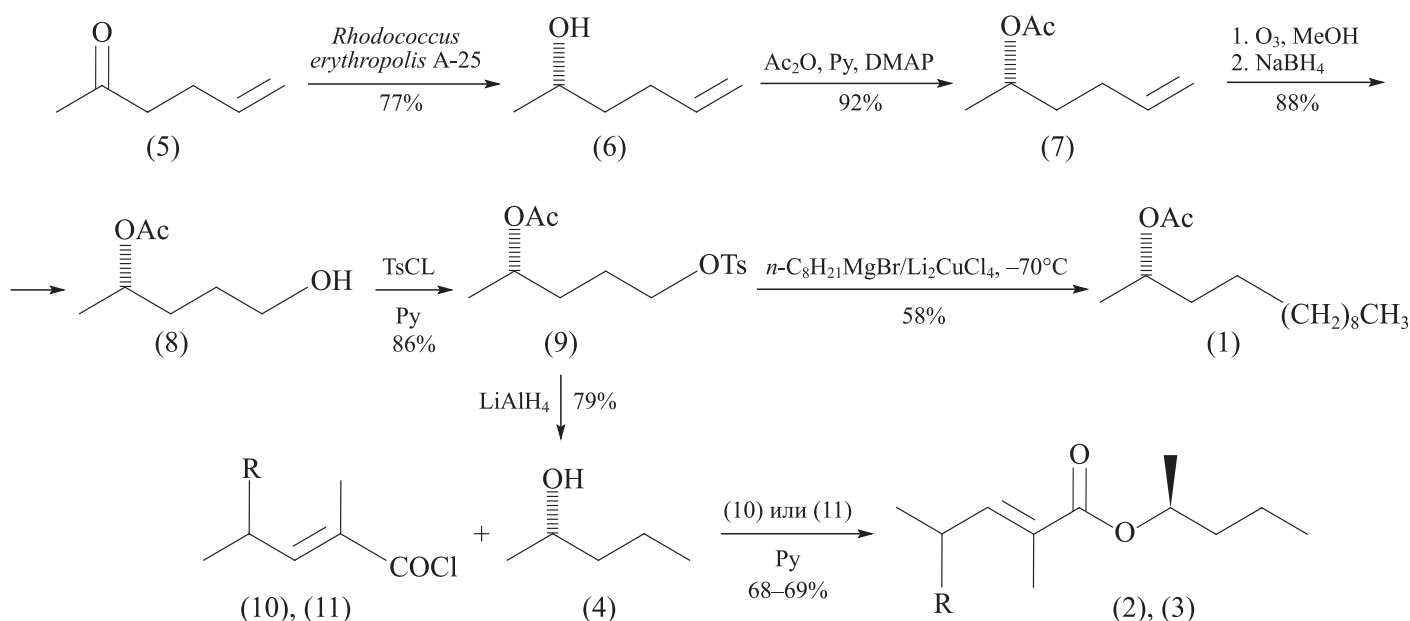
С целью модифицирования метода синтеза (*S*)-энантиомера 5-гексен-2-ола энантиоселективным биовосстановлением 5-гексен-2-она была осуществлена замена чувствительного к высоким концентрациям субстрата биокатализатора (клеток дрожжей *Pichia fermentans* 87-9 [29, 30]) на более устойчивый

вариант. В качестве потенциального биокатализатора были выбраны актинобактерии *Rhodococcus erythropolis*, очищенные ферменты и клетки которых неоднократно использовались для энантиоселективного восстановления ряда других карбонилсодержащих соединений [33–36]. В работе испытывали новый штамм *Rhodococcus erythropolis* A-25 на способность восстанавливать кетон (5) при повышенной концентрации субстрата (17 г·л⁻¹).

При исследовании трансформации 5-гексен-2-она в присутствии клеток *Rhodococcus erythropolis* A-25 [48.8 г (асб)/л] в 0.1 М фосфатном буферном растворе (pH 7), содержащем 10% изопропанола, как экзогенного восстановителя, и 17 г·л⁻¹ субстрата, установлено, что энантиоселективное восстановление кетона (5) протекает преимущественно с образованием (*S*)-5-гексен-2-ола. В результате восстановления 5-гексен-2-она с помощью этого биокатализатора получен высокочистый (*S*)-5-гексен-2-ол (ee 98.4%) с выходом 77% (см. схему).

Полученный продукт энантиоселективного биовосстановления — (*S*)-алкенол (6) — далее с использованием ряда хемоселективных превращений применен для получения биологически активных сложных эфиров (2*S*)-алканолов: (2*S*)-тридецилацетата (1) — полового феромона плодовой мушки *Drosophila mulleri* и (*S*)-1-метилбутиловых эфиров (2*E*)-2-метилпент-2-еновой (2) и (2*E*)-2,4-диметилпент-2-еновой (3) кислот — компонентов агрегационного фе-

Схема



R = H (2), (10); Me (3), (11)

ромона зернового точильщика *Rhyzopertha dominica*. Для этого (*S*)-5-гексен-2-ол (6) после превращения в стандартных условиях (уксусный ангидрид–пиридин, 4-диметиламинопиридин) в соответствующий ацетат (7) (выход 92%) был подвергнут озонолитическому расщеплению с последующим восстановлением пероксидных продуктов с помощью боргидрида натрия. Образующийся в результате с высоким выходом (88%) ацетоксиспирт (8) превращен в соответствующий ацетокситозилат (9) (выход 86%). Для синтеза феромона (1) использована реакция катализированного дилитийтетрахлоркупратом кросс-сочетания тозилата (8) с реагентом Гриньяра из *n*-октилбромида, протекающая с выходом 58%. Отметим, что температурные условия проведения процесса алкилирования (-70°C) позволяли провести его хемоселективно без затрагивания ацетокси-функции.

Ацетоксисульфонат (9) также был применен в синтезе агрегационных феромонов (2) и (3). С этой целью он был восстановлен по обоим сложноэфирным группам с помощью одного и того же реагента — литийалюмогидрида. Образующийся с высоким выходом (79%) ключевой (*S*)-пентан-2-ол (4) этерификацией хлорангидридами (10) и (11) известным методом [13] переведен в целевые компоненты (2) и (3) феромона зернового точильщика с выходом 68 и 69% соответственно.

Выводы

Показано, что клетки актинобактерий *Rhodococcus erythropolis* A-25 могут быть использованы в качестве биокатализатора для энантиоселективного восстановления 5-гексен-2-она в (*S*)-5-гексен-2-ол. В присутствии биокатализатора и изопропанола, как экзогенного восстановителя, биовосстановление протекает с хорошим выходом и высоким энантиомерным избытком (*S*)-5-гексен-2-ола. Биокатализатор отличается более высокой устойчивостью к повышенным концентрациям субстрата по сравнению с аналогом, полученным ранее на основе дрожжевой культуры. Предложено использовать биокатализатор *Rhodococcus erythropolis* A-25 в синтезе пестицидов, которые могут быть использованы для борьбы с насекомыми-вредителями растений. Энантиоселективным биовосстановлением 5-гексен-2-она до (*S*)-5-гексен-2-ола и хемоселективным озонолитическим расщеплением его ацетата с последующим восстановлением пероксидных продуктов с помощью NaBH_4 получен (*S*)-5-гидроксипентан-2-илацетат, трансформированный в дальнейшем в соответствующий тозилат. Катализированным дили-

титтетрахлоркупратом кросс-сочетанием последнего с *n*-октилбромидом или восстановлением обеих сложноэфирных групп тозилата с помощью литийалюмогидрида до (*S*)-пентан-2-ола и его дальнейшей этерификацией хлорангидридами (*2E*)-2-метилпент-2-еновой или (*2E*)-2,4-диметилпент-2-еновой кислоты синтезированы (*2S*)-тридецилацетат (половой феромон плодовой мушки *Drosophila mulleri*) и (*S*)-1-метилбутиловые эфиры (*2E*)-2-метилпент-2-еновой и (*2E*)-2,4-диметилпент-2-еновой кислот (компоненты агрегационного феромона зернового точильщика *Rhyzopertha dominica*).

