

СОДЕРЖАНИЕ

Кулакова И. И., Лисичкин Г. В.
Перспективы применения графеновых наноматериалов: сорбенты, мембраны, газовые сенсоры (обзор) 1090

Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.
Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). II. Технология молекулярного наслаивания и перспективы ее коммерциализации и развития в XXI веке 1104

Неорганический синтез и технология неорганических производств

Зо Т. Х., Колесников В. А., Конькова Т. В., Хейн Т. А., Колесников А. В.
Извлечение гидроксида алюминия из водных хлоридных растворов в присутствии солей жесткости и поверхностно-активных веществ различной природы 1138

Калягин Д. С., Смирнов И. В., Караван М. Д., Еремин В. В., Верховская Е. А., Калинин Е. О., Ермоленко Ю. Е.
Синтез и аналитические характеристики новых мембранных материалов для потенциометрических сенсоров на таллий 1145

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Барышева А. В., Мочалов Г. М., Суворов С. С.
Получение полисилилана путем аммонолиза дихлорсилана в нуклеофильном растворителе 1149

Воробьева Е. В.
Термоокислительная стойкость полиэтиленовых пленок, содержащих медь и аскорбиновую кислоту 1155

Диденко А. Л., Иванов А. Г., Богданова Е. А., Смирнова В. Е., Ваганов Г. В., Попова Е. Н., Кузнецов Д. А., Кобычно И. А., Васильева Е. С., Толочко О. В., Светличный В. М., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В.
Синтез, теплостойкость и механические свойства сшитых (уретан-имидных) сополимеров, содержащих в основной цепи блоки двух различающихся по строению алифатических полиэфиров 1164

Юнусов Х. Э., Сарымсаков А. А., Туракулов Ф. М., Рашидова С. Ш., Юркитович Т. Л., Кохан А. В., Юркитович Н. К., Алиновская В. А., Бычковский П. М., Голуб Н. В., Соломевич С. О.
Получение стабилизированных натрий-карбоксиметилцеллюлозой наночастиц селена для создания пролонгированной формы проспидина 1186

Катализ

Назимов Д. А., Климов О. В., Сайко А. В., Носков А. С.
Исследование влияния паровоздушной обработки алюмохромовых катализаторов дегидрирования на их физико-химические и каталитические характеристики 1195

Цаплин Д. Е., Остроумова В. А., Куликов Л. А., Наранов Е. Р., Егзарьянц С. В., Караханов Э. А.
Сравнение физико-химических свойств и каталитической активности в реакции изомеризации *m*-ксилола катализаторов на основе цеолитов ZSM-12, приготовленных в гидротермальных условиях и под воздействием микроволнового излучения. 1204

Сорбционные и ионообменные процессы

Мионов Н. А., Тазеева Э. Г., Милордов Д. В., Абилова Г. Р., Тазеев Д. И., Якубова С. Г., Якубов М. Р.
Адсорбционно-экстрогографическое концентрирование нефтяных ванадилпорфиринов из N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов тяжелой нефти 1214

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ: СОРБЕНТЫ, МЕМБРАНЫ, ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ (обзор)

© И. И. Кулакова, Г. В. Лисичкин*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3

* E-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 12 августа 2021 г.

После доработки 22 сентября 2021 г.

Принята к публикации 22 сентября 2021 г.

В обзоре рассмотрены свойства графена и его производных, позволяющие использовать эти материалы в качестве эффективных сорбентов, мембран и чувствительных элементов газовых сенсоров. Приведены сведения о методах получения графена и его оксида. Обзор литературы свидетельствует о возможности разработки на основе графеновых наноматериалов селективных сорбентов для ряда важных промышленных процессов, включая опреснение воды и извлечение радионуклидов из технологических растворов. Мембраны, содержащие графен и его оксиды, судя по результатам лабораторных экспериментов, могут в недалекой перспективе использоваться для процессов наночистоты, водоподготовки, осушки газов. Масштабное промышленное применение графена пока сдерживается отсутствием экономически приемлемых методов получения графеновых наноматериалов больших линейных размеров. Для изготовления газовых и биосенсоров рецепторные элементы, содержащие графен и его производные, могут иметь миллиметровый размер, что достижимо в настоящее время.