Благодарности

В работе использовали оборудование Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского Института химии УФИЦ РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН «Фундаментальные основы химии» по теме «Направленный синтез низкомолекулярных биорегуляторов на основе селективных превращений липидов, терпеноидов и стероидов» (№ госрегистрации 122031400275-1), а также при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (№ 4.6451.2017/8.9), тема «Регио- и стереонаправленный синтез функциональных органических соединений на основе био- и металлокомплексных каталитических систем и доступного нефтехимического и растительного сырья» (№ госрегистрации 4.6451.2017/БЧ, 2017 г.).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Г. Ю. Ишмуратов, В. В. Зорин разрабатывали стратегию стереонаправленного синтеза, занимались постановкой задач исследования; В. А. Выдрина, М. П. Яковлева разработали методику эксперимента, провели сбор данных литературы и оформили литературный обзор; В. А. Выдрина, Э. Р. Нуриева синтезировали образцы и провели их исследование методом ЯМР; Н. И. Петухова, А. В. Митягина, А. Р. Сакаева получали биокатализатор, осуществляли восстанов-

ление 5-гексен-2-она в (S)-5-гексен-2-ол с помощью клеток микроорганизмов.

Информация об авторах

Петухова Надежда Ивановна, к.б.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7271-0576>

Зорин Владимир Викторович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2816-6729>

Сакаева Альбина Раяновна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-4182>

Митягина Айсылу Винарисовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8280-603X>

Выдрина Валентина Афанасьевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0359-7853>

Яковлева Марина Петровна, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2932-7483>

Нуриева Эвелина Рашитовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2031-0060>

Ишмуратов Гумер Юсупович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7549-1874>

Список литературы

- [1] Ишмуратов Г. Ю., Яковлева М. П., Ишмуратова Н. М., Толстиков А. Г., Толстиков Г. А. Моно-терпеноиды в химии оптически активных феромонов насекомых. М.: Наука, 2012. С. 92–94.
- [2] Bracher F., Schulte B. An efficient synthesis of (S)-(+)-tridecanol acetate, an aggregation pheromone of *Drosophila mulleri* // Org. prep. proc. int.: New J. Org. Synth. 1995. V. 27. N 6. P. 682–684.
<http://doi.org/10.1080/00304949509458532>
- [3] Ишмуратов Г. Ю., Харисов Р. Я., Боцман О. В., Зорин В. В., Толстиков Г. А. Синтез производных 2(S)-алканолов — компонентов феромонов *Drosophila mulleri* и *Rhyssopertha dominica* из (S) (+)-3,7-диметил-1,6-октадиена // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 11. С. 1930–1932 [Ishmuratov G. Yu., Kharisov R. Ya., Botsman O. V., Zorin V. V., Tolstikov G. A. Synthesis of derivatives of (S)-2-alkanols, components of pheromones of *Drosophila mulleri* and *Rhyssopertha dominica*, from (S)-(+)-3,7-dimethylocta-1,6-diene // Russ. Chem. Bull. 2000. V. 49. N 11. P. 1899–1901.
<http://doi.org/10.1007/BF02494932>].
- [4] Hintze F., Hoppe D. Enantioselective synthesis of (S)-1-methyldodecyl acetate, a pheromone of *Drosophila mulleri*, via (–)-sparteine-assisted deprotonation of 1-dodecanol // Synthesis. 1992. N 12. P. 1216–1218.
<http://doi.org/10.1055/s-1992-26340>
- [5] Gries R., Khaskin G., Gries G., Bennett R. G., Skip King G. G., Morewood P., Slessor K. N., Morewood W. D. (Z,Z)-4,7-Tridecadien-(S)-2-yl acetate: Sex pheromone of douglas-fir cone gall midge, *Contarinia oregonensis* // J. Chem. Ecol. 2002. V. 28. N 11. P. 2283–2297.
<https://doi.org/10.1023/A:1021005517389>
- [6] Hamada T., Daikai K., Irie R., Katsuki T. Insect pheromone synthesis using Mn-salen catalyzed asymmetric epoxidation as a key step // Tetrahedron: Asymmetry. 1995. V. 6. N 10. P. 2441–2451.
[https://doi.org/10.1016/0957-4166\(95\)00319-K](https://doi.org/10.1016/0957-4166(95)00319-K)
- [7] Dos Santos A. A., Da Costa C. E., Princival J. L., Comasseto J. V. Lipase-catalyzed kinetic resolution of (RS)-hydroxy tellurides // Tetrahedron: Asymmetry. 2006. V. 17. N 15. P. 2252–2259.
<https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2006.07.024>
- [8] Ohtani T., Nakatsukasa H., Kamezawa M., Tachibana H., Naoshima Y. Enantioselectivity of *Candida antarctica* lipase for some synthetic substrates including aliphatic secondary alcohols // J. Mol. Catal. B: Enzymatic. 1998. V. 4. N 1–2. P. 53–60.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1177\(97\)00021-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(97)00021-0)
- [9] Enders D., Plant A. Enantioselective synthesis of (S)-(+)-2-tridecanol acetate, an aggregation pheromone component of *Drosophila mulleri* // Liebigs Ann. Chem. 1991. V. 1991. N 11. P. 1241–1242.
<https://doi.org/10.1002/jlac.1991199101214>
- [10] Gopalan A. S., Jacobs H. K. Synthesis of (S)-(+)-parasorbic acid and (S)-(+)-2-tridecanol acetate: Bakers' yeast reductions of γ and δ ketosulfones // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. N 39. P. 5575–5578.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)97900-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)97900-0)
- [11] Naoshima Y., Kamezawa M., Tachibana H., Munakata Y., Fujita T., Kihara K., Raku T. Enzymatic preparation of enantiomerically pure alkan-2- and -3-ols by lipase-catalysed hydrolysis with *Pseudomonas cepacia* in the presence of organic media // J. Chem. Soc. Perkin Trans I. 1993. N 5. P. 557–561.
<https://doi.org/10.1039/P19930000557>
- [12] Sharma A., Pawar A. S., Chattopadhyay S. Studies on PPL catalyzed acetylation of 2-alkanols: Its application for the synthesis of 2-dodecanol and 2-tridecyl acetate, the pheromones of *Crematogaster ants* and *Drosophila mulleri* flies // Synth. Commun. 1996. V. 26. N 1. P. 19–25.
<https://doi.org/10.1080/00397919608003858>
- [13] Das B., Banerjee J., Chowdhury N., Majhi A., Mahender G. Synthetic applications of the Baylis–Hillman reaction: Simple and convenient synthesis of five important insect pheromones // Helv. Chim. Acta. 2006. V. 89. N 5. P. 876–883.
<https://doi.org/10.1002/hlca.200690090>
- [14] Razkin J., Gil P., Gonzalez A. Stereoselective synthesis of dominicalure 1 and 2: Components of aggregation pheromone from male lesser grain borer *Rhyssopertha dominica* (F.) // J. Chem. Ecol. 1996. V. 22. N 4. P. 673–680. <https://doi.org/10.1007/BF02033577>
- [15] Morgan B., Oehlschlager A. C., Stokes T. M. Enzyme reactions in apolar solvent. 5. The effect of adjacent

- unsaturation on the porcine pancreatic lipase catalyzed kinetic resolution of secondary alcohols // J. Org. Chem. 1992. V. 57. N 11. P. 3231–3236.
<https://doi.org/10.1021/jo00037a049>
- [16] Liu L.-Y., Lin G.-Q. Enantiomeric synthesis of dominicalure, aggregation pheromone of lesser grain borer, *Rhyzoperthadominica* (F.) // J. Chem. Ecol. 1990. V. 16. N 6. P. 1921–1926.
<https://doi.org/10.1007/BF01020505>
- [17] Keinan E., Hafeli E. K., Seth K. K., Lamed R. Thermostable enzymes in organic synthesis. 2. Asymmetric reduction of ketones with alcohol dehydrogenase from *Thermoanaerobium brockii* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 1. P. 162–169.
<https://doi.org/10.1021/ja00261a026>
- [18] Williams H. J., Silverstein R. M., Burkholder W. E., Khorramshahi A. Dominicalure 1 and 2: Components of aggregation pheromone from male lesser grain borer *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae) // J. Chem. Ecol. 1981. V. 7. N 4. P. 759–780.
<https://doi.org/10.1007/BF00990308>
- [19] Ческис Б. А., Шниуро Н. А., Мусеенков А. М. Эффективный синтез энантиомерных 2-пентанолов и хиральных доминикалулов на их основе // ЖОрХ. 1990. Т. 26. № 9. С. 1864–1869.
- [20] Brown H. C., Jadhav P. K. High asymmetric induction in the chiral hydroboration of trans-alkenes with isopinocampheylborane. Evidence for a strong steric dependence in such asymmetric hydroborations // J. Org. Chem. 1981. V. 46. N 24. P. 5047–5048.
<https://doi.org/10.1021/jo00337a060>
- [21] Hoffmann R. W., Landmann B. Stereoselective synthesis of alcohols, XXIII. Transfer of chirality on addition of (α-chloroallyl)boronates to aldehydes // Chem. Ber. 1986. V. 119. N 6. P. 2013–2024.
- [22] Jephote V. J., Pratt A. J., Thomas E. J. Synthesis and absolute configuration of optically active E-1-alcoxymethoxybut-2-enyl(tri-n-butyl)stannanes: Stereoselective reactions with aldehydes // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. N 12. P. 800–803.
<http://doi.org/10.1039/C39840000800>
- [23] Харисов Р. Я., Петухова Н. И., Файфер Л. В., Давлетова А. Р., Зорин В. В., Ишмуратов Г. Ю., Толстиков Г. А. Стереоконтролируемый синтез доминикалура-I и доминикалура-II — компонентов феромона зернового точильщика *Phytophthora dominica* // Башкир. хим. журн. 2000. Т. 7. № 5. С. 46–48.
- [24] Одинокоев В. Н., Ишмуратов Г. Ю., Харисов Р. Я., Вахидов Р. Р., Боцман Л. П., Толстиков Г. А. Феромоны насекомых и их аналоги. XLVII. Синтез 11-оксо-3,6- додекадиеновой кислоты — ациклического предшественника макролидного компонента феромонов *Oryzaephilus mercator* и *O. surinamesis* // Химия природ. соединений. 1993. № 2. С. 288–292 [Odinokov V. N., Ishmuratov G. Yu., Kharisov R. Ya., Vakhidov R. R., Botsuman L. P., Tolstikov G. A. Insect pheromones and their analogs. XLVII. Synthesis of 11-oxo-3,6-dodecadienoic acid, the acyclic precursor of the macrolide component of *Oryzaephilus mercator* and *O. surinamesis* pheromones // Chem. Nat. Compd. 1993. V. 29. N 2. P. 240–244.
<https://doi.org/10.1007/BF00630126>].
- [25] Adachi Y., Do N. D., Kinjo M., Makisako S., Yamakawa R., Mori K., Ando T. Positions and stereochemistry of methyl branches in the novel sex pheromone components produced by a lichen moth, *Lyclyne dharma dharma* // J. Chem. Ecol. 2010. V. 36. N 8. P. 814–823.
<https://doi.org/10.1007/s10886-010-9813-3>.
- [26] Mori K. New syntheses of 1,7-dimethylnonyl propanoate, the western corn rootworm pheromone, in four different ways via cross metathesis, alkylation and coupling reactions // Biosci., Biotech., Biochem. 2010. V. 74. N 3. P. 595–600.
<https://doi.org/10.1271/bbb.90805>.
- [27] Shikichi Y., Mori K. Metathesis-mediated synthesis of (R)-10-methyl-2-tridecanone, the southern corn rootworm pheromone // Biosci., Biotech., Biochem. 2012. V. 76. N 2. P. 407–409.
<https://doi.org/10.1271/bbb.110738>
- [28] Mori K., Tabata J. Pheromone synthesis. Part 262: Determination of the absolute configuration of the female sex pheromone [(1S,2S)-(-)-(1,2-dimethyl-3-methylenecyclopentyl) acetaldehyde] of the pineapple mealybug (*Dysmicoccus brevipes*) by synthesis coupled with X-ray analysis // Tetrahedron. 2017. V. 73. N 46. P. 6530–6541.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.09.046>
- [29] Шакиров А. Н., Дельмухаметов Р. Р., Петухова Н. И., Шахмаев Р. Н., Зорин В. В. Глицерин — сырье для получения биокатализатора энантиоселективного восстановления 5-гексен-2-она в (S)-5-гексен-2-ол — ключевой синтон низкомолекулярных биорегуляторов // Эколог. химия. 2012. Т. 21. № 3. С. 187–192.
- [30] Шакиров А. Н., Петухова Н. И., Зорин В. В. Энантиоселективное восстановление карбонилсодержащих соединений с помощью дрожжей *Pichia fermentans* 87-9 // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20. № 4. С. 59–63.
- [31] Pedrini P., Giovannini P. P., Andreotti E., Colalongo C. Reduction screening with endophytic fungi: Synthesis of homochiral secondary alcohols // J. Mol. Catal. B: Enzymatic. 2009. V. 60. N 3–4. P. 145–150.
<https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2009.04.012>
- [32] Choi Y. H., Kwak J., Jeong N. Solvent effects on the asymmetric Pauson–Khand-type reaction by rhodium // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. N 44. P. 6068–6071.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.08.060>

- [33] Busch H., Hagedoorn P.-L., Hanefeld U. *Rhodococcus* as a versatile biocatalyst in organic synthesis // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. N 4787. P. 1–36.
<http://doi.org/10.3390/ijms20194787>
- [34] Yang C., Ying X., Yu M., Zhang Y., Xiong B., Song Q., Wang Z. Towards the discovery of alcohol dehydrogenases: NAD(P)H fluorescence-based screening and characterization of the newly isolated *Rhodococcus erythropolis* WZ010 in the preparation of chiral aryl secondary alcohols // J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 2012. V. 39. P. 1431–1443.
<http://doi.org/10.1007/s10295-012-1160-7>
- [35] Ying X., Zhang J., Wang C., Huang M., Ji Y., Cheng F., Yu M., Wang Z., Ying M. Characterization of a carbonyl reductase from *Rhodococcus erythropolis* WZ010 and its variant Y54F for asymmetric synthesis of (S)-N-boc-3-hydroxypiperidine // Molecules. 2018. V. 23. N 3117. P. 1–13.
<http://doi.org/10.3390/molecules23123117>
- [36] Chen H., Qian F., Lin H., Chen W., Wang P. Using choline chloride-based deep eutectic solvent as co-solvent for 3,5-bis(trifluoromethyl) acetophenone bioreduction with *Rhodococcus erythropolis* XS1012 // Catalysts. 2020. V. 10. N 30. P. 1–12.
<http://doi.org/10.3390/catal10010030>
-

СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ПАЛЛАДИЯ(II) ПОЛИ(N-2-СУЛЬФОЭТИЛАЛЛИЛАМИНОМ) В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© Л. М. к. Алифханова¹, Ю. С. Петрова¹, К. Я. Кузнецова¹, Е. О. Землякова²,
А. В. Пестов^{1,2}, Л. К. Неудачина¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22
E-mail: alifkhanova@rambler.ru

Поступила в Редакцию 14 октября 2021 г.

После доработки 11 апреля 2022 г.

Принята к публикации 11 апреля 2022 г.

Исследован процесс сорбции Pd(II) из солянокислых растворов в интервале pH 0.5–5.0 в присутствии Pt(IV) и ряда ионов неблагородных металлов поли(N-2-сульфоэтилаллиламином) со степенями модифицирования сульфозтильными группами 0.5 и 1.0,шитыми этилхлоргидрином. Показано, что степень извлечения Pd(II) из многокомпонентных растворов, содержащих ионы переходных металлов — Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II), Pt(IV), является наибольшей. Коэффициенты селективности K_{Pd(II)/Pt(IV)} возрастают с повышением содержания сульфозтильных групп в аминополимере и увеличением pH, что свидетельствует о протекании сорбции Pd(II) преимущественно по механизму комплексообразования. Установлено, что равновесие сорбции в системах раствор солей металлов–сорбент достигается в течение 240 и 120 мин контакта фаз для поли(N-2-сульфоэтилаллиламинов) со степенями модифицирования 0.5 и 1.0 соответственно. В динамических условиях исследуемый сорбент наряду с Pd(II) в значительной степени извлекает сопутствующие ионы металлов, что свидетельствует о значительном вкладе ионного обмена в механизм процесса сорбции.