Ключевые слова: графен; оксид графена; наноматериалы; сорбенты; мембраны; сенсоры

DOI: 10.31857/S0044461821090012

Введение

Графен — аллотропная модификация углерода, в которой атомы образуют двумерную гексагональную кристаллическую решетку толщиной в один атом. Этот первый двумерный материал получен А. К. Геймом и К. С. Новосёловым в 2004 г., несмотря на то что из классических работ Пайерлса [1] и Ландау [2] следовало, что попытки получить устойчивый материал толщиной в один атом обречены на неудачу. Графену посвящены многочисленные статьи, обзоры и монографии [3–12].

Интерес к графену обусловлен тем, что он характеризуется уникальным сочетанием механических, электрофизических, теплопроводящих, оптических

свойств [13–17]. В настоящее время учеными разных стран предпринимаются попытки использовать графеновые наноматериалы в самых различных областях науки, техники и технологии. За 16 лет, прошедших с момента открытия графена, опубликованы десятки тысяч статей и патентов, посвященных строению, свойствам и потенциальным областям практического применения графеновых наноматериалов. Следует иметь в виду, что последние весьма перспективны в таких областях, как биомедицина, фармакология, биосенсорика. Подсчитано, что биомедицинские приложения графена и его производных составляют 63% публикаций против 37% для немедицинских применений [17]. Однако обзор этих приложений — предмет отдельной статьи.

Цель обзора — сосредоточить внимание читателей на трех перспективных направлениях использования графеновых наноматериалов — сорбентах, мембранах и газовых сенсорах.

Свойства графена

Электрическая проводимость. Плоская одноатомная структура графена из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, в которой электроны и дырки в зоне проводимости и валентной зоне связаны зарядовым сопряжением, обуславливает его хорошую электрическую проводимость [18]. Его удельная электропроводность до $10^8 \text{ См} \cdot \text{М}^{-1}$ превосходит таковую у наиболее проводящих металлов (серебро, золото, медь). Посредством эффекта электрического поля тип носителей может быть изменен с электронного на дырочный. В электрических полях, ограниченных пробоем диэлектрика, можно достигать концентрации носителей до 10^{13} см^{-2} . При этом во всем интервале концентраций носителей проводимость незначительно зависит от температуры и сохраняется их высокая подвижность (до $20\,000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Вследствие этого баллистический транспорт субмикрометрового масштаба реализуется даже при комнатной температуре. Подвижность носителей в графеновых пленках при комнатной температуре, обусловленная рассеянием на примесях или нановолнистостью кристалла, имеет огромный потенциал для роста и, по экспериментальным оценкам, ограничена величиной $200\,000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, обусловленной фононным рассеянием [19].

Теплопроводность. Для подвешенной структурно совершенной монослойной графеновой «частицы», полученной с использованием метода механического расслоения, значение теплопроводности при комнатной температуре составило около $5000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [20, 21], т. е. в 2.5 раза больше, чем у алмаза. Если слой графена находится на подложке из SiO_2 , его теплопроводность снижается до $600 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, но, тем не менее, остается в 1.5 раза выше, чем у меди ($400 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

Механические свойства. У графена рекордная механическая прочность — это самый прочный материал на Земле, он в 300 раз прочнее стали. Модуль Юнга монослойных графеновых мембран равен $340 \pm 50 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, а модуль упругости $E = 1 \pm 0.1 \text{ ТПа}$. Прочность на разрыв бездефектного графена составляет $\sim 42 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$. Несмотря на невероятную прочность, графен обладает эластичностью и может подвергаться 20%-ной деформации без нарушения кристаллической гибкости и структуры решетки [22].

Оптическая прозрачность. Атомная толщина однослойного графена обеспечивает ему 97%-ную оптическую прозрачность. У графена была экспериментально обнаружена постоянная оптическая прозрачность в видимом диапазоне и коэффициент пропускания, линейно уменьшающийся с количеством слоев для n -слойного графена, так как каждый графеновый слой добавляет по 2.3% непрозрачности [23, 24].

Удельная поверхность. Одноатомная толщина листа графена обуславливает максимально возможное отношение поверхности к объему, удельную площадь поверхности $\sim 2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [16, 17, 25] и высокие сорбционные свойства. Сорбционная активность графеновых наноматериалов определяется их структурой и химией поверхности.

Получение графена

Исторически первый метод получения графена — *микромеханическое отшелушивание слоев углерода (эксфолиация)* с поверхности высокоориентированного пиролитического графита, например, с помощью липкой ленты (метод «скотча», или метод Новосёлова). Такой подход позволил К. С. Новосёлову и А. К. Гейму [4, 7, 8] получить пленку графена, которую они стабилизировали на кремниевой подложке (Si/SiO_2). Максимальные размеры пленки составили 10 мкм^2 . Этим методом можно получить пластинки наиболее качественного однослойного графена размером до 1 мм, обладающие превосходными физическими свойствами [26, 27]. Однако производительность этого метода получения графена мала. Поэтому в дальнейшем с целью повышения выхода продукта были разработаны другие способы получения графена [3, 5–17, 28, 29], в основе которых лежат разные принципы выделения или синтеза углеродного монослоя, а также разные исходные материалы:

- разные предшественники, в структуре которых есть графеновые слои;
- различные способы расщепления предшественников и выделения монослоев графена;
- восстановление оксида графена или оксида графита;
- химическое осаждение из газовой фазы на подложках (метод CVD).

Кратко перечислим наиболее распространенные методы получения графена.

Кристаллиты графита расщепляют на отдельные пластинки при воздействии ультразвука в присутствии поверхностно-активных веществ как

в водном растворе, так и в неводных растворителях [30, 31]. Свойства получаемых суспензий пластин графена определяются качеством исходного материала и длительностью обработки. Это сравнительно дешевый и широко используемый метод, позволяющий получить малослойный графен (2–10 слоев) с характерным латеральным размером от 300–400 нм до нескольких микрометров с достаточно высоким выходом. Однако выход монослоев графена невелик, преимущественно получают чешуйки графита (до 200 углеродных слоев), которые относятся к ультрадисперсному графиту. Терморасширенный графит — наиболее перспективный прекурсор для получения плоских наноразмерных частиц графена [32].

Получение графена продольным разрезанием углеродных нанотрубок [12, 29, 33–37], в которых уже имеются свернутые графеновые слои, причем связь между слоями в многослойных трубках значительно менее прочная, чем в графите, а в однослойных трубках есть всего один монослой углерода. Для разрезания используют: окислительную обработку углеродных нанотрубок в жидкой фазе; каталитическое разрезание в присутствии наночастиц палладия, никеля или кобальта; ультразвуковую обработку в органическом растворителе трубок, окисленных в газовой фазе.

Метод химического осаждения из газовой фазы (метод CVD) при крекинге углеродсодержащих соединений получил наибольшее распространение для выращивания образцов графена большой площади и различной толщины на поверхности металла с возможностью дальнейшего перенесения на другие типы подложек [38–43]. Метод CVD был осуществлен [44] в плазмотроне постоянного тока. Разложение углеводородов в этом случае привело к синтезу образцов малослойных графенов с максимальным соотношением водорода и углерода 1:4. Осаждение графеновых пленок из газовой фазы на металлических подложках (Ni, Cu и металлы платиновой группы) позволяет получать образцы графена высокого качества и большой площади. Поскольку растворимость углерода в меди примерно в 1000 раз меньше, чем в никеле, при осаждении углерода на поверхности меди диффузия его в объем не происходит. Поэтому на меди невозможно образование многослойных графеновых слоев. Рост графена на больших площадях отличается от механических методов отсутствием растворителей и поверхностно-активных веществ. Газофазное эпитаксиальное осаждение углерода на медную фольгу позволяет создавать однородные поликристаллические пленки графена (CVD-графен) с линейными размерами порядка метров, при этом размер кристаллитов графена

составляет сотни микрометров [45, 46]. Метод CVD перспективен для масштабного производства графена. Однако он энергетически затратен, что делает его экономически неоправданным для многих применений, требующих значительных количеств графена.