Ключевые слова: полиаллиламин; сульфопроизводные; селективность; сорбция; Pd(II)

DOI: 10.31857/S0044461822030136, EDN: DGCNQW

Модифицированные аминополимеры представляют собой класс сорбционных материалов, применяющихся для разделения и концентрирования ионов благородных металлов. Свойства таких сорбентов в значительной степени определяются природой введенных в их структуру функциональных групп. Кроме того, определенное влияние на их свойства оказывает природа аминополимерной матрицы: ее термодинамическая гибкость, основ-

ность функциональных групп, входящих в структуру сорбента. В работах [1, 2] влияние природы матрицы сорбентов на сорбцию ионов благородных металлов продемонстрировано на примере пиридилалкилированных и имидазолметилированных аминополимеров.

В существенной степени селективные свойства сорбентов на основе аминополимеров определяются механизмом процесса сорбции. Известно [3], что

сорбция платиновых металлов такими материалами в зависимости от условий эксперимента и природы реагирующих соединений может протекать как за счет комплексообразования, так и за счет электростатического взаимодействия их анионных комплексов с протонированными аминогруппами сорбентов.

Таким образом, природа сорбента и условия проведения концентрирования являются основными инструментами варьирования селективности сорбции ионов благородных металлов модифицированными аминополимерами. Выявление основных закономерностей влияния природы полимерной матрицы, функциональных групп на селективные свойства сорбентов позволит не только выявить производные с наилучшими сорбционными характеристиками, но и получать материалы с заданными свойствами.

Настоящая работа является продолжением исследований сорбции платиновых металлов сорбентами на основе сульфозетилированных аминополимеров [4]. Поскольку реальные объекты представляют собой сложные по составу системы, интерес представляет исследование сорбции ионов платиновых металлов из многокомпонентных растворов, содержащих ионы цветных металлов, часто им сопутствующих.

Цель работы — изучение сорбционных свойств сульфозетилированного полиаллиламина по отношению к ионам Pd(II) в многокомпонентных солевых растворах.

Экспериментальная часть

В работе использовали полиаллиламин гидрохлорид (ММ = 160 кДа), эпихлоргидрин (99%, AlfaAesar, кат. № 043092) и 30%-ный водный раствор винилсульфоната натрия (98%, AlfaAesar, кат. № A15076) без дополнительной очистки. Степень модифицирования рассчитывали из данных C, H, N, S-анализа, который проводили на автоматическом анализаторе 2400 Series II (Perkin Elmer). Строение сульфозетильных производных подтверждали данными ИК-Фурье-спектроскопии с помощью спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом и ЯМР ^1H спектроскопии — спектрометра DRX-400 (Bruker BioSpin).

Для получения сульфозетилированного полиаллиламина и его сшитых производных использовали ранее разработанные методики [5].

Сорбция Pd(II) и Pt(IV) в присутствии Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) и Mg(II) сульфозети-

рованным полиаллиламином исследована в статических условиях методом ограниченного объема из солянокислых растворов в интервале pH 0.5–5.0. Концентрация каждого иона металла составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, объем исследуемого раствора — 50.0 мл, навеска сорбентов — 0.0200 г. Навески сорбентов взвешивали на аналитических весах BL60S (Sartorius), класс точности ± 0.7 мг. Необходимое значение кислотности создавали с использованием 0.1 моль $\cdot$ л $^{-1}$ растворов HCl (х.ч., ООО ОПТ «Химреактивы») и NaOH, значение pH контролировали на иономере И-160МИ (ООО «Измерительная техника»). Кинетику сорбции ионов металлов исследовали при постоянном перемешивании с использованием перемешивающего устройства ПЭ-6410 М (АОЗТ «Экрос»). По истечении определенного времени (5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 и 300 мин) контакта сорбента и раствора разделяли фазы фильтрованием. При исследовании влияния концентрации сильных электролитов в растворе на сорбцию Pd(II) использовали KNO $_3$ и KCl (оба — х.ч., АО «ВЕКТОН»).

Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Thermo Scientific iCAP 6500. Значение сорбции α (ммоль $\cdot$ г $^{-1}$) иона металла рассчитывали по разности концентраций растворов до и после взаимодействия с сорбентом. Коэффициенты селективности сорбции Pd(II) по отношению к Pt(IV) $K_{\text{Pd/Pt}}$ рассчитывали как отношение соответствующих коэффициентов распределения ионов металлов между раствором и сорбентом [3, 6].

Сорбцию Pd(II) и Pt(IV) сульфозетилированным полиаллиламином со степенью модифицирования 1.0 из одно- и многокомпонентной систем в динамических условиях исследовали путем пропуска исследуемого раствора с pH 4.0 со скоростью 2 мл $\cdot$ мин $^{-1}$ через концентрирующий патрон с 0.0100 г сорбента. Выходящий из патрона раствор собирали порциями по 10.0 мл. По результатам эксперимента строили динамические выходные кривые в координатах c/c_0 —объем пропускаемого раствора V (мл). Динамическую емкость q (мкмоль $\cdot$ г $^{-1}$) сорбентов рассчитывали по формуле

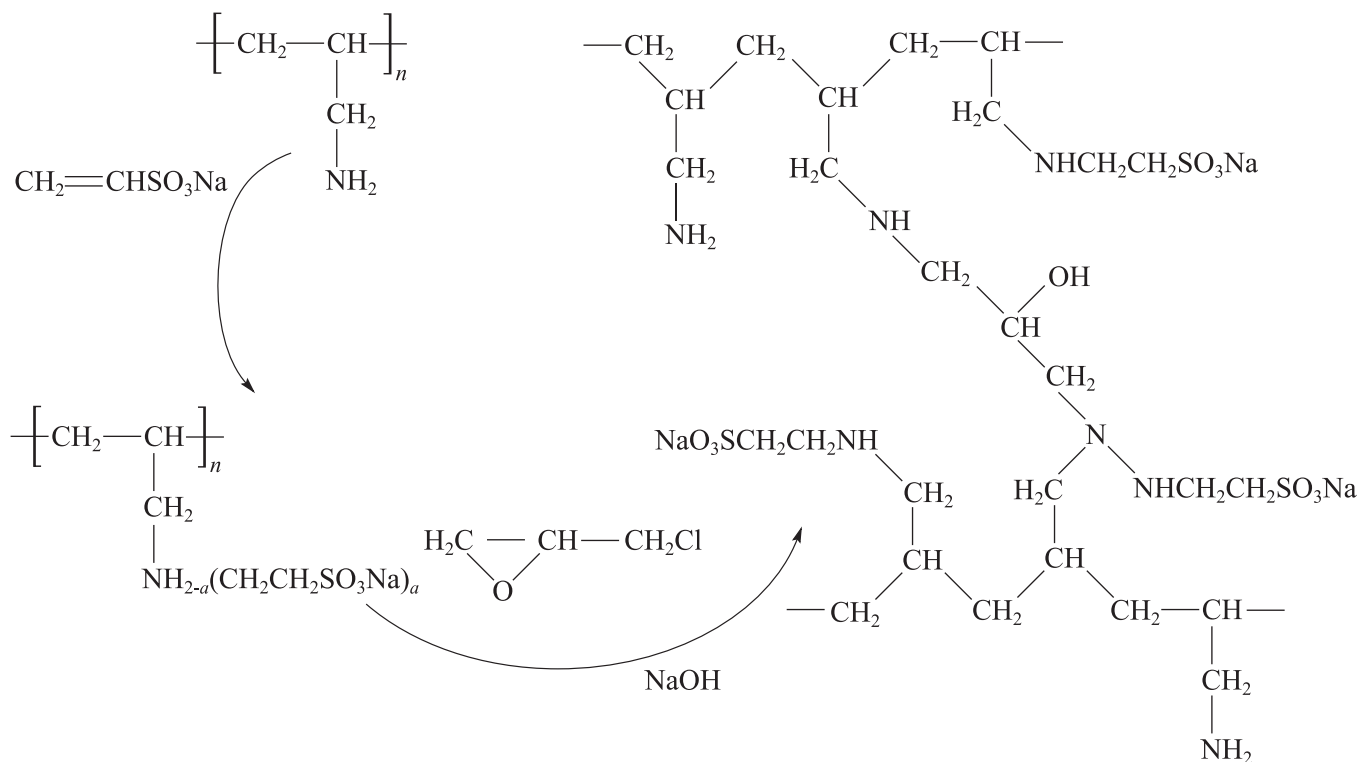
$$q = 1000 \left(\frac{V_0 c_0 - \sum(Vc)}{g} \right), \quad (1)$$

где V_0 — общий объем выходящего раствора, пропущенный через сорбент до уравнивания концентраций

выходящего и исходного раствора (мл); c_0 — концентрация исходного раствора (ммоль·мл⁻¹); V — объем порции выходящего раствора (л); c — концентрация в порции выходящего раствора (моль·л⁻¹); g — масса навески сорбента, 0.0100 г.