Меньшие кристаллиты графена получают при *термическом разложении поверхностного слоя монокристаллического карбида кремния* при высокой температуре (~1000°C) [26, 27]. Это приводит к эпитаксиальному росту структурно однородной пленки графена на поверхности SiC (от однослойного графена до пакетов, содержащих несколько слоев) высокого качества размером ~100 нм (с размером кристаллитов до 50 мкм). Но высокая стоимость монокристаллического SiC и высокие температуры его разложения снижают привлекательность метода.

Восстановление оксида графена или оксида графита позволяет изготовить графеновые пленки размером в несколько десятков сантиметров, содержащие близкое количество углеродных слоев [28, 29, 33, 34, 36]. Восстановление осуществляют различными способами: термическим, фотохимическим и с помощью химических восстановителей. В качестве восстановителей чаще всего используют гидразин и его водные растворы [34, 37]. Восстановление оксида графита, согласно [36, 37], приводит к образованию так называемого химически восстановленного графена, т.е. графена, содержащего гидроксильные группы на плоскости листа и по его краям. Следует отметить, что при использовании гидразина карбоксильные группы на краях графеновых плоскостей не восстанавливаются [5, 35]. В [47] разработана оригинальная методика восстановления оксида графена изопропанолом в сверхкритическом диоксиде углерода, позволяющая полностью удалить кислородсодержащие функциональные группы с поверхности чешуек оксида графена и получить десятки грамм графена. Согласно [28], методы получения графена с использованием в качестве прекурсора оксида графита многостадийны, в них применяют жесткие и токсичные восстановители, а полученный материал по составу и свойствам отличается от истинного однослойного графена.

Разработка относительно простых методов получения однослойного графена сделала его одним из самых привлекательных и востребованных наноматериалов.

Сорбенты на основе графена

Графен и оксид графена привлекают большое внимание исследователей благодаря их высокой сорбци-

онной способности. Хотя эти материалы родственны друг другу, они значительно различаются по природе и концентрации функциональных групп и ряду других свойств. Так, графен плохо смачивается водой и многими органическими растворителями и способен образовывать лишь очень разбавленные гидрозоли из-за слабого взаимодействия с водой.

Оксиды графена в отличие от графена способны образовывать устойчивые дисперсии в воде и органических растворителях, поскольку содержат на поверхности различные функциональные группы (карбоксильные, гидроксильные, фенольные, эпоксидные и др.). Эти группы легко образуются при окислении графена в сильноокислой среде, а в водных растворах могут участвовать в процессах ионного обмена. Поскольку концентрация способных к ионному обмену групп на поверхности оксидов графена может быть очень высокой, по сорбционной емкости оксиды графена значительно превосходят обычные ионообменные смолы на полимерной основе [48–50].

Высокая сорбционная активность графеновых наноматериалов, определяющаяся их структурой и наличием кислородсодержащих функциональных групп [13, 15, 17, 28, 29, 33], позволяет использовать их в качестве сорбентов, свойства которых можно направленно регулировать химическим модифицированием поверхности.

Предполагается, что области применения сорбентов на основе оксидов графена могут быть весьма многочисленны, прежде всего это дезактивация зараженных природных и техногенных объектов. Выделение долгоживущих радионуклидов из водных растворов различного состава является важной проблемой, решение которой необходимо как для развития технологий замкнутого ядерного топливного цикла, так и для реабилитации территорий, загрязненных радионуклидами. Соответствующие технологии должны быть относительно дешевы, эффективны и позволять перерабатывать значительные объемы водных растворов. В поиске таких технологий изучаются различные материалы, способные эффективно сорбировать радионуклиды. Мы приведем лишь некоторые примеры использования сорбентов на основе графеновых материалов.