Обсуждение результатов

Получение сорбционных материалов осуществляли путем последовательной обработки полиаллиламина винилсульфонатом натрия и эпихлоргидрином по схеме



Реакция присоединения полиаллиламина к винилсульфонату натрия протекает количественно, что позволяет получать производные с необходимой величиной степени модифицирования аминогрупп полимера, определяемой мольным соотношением реагентов.

Установлено, что рост степени модифицирования сорбента приводит к сужению интервала pH сорбции Pd(II) и к уменьшению сорбции Pt(IV) (рис. 1). Как следствие, возрастают и коэффициенты селективности сорбции Pd(II) по сравнению с сорбцией Pt(IV)

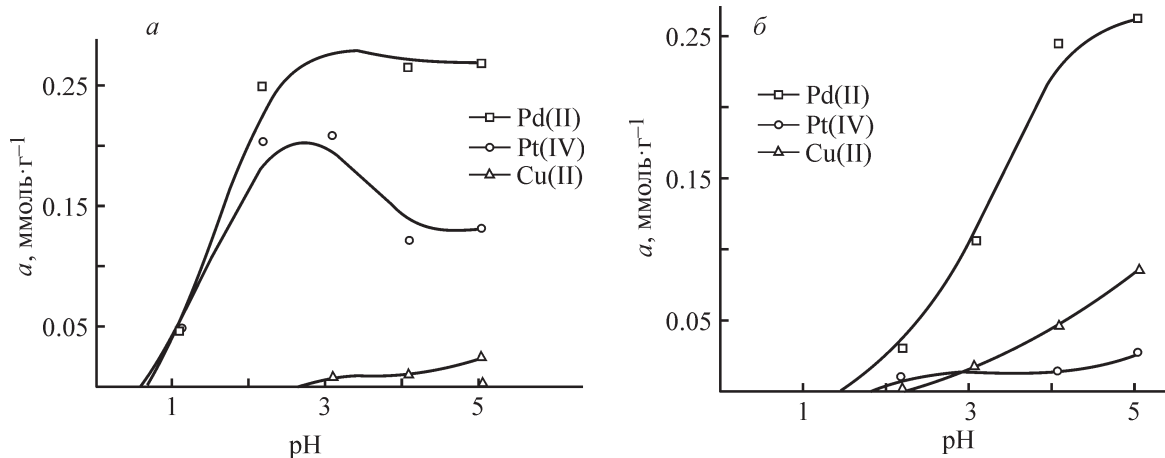


Рис. 1. Влияние pH на сорбцию ионов металлов полиаллиламином со степенью модифицирования сульфэтильными группами 0.5 (а) и 1.0 (б), сшитым эпихлоргидрином. Исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

Таблица 1

Коэффициенты селективности ионов Pd(II) по отношению к ионам Pt(IV) при сорбции ионов металлов из многокомпонентных растворов

Степень модифицирования сульфоэтилированного полиаллиламина	Коэффициент селективности $K_{Pd(II)/Pt(IV)}$ при pH				
	1.11	2.19	3.10	4.10	5.06
0.5	0.83	1.52	11.7	28.6	32.7
1.0	—	2.85	9.09	150	162

Примечание. «—» — отсутствие адсорбции.

(табл. 1). Наблюдаемые закономерности объясняются, во-первых, уменьшением основности атома азота аминогрупп в составе сорбентов с ростом содержания 2-сульфоэтильных групп, характеризующихся отрицательным индуктивным эффектом, во-вторых, возрастанием электростатического отталкивания между сульфогруппами и отрицательно заряженными хлоридными комплексами Pd(II) и Pt(IV). В целом установленные закономерности сорбции ионов платиновых металлов согласуются с закономерностями, установленными нами ранее для бинарных растворов, содержащих Pd(II) и Pt(IV) [6].

Вид зависимостей сорбции Pd(II) и Pt(IV) сульфозэтилированным полиаллиламином от кислотности раствора, а именно рост их сорбции с ростом pH, что соответствует уменьшению количества протонированных аминогрупп, позволяет предположить, что наиболее значительный вклад в механизм сорбции исследуемых ионов благородных металлов вносит их комплексообразование с сорбентом путем образования координационных связей с донорными атомами в составе их функциональных групп.

Установлено, что сопутствующие ионы Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) и Mg(II) в незначительной степени извлекаются сульфозэтилированным полиаллиламином. С ростом степени модифицирования их сорбция в некоторой мере возрастает. Наибольшее мешающее влияние на сорбцию Pd(II) из многокомпонентных растворов оказывают ионы меди(II).

Ранее нами была исследована сорбция Pt(IV) и Pd(II) из бинарных растворов материалами на основе других сульфозэтилированных аминополимеров: хитозана, полиаминоэтирола, полиэтиленмина. Установлено, что все исследуемые сорбенты характеризуются общей закономерностью возрастания селективности сорбции Pd(II) в присутствии Pt(IV) [6]. Однако для сульфозэтилированного полиаминоэтирола этот эффект является наименее значительным и реализуется только в ограниченном интервале pH 1.2–2.7. При этом материалы на основе полиэтилен-

мина и полиаминоэтирола в максимальной степени извлекают Pd(II) во всем интервале кислотности от pH 0.5–5.0, а сорбенты на основе хитозана и полиаллиламина — в интервале pH 4–5. Это обстоятельство может свидетельствовать о меньшей устойчивости комплексов, образуемых последними с ионами металлов, а следовательно, потенциально о наиболее высокой селективности сорбции отдельных ионов металлов при их сорбции из многокомпонентных растворов.

В целом сульфозэтилированный полиаллиламин со степенью модифицирования 1.0 характеризуется большей селективностью сорбции Pd(II) в присутствии Pt(IV) по сравнению со многими сорбционными материалами. Известно, что сорбенты на основе полимерных материалов с функциональными аминогруппами, а также функциональными группами тиомочевины и четвертичных аммониевых оснований извлекают ионы платиновых металлов совместно [7–10], так же как и биосорбенты на основе природных материалов [11, 12], которые, однако, в большей степени сорбируют Pd(II).

Наиболее подробно по сравнению с другими модифицированными аминополимерами исследованы материалы на основе хитозана [13]. Так, известно, что сорбент на основе хитозана, сшитого карбоксиметилцеллюлозой, извлекает совместно Pt(IV) и Pd(II) в присутствии ряда ионов переходных металлов [14]. Сорбенты на основе сшитого глутаровым альдегидом хитозана, сополимера хитозана и полиэтиленмина, а также хитозана, модифицированного тиомочевинной, из бинарных растворов в большей степени извлекают Pd(II) по сравнению с Pt(IV), однако разделение этих ионов с использованием рассматриваемых сорбентов невозможно [15]. Коэффициенты селективности $K_{Pd(II)/Pt(IV)}$ для сорбентов на основе сшитого глутаровым альдегидом хитозана и хитозана, модифицированного тиомочевинной, принимают значения >4.5 , для хитозана, модифицированного рубановодородной кислотой, — >6.5 [16].

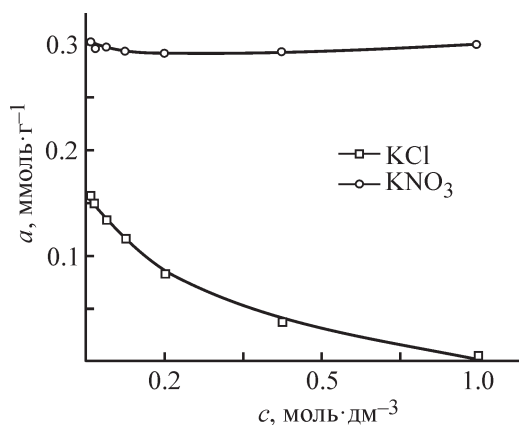


Рис. 2. Влияние содержания KCl и KNO₃ в растворе на сорбцию Pd(II) полиаллиламином, сшитым эпихлоргидрином, со степенью модифицирования сульфэтильными группами 1.0, pH 4.0.

Исходная концентрация Pd(II) $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

Некоторыми сорбентами так же, как и сульфэтированным полиаллиламином со степенью модифицирования 1.0, в наибольшей степени по сравнению с остальными сопутствующими ионами металлов извлекаются ионы Cu(II) [17], а в ряде случаев — Cu(II) и Ni(II) [18, 19]. Закономерно, что степень извлечения Cu(II) при этом увеличивается с ростом pH и достигает максимальных значений при pH 3–4 [17, 20], что объясняется преобладанием комплексообразования в механизме сорбции.

Для уточнения механизма сорбции исследовано влияние концентрации сильных электролитов в растворе на сорбцию Pd(II) сульфэтированным полиаллиламином со степенью модифицирования 1.0 (рис. 2). Установлено, что присутствие KNO₃ в растворе в концентрации вплоть до 1 моль·л⁻¹ не

оказывает влияния на сорбцию Pd(II). В то же время возрастание концентрации Cl⁻ (KCl) в растворе приводит к значительному уменьшению сорбции Pd(II) сульфэтированным полиаллиламином со степенью модифицирования 1.0. Это обстоятельство объясняется образованием устойчивых хлоридных комплексов Pd(II). Соответствующая реакция является конкурирующей с реакцией комплексообразования Pd(II) с функциональными группами сорбента. Аналогичный результат получен авторами работы [21] при исследовании сорбции Pd(II) сшитым глутаровым альдегидом хитозаном.

Кинетику сорбции ионов металлов сульфэтированным полиаллиламином с различными степенями модифицирования исследовали при pH 4.0, при котором наблюдается наиболее высокая селективность сорбции Pd(II) по сравнению с Pt(IV) и относительно небольшое мешающее влияние со стороны сопутствующих ионов благородных металлов (рис. 3). Установлено, что исследуемые сорбенты в наибольшей степени извлекают Pd(II) во всем диапазоне времени контакта фаз от 5 до 300 мин. Равновесие в системах раствор солей металлов–сорбент устанавливается в течение 240 и 120 мин для сульфэтированного полиаллиламина со степенью модифицирования 0.5 и 1.0 соответственно. Однако значительные количества ионов металлов сорбируются сульфэтированным полиаллиламином уже в первые минуты контакта фаз. В течение первых 5–10 мин контакта фаз сорбентами в значительной степени извлекаются Cu(II) и Ni(II), но в дальнейшем наблюдается подавление их сорбции ионами благородных металлов. Ионы Cd(II), Co(II), Zn(II), Mg(II) сорбентом со степенью модифицирования 0.5, а также ионы Cd(II), Co(II), Zn(II), Mg(II), Ni(II) сорбентом

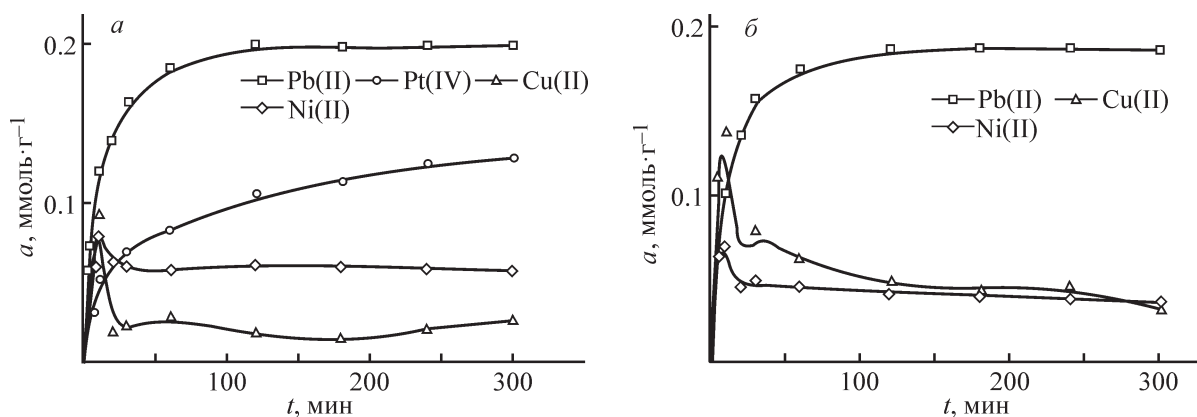


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции Pd(II) и Pt(IV) в присутствии ионов переходных металлов полиаллиламином со степенью модифицирования сульфэтильными группами 0.5 (а) и 1.0 (б), сшитым эпихлоргидрином, pH 4.0.

Исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

со степенью модифицирования 1.0 в условиях эксперимента не извлекаются, поэтому соответствующие зависимости на рис. 3 не представлены.

Для обработки кинетических кривых сорбции Pd(II) и Pt(IV) сульфозетилованным полиаллиламином использовали кинетические модели сорбции: модели псевдопервого, псевдвторого порядка [22] и модели Еловича [23]. В результате математической обработки кинетических кривых определены следующие параметры: a_e — количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$); k_1 — константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка (мин^{-1}); k_2 — константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка ($\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$); α — начальная скорость сорбционного процесса ($\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$); β — константа уравнения Еловича, соответствующая степени занятости поверхности сорбента и энергии активации хемосорбции ($\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$), а также значения коэффициентов детерминации r^2 (табл. 2). С использованием полученных параметров по формуле [24]

$$v = k^2 a_e^2 \quad (2)$$

рассчитаны значения начальной скорости сорбции Pt(IV) и Pd(II) v ($\text{ммоль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) сульфозетилованным полиаллиламином.

Установлено, что степень модифицирования сорбентов практически не влияет на значения равновесной сорбции, константы и начальной скорости сорбции Pd(II). Pt(IV) характеризуется существенно более низким значением начальной скорости сорбции по сравнению с Pd(II), что соотносится с общим видом соответствующих кинетических кривых сорбции (рис. 3, а). Это обстоятельство может объясняться более высокой кинетической инертностью образуемых в водных растворах комплексов Pt(IV) по сравнению с Pd(II) [25].

Сорбция Pt(IV) и Pd(II) сульфозетилованным полиаллиламином с разными величинами степени модифицирования в динамических условиях исследована как из индивидуальных, так и из многокомпонентных (рис. 4) растворов. Установлено, что в динамических условиях сохраняется закономерность уменьшения сорбции Pt(IV) с ростом степени модифицирования сорбента. При этом Pt(IV) сульфозетилованным полиаллиламином 1.0 в условиях эксперимента практически не извлекается, что является благоприятным обстоятельством с точки зрения достижения высокой селективности сорбции Pd(II). Несмотря на тот факт, что в статических условиях степень модифицирования сорбента не влияет на значения максимальной сорбции Pd(II) в условиях эксперимента, в динамических условиях емкость сульфозетилованного по-

Таблица 2

Кинетические параметры сорбции, полученные в результате обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов благородных металлов сульфозетилованным полиаллиламином при pH 4.0 с использованием кинетических моделей сорбции

Используемая модель расчета	Параметр	Степень модифицирования сульфозетилованного полиаллиламина		
		0.5		1.0 Pd(II)
		Pd(II)	Pt(IV)	
Псевдопервый порядок	k_1	0.07	0.04	0.08
	a_e	0.19	0.11	0.18
	r^2	0.982	0.916	0.976
Псевдвторой порядок	k_2	0.52	0.37	0.65
	a_e	0.21	0.13	0.19
	v	0.023	0.006	0.023
	r^2	0.988	0.967	0.995
Модель Еловича	α	0.11	0.01	0.19
	β	32.6	40.7	30.2
	r^2	0.936	0.994	0.962

Примечание. a_e — количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$; k_1 — константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка, мин^{-1} ; k_2 — константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка, $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; α — начальная скорость сорбционного процесса, $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; β — константа уравнения Еловича, $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$.