Сорбция ионов тяжелых металлов и радионуклидов. На основе оксидов графена разной степени окисленности разработаны сорбенты различных веществ, включая радиоактивные элементы, хлораты и перхлораты металлов, органические галогениды и др. По мнению авторов изобретения [51], такие сорбенты можно использовать, например, в технологии очистки жидкостей на атомных электростанциях. Основные ее

преимущества — простота и высокая эффективность. В частности, по сорбции ионов урана оксиды графена намного превосходят ближайшие аналоги. В работах [52, 53] установлено, что образцы оксида графена, полученные методами жидкофазного окисления, имеющие различный набор функциональных групп, существенно различаются по сорбционной способности и сродству к радионуклидам. Авторами показано, что взаимодействие оксида графена и радионуклидов происходит на малых отверстиях или вакантных дефектах в листах последнего. Ими проанализирован механизм взаимодействия оксида графена с радионуклидами и выявлены специфические функциональные группы, ответственные за это взаимодействие. Новая стратегия получения улучшенных материалов с высокой сорбционной способностью к радионуклидам предполагает использование перфорированных и сильнодефектных оксидов графена с большей долей карбоксильных функциональных групп. Однако такая сорбция сопровождается процессами коагуляции чешуек оксида графена.

Этого недостатка лишены губчатые графеновые материалы. В работах [54, 55] представлены достижения в области синтеза и изучения сорбционных свойств губок из графена и восстановленного оксида графена. На начальных стадиях термического восстановления оксида графена происходит переход от гидрофильного состояния базальной поверхности оксида графена к гидрофобному. Восстановление оксида графена может быть выполнено с помощью известных восстановителей — гидразина или боргидрида натрия, но они обладают высокой токсичностью. Нетоксичным мягким восстановителем оказалась аскорбиновая кислота. В качестве сшивающих агентов использовали пиррол, тиомочевину, этилендиамин. При самосборке губки из восстановленного оксида графена образуется трехмерная структура с развитой системой пор. Площадь поверхности материалов определяется условиями синтеза: в процессе с аскорбиновой кислотой она составляет $550 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а при использовании этилендиамина — $745 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Графеновые мембраны и фильтры

Уникальным свойством графена является то, что он проницаем для воды, но практически не пропускает другие жидкости и газы. Это означает, что графен можно использовать для ультрафильтрации.

Авторы [56] показали, что через нанометровые поры в однослойном изолированном графене можно отфильтровывать соль (NaCl) из воды. Эффективность опреснения такими мембранами зависит от размера

пор, набора функциональных групп и приложенного давления. Авторы предположили, что гидроксильные группы на краях пор в графене способствуют значительному увеличению потока воды. В целом полученные результаты показывают, что водопроницаемость рассмотренного материала на несколько порядков выше, чем обычных мембран обратного осмоса, и нанопористый графен в дальнейшем может играть важную роль в очистке воды.

В 2014 г. был разработан метод, позволяющий создавать в листах графена субнаноразмерные поры [57, 58]. Суть метода заключается в том, что монослойный лист графена помещают на носитель и бомбардируют ионами галлия, которые при попадании на поверхность графена создают дефекты в его структуре. Затем при травлении окислительным раствором на месте дефектов в графеновом листе образуются нанопоры. Чем дольше материал остается в окислительной ванне, тем больше становятся отверстия. Таким образом можно получать мембраны с порами контролируемого размера, создавать сверхтонкие фильтры для высокой степени очистки и опреснения воды.

Серьезным ограничением существующих нанофильтрационных и обратноосмотических опреснительных установок, в которых используются фильтры для отделения соли от морской воды, является их низкая производительность. Графеновые же фильтры, будучи гораздо тоньше традиционных, но значительно прочнее, могут выдерживать существенно более мощный поток жидкости. Проницаемость графеновых фильтров, согласно компьютерному моделированию, может быть в 50 раз больше, чем у обычных мембран.

Такие мембраны в зависимости от размера пор могут найти применение в различных областях. Процессы опреснения морской воды и нанофильтрация потребуют создания мембран большого размера, но для других целей, например для удаления низкомолекулярных примесей к ДНК, даже очень маленькие фильтры, производимые в настоящее время, могут быть полезны, так как в этом случае размер фильтра невелик, а стоимость фильтров не столь важна. Можно надеяться, что в итоге эти разработки найдут применение в фармацевтическом производстве и ультрафильтрации.

В работе [59] описана коробчатая графеновая наноструктура, которая образуется при механическом скалывании высокоориентированного пиролитического графита. Она представляет собой многослойную систему параллельных полых наноканалов с четырехугольным поперечным сечением, расположенных вдоль поверхности. Толщина стенок наноканалов равна 1 нм, поперечные размеры порядка 25 нм, а длина каналов — от 390 нм и более. Значимость этой методики заключается в том, что достаточно сложные многослойные полые 3D-наноструктуры графена существуют и могут быть изготовлены с использованием исходного графита в качестве сырья. Для практического применения обнаруженной наноструктуры важно то, что поперечное сечение формируемых каналов можно варьировать в широких пределах. В отличие от имеющихся в графене нанопор [60] наноканалы в коробчатой структуре не перпендикулярны базальной плоскости, а параллельны ей. Более того, край открытой нанопоры настолько остр, что способен разрушить химическую связь, например, оторвать одиночные нуклеотидные основания от молекулы ДНК при перемещении ее через нанопору [61]. Кроме того, такой материал может использоваться в качестве основы при создании высокоэффективных электронных устройств, он перспективен и для разработки микрофлюидных процессов (молекулярное просеивание, секвенирование ДНК и манипулирование) и даже высокоемких сорбентов для безопасного хранения водорода [62].

В 2018 г. было опубликовано информационное сообщение о том, что австралийские специалисты из Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisations (CSIRO) предложили недорогой способ массового производства листов графена для фильтров. По мнению представителей CSIRO, разработанная технология позволит отказаться от дорогостоящих и многоступенчатых методов очистки воды и способна привести к прогрессу в решении проблемы нехватки питьевой воды [63].

Известно, что в мембранном материаловедении есть две актуальные взаимосвязанные задачи: улучшение свойств существующих мембран и разработка новых мембранных материалов для создания композиционных мембран с оптимальной микроструктурой и газотранспортными характеристиками. Изначально оксид графена рассматривался в качестве удобного прекурсора для получения пленок графена путем последующего восстановления. Однако разработанная технология формирования высококачественных тонких покрытий со слоистой микроструктурой и возможностью контроля межслоевого расстояния, а также высокие адсорбционные характеристики открыли новую сферу применения оксиду графена — мембранную технологию [64]. Так, в работе [65] установлено, что мембрана из оксида графена толщиной 1 мкм обладает высокой проницаемостью для воды и проявляет барьерные свойства по отношению к постоянным газам He, H₂, N₂, Ar, а также к полярным

и неполярным жидкостям (этанол, пропанол, ацетон, декан). При этом скорость транспорта воды через мембрану оксида графена более чем в 1000 раз превышает скорость транспорта гелия. Эти результаты инициировали изучение транспортных свойств мембран на основе оксида графена, а также применение их для нанофльтрации [66, 67].

Методика формирования мембран на основе оксида графена, предложенная в работах [64, 68, 69], позволяет получать высокоселективные покрытия толщиной 50–110 нм с контролируемой пористостью (10–70%) за счет варьирования морфологии и размера частиц исходного оксида графена. Показано, что проницаемость таких мембран уменьшается в ряду $\text{H}_2\text{O} \gg \text{CH}_4 > \text{H}_2\text{S} > \text{O}_2 \sim \text{N}_2 > \text{CO}_2 > \text{C}_4\text{H}_{10}$ независимо от морфологии и размера частиц оксида графена. Полученные покрытия могут быть использованы для осушения газовых смесей. В работе достигнуты значения удельного потока паров воды через мембрану более $100 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ при селективности газоразделения по паре $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$, равной 13 000, что позволяет реализовать энергоэффективное и коммерчески оправданное осушение газов за счет снижения капитальных вложений.

Композиционные мембраны на основе смеси нанолитов и нанолент оксида графена с добавками полимеров или на основе оксида графена, интеркалированного гидроксильными фуллеренами, проявляют высокую устойчивость к действию