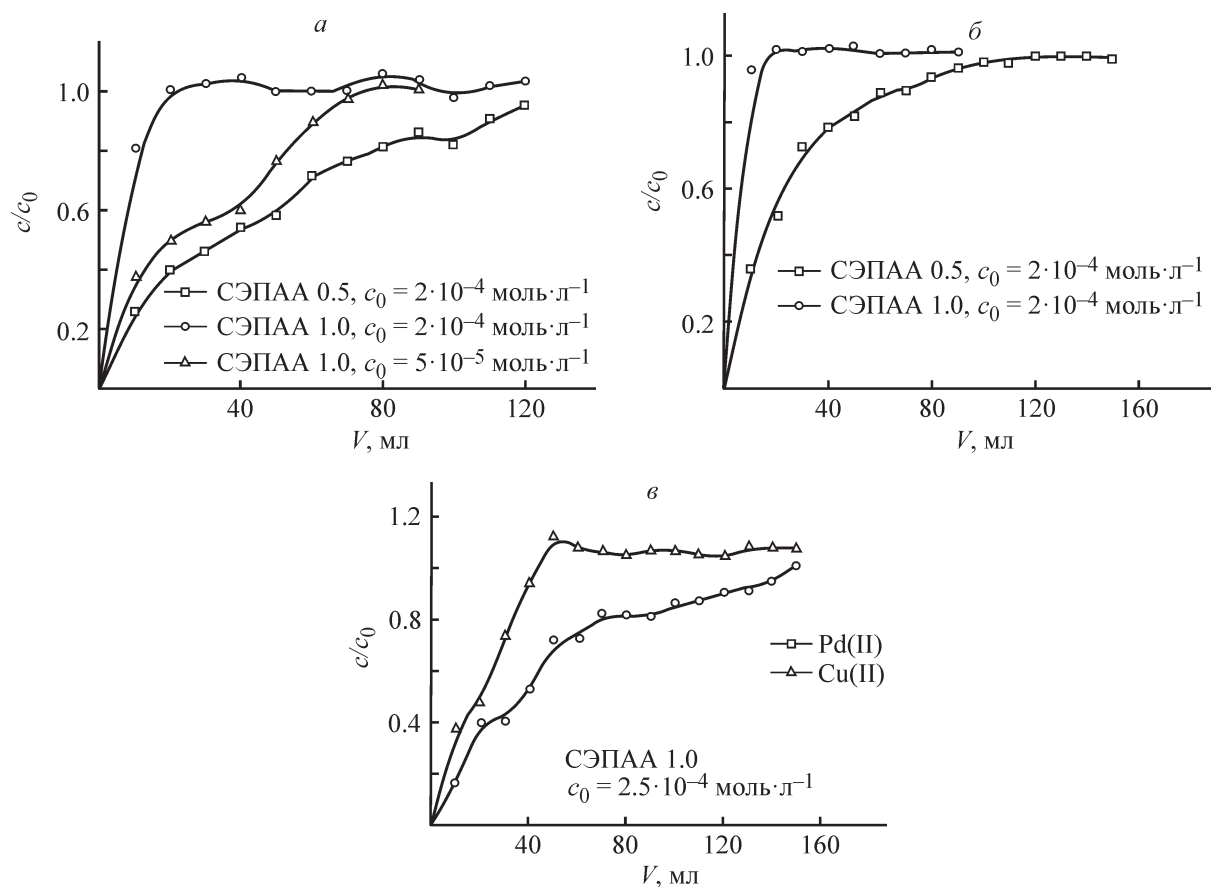


Рис. 4. Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов Pd(II) (а), Pt(IV) (б), Pd(II), Cu(II) (в) в присутствии ионов Pt(IV), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) и Mg(II) полиаллиламином со степенью модифицирования сульфэтильными группами 0.5 и 1.0, сшитым эпихлоргидрином (СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 соответственно), из индивидуальных (а, б) и многокомпонентных (в) растворов.

c_0 — исходная концентрация ионов металлов (моль·л⁻¹), pH 4.0, масса сорбента 0.0100 г, скорость пропускания раствора 2 мл·мин⁻¹.

лиаллиламина по Pd(II) значительно уменьшается (табл. 3). На соответствующих выходных динамических кривых сорбции (рис. 4, а) отсутствует участок до проскока ионов металла в элюат. Показательно, что уменьшение исходной концентрации Pd(II) приводит к возрастанию значений динамической емкости

сульфоэтилированного полиаллиламина со степенью модифицирования 1.0 (табл. 3). Вышеперечисленные обстоятельства позволяют заключить, что преобладающим механизмом сорбции Pd(II) в динамическом режиме в отличие от статического является электростатическое взаимодействие хлоридных комплексов

Таблица 3

Значения динамической емкости сульфэтилированного полиаллиламина по ионам благородных металлов, pH 4.0

Сорбент	Исходная концентрация иона металла, моль·л ⁻¹	Динамическая емкость, мкмоль·г ⁻¹	
		Pd(II)	Pt(IV)
Сульфэтилированный полиаллиламин 0.5	$2 \cdot 10^{-4}$	749	—
	$1 \cdot 10^{-4}$	—	215
Сульфэтилированный полиаллиламин 1.0	$5 \cdot 10^{-5}$	125	—
	$2 \cdot 10^{-4}$	36.9	—
	$1 \cdot 10^{-4}$	—	3.7

Примечание. «—» — в данных условиях сорбция рассматриваемых ионов металлов не исследовалась.

Таблица 4

Значения динамической емкости сульфозетилированного полиаллиламина со степенью модифицирования 1.0 по ионам благородных и переходных металлов при их совместном присутствии в растворе, pH 4.0

Ион металла	Pt(IV)	Pd(II)	Cu(II)	Cd(II)	Co(II)	Mg(II)	Ni(II)	Zn(II)
Динамическая емкость, мкмоль·г ⁻¹	17.8	84.5	39.3	32.7	33.7	27.3	36.1	38.0

ионов платиновых металлов с протонированными аминогруппами сорбента.

Установлено, что в динамических условиях, так же как и в статических, сульфозетилированный полиаллиламин со степенью модифицирования 1.0 в наибольшей степени извлекает Pd(II) (рис. 4, в; табл. 4). Однако ионы Pt(IV), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) и Mg(II) также в значительной степени извлекаются исследуемым сорбентом. Наименьшее мешающее влияние на сорбцию Pd(II) при этом оказывает Pt(IV). Вероятно, что в сорбцию сопутствующих ионов неблагородных металлов в данном случае вносит существенный вклад электростатическое взаимодействие с сульфогруппами в составе сорбента, которое протекает менее селективно по сравнению с комплексообразованием. Таким образом, для выбора условий, соответствующих большей селективности сорбции Pd(II) сульфозетилированным полиаллиламином со степенью модифицирования 1.0 в динамических условиях (кислотности раствора, скорости его пропускания, массы сорбента и т. д.), требуются дополнительные исследования. Тем не менее на данном этапе сорбент может быть рекомендован для селективного извлечения Pd(II) из многокомпонентных растворов в статических условиях.

Выводы

Установлено, что сорбенты на основе сульфозетилированного полиаллиламина в наибольшей степени извлекают Pd(II) из многокомпонентных растворов, содержащих Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II), Pt(IV), как в статических, так и в динамических условиях. Рост степени модифицирования сорбента сульфозетильными группами приводит к значительному уменьшению сорбции Pt(IV), что является благоприятным фактором с точки зрения достижения высокой селективности сорбции Pd(II). Показано, что сорбция ионов платиновых металлов в статических условиях протекает преимущественно по механизму комплексообразования, в динамических — электростатического взаимодействия их хлоридных комплексов с протонированными аминогруппами сорбента. Показана перспективность использования

сорбента с наибольшей степенью модифицирования для селективного концентрирования Pd(II) из растворов сложного состава.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052/>

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Л. М. к. Алифханова провела исследование селективности сорбции ионов благородных металлов сульфозетилированным полиаллиламином в статических условиях; К. Я. Кузнецова провела исследование селективности сорбции ионов благородных металлов сульфозетилированным полиаллиламином в динамических условиях; Л. К. Неудачина и Ю. С. Петрова изучили кинетику сорбции ионов металлов исследуемыми сорбентами и провели математическую обработку кинетических кривых; Е. О. Землякова и А. В. Пестов синтезировали исследуемые сорбенты.

Информация об авторах

Алифханова Лати́фа Махир кызы,
РИНЦ: SPIN-код: 3939-1502, AuthorID: 1080297
Петрова Ю́лия Серге́евна, к.х.н.,
РИНЦ: SPIN-код: 1741-6237, AuthorID: 694965
Кузнецова Ксения Я́рославовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0857-1567>
Землякова Екатерина Оле́говна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6067-2509>
Пестов Алекса́ндр Викто́рович, к.х.н.,
РИНЦ: AuthorID: 151888
Неудачина Лю́дмила Константи́новна, к.х.н.,
РИНЦ: SPIN-код: 9941-2874, AuthorID: 50889

Список литературы

- [1] Pestov A. V., Privar Yu. O., Mekhaev A. V., Fedorets A. N., Ezhikova M. A., Kodess M. I., Bratskaya S. Yu. A new approach to the green synthesis of imidazole-containing polymer ligands and cryogels // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 115. P. 356–363. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.03.049>
- [2] Bratskaya S., Privar Yu., Ustinov A., Azarova Yu., Pestov A. Recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) using pyridylethyl-containing polymers: Chitosan derivatives vs synthetic polymers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. N 39. P. 10377–10385. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01376>
- [3] Lee J., Kurniawan, Hong H., Chung K. W., Sookyoung K. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 246. ID 116896. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116896>
- [4] Алифханова Л. М. к., Кузнецова К. Я., Марчук А. А., Петрова Ю. С., Пестов А. В., Неудачина Л. К. Особенности сорбционного концентрирования ионов благородных металлов сульфэтилированными аминополимерами // *ЖНХ.* 2021. Т. 66. № 6. С. 814–821 [Alifkhanova L. M. k., Kuznetsova K. Ya., Marchuk A. A., Petrova Yu. S., Pestov A. V., Neudachina L. K. Features of sorption preconcentration of noble metal ions with sulfoethylated amino polymers // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. N 6. P. 909–915. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060027>].
- [5] Alifkhanova L. M. k., Lopunova K. Ya., Pestov A. V., Zemlyakova E. O., Kondratovich O. V., Petrova Yu. S., Neudachina L. K. Sulfoethylated poly(allylamine) — a new highly selective sorbent for removal of silver(I) ions in the presence of copper(II) ions // *Sep. Sci. Technol.* 2021. V. 56. N 8. P. 1303–1311. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1781175>
- [6] Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии. В 2 ч. Ч. 1 / Пер. с англ. под ред. к.х.н. О. П. Швоевой. М.: Мир, 1985. С. 41 [Marhol M. Ion exchangers in analytical chemistry. Prague, 1982].
- [7] Gandhi M. R., Yamada M., Kondo Y., Shibayama A., Hamada F. p-Sulfonatothiocalix[6]arene-impregnated resins for the sorption of platinum group metals and effective separation of palladium from automotive catalyst residue // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 30. P. 20–28. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.04.024>
- [8] Nikoloski A. N., Ang K. L., Li D. Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins // *Hydrometallurgy.* 2015. V. 152. P. 20–32. <https://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>
- [9] Miroshnichenko A. A. Sorption recovery of platinum metals from compound solutions // *Procedia Eng.* 2016. V. 152. P. 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.607>
- [10] Кононова О. Н., Дуба Е. В., Шнайдер Н. И., Поздняков И. А. Ионнообменное извлечение платины(IV) и палладия(II) из солянокислых растворов // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 8. С. 1007–1013 [Kononova O. N., Duba E. V., Shnaider N. I., Pozdnyakov I. A. Ion exchange extraction of platinum(IV) and palladium(II) from hydrochloric acid solutions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 8. P. 1239–1245. <https://doi.org/10.1134/S1070427217080080>].
- [11] Pinto J., Lopes C. B., Henriques B., Couto A. F., Ferreira N., Carvalho L., Costa M., Torres J. M. P., Vale C., Pereira E. Platinum-group elements sorption by living macroalgae under different contamination scenarios // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 105100. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105100>
- [12] Ramakul P., Yanachawakul Y., Leepipatpiboon N., Sunsandee N. Biosorption of palladium(II) and platinum(IV) from aqueous solution using tannin from Indian almond (*Terminalia catappa* L.) leaf biomass: Kinetic and equilibrium studies // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 193–194. P. 102–111. <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.035>
- [13] Petrova Yu. S., Pestov A. V., Usoltseva M. K., Kapitanova E. I., Neudachina L. K. Methods for correction of selectivity of N-(2-sulfoethyl) chitosan-based materials towards platinum(IV) and palladium(II) ions // *Sep. Sci. Technol.* 2019. V. 54. N 1. P. 42–50. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1505912>
- [14] Asere T. G., Mincke S., Folens K., Bussche F. V., Lapeire L., Verbeken K., Voort P. V. D., Tessema D. A., Laing G. D., Stevens C. V. Dialdehyde carboxymethyl cellulose cross-linked chitosan for the recovery of palladium and platinum from aqueous solution // *React. Funct. Polym.* 2019. V. 141. P. 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.008>
- [15] Chassary P., Thierry V., Marciano J. S., Macaskie L. E., Guibal E. Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives // *Hydrometallurgy.* 2005. V. 76. P. 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.004>
- [16] Guibal E., Sweeney N. V. O., Zikan M. C., Vincent T., Tobin J. M. Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives // *Int. J. Biol. Macromol.* 2001. V. 28. P. 401–408. [https://doi.org/10.1016/s0141-8130\(01\)00130-1](https://doi.org/10.1016/s0141-8130(01)00130-1)
- [17] Ricoux Q., Bocokic V., Mericq J. P., Bouyer D., Zutphen S. V., Faur C. Selective recovery of palladium using an innovative functional polymer containing phosphine oxide // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 264. P. 772–779. <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.139>
- [18] Prozorova G., Kuznetsova N., Shaulina L., Bolgova Yu., Trofimova O., Emel'yanov A., Pozdnyakov A. Synthesis and sorption activity of novel cross-linked 1-vinyl-1,2,4-triazole-(trimethoxysilyl)methyl-2-methacrylate

- copolymers // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 916. ID 121273.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121273>
- [19] *Rasoulzadeh H., Sheikhmohammadi A., Abtah M., Roshan B., Jokar R.* Eco-friendly rapid removal of palladium from aqueous solutions using alginate-diatomite magnano composite // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 105954.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105954>
- [20] *Wang Z., Kang S. B., Won S. W.* Selective adsorption of palladium(II) from aqueous solution using epichlorohydrin crosslinked polyethylenimine-chitin adsorbent: Batch and column studies // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 105058.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105058>
- [21] *Ruiz M., Sastre A. M., Guibal E.* Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan // *React. Funct. Polym.* 2000. V. 45. P. 155–173.
[https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00019-5)
- [22] *Ho Y. S., McKay G.* Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochem.* 1999. V. 34. N 5. P. 451–465.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- [23] *Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G.* Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review // *Sep. Purific. Methods.* 2000. V. 29. N 2. P. 189–232.
<https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
- [24] *Ozacar M., Sengil I. A.* A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust // *Process Biochem.* 2005. V. 40. N 2. P. 565–572.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.01.032>
- [25] *Петрухин О. М., Мясоедова Г. В., Малофеева Г. И.* Химические методы разделения и концентрирования. М.: КомКнига, 2005. С. 176–177.
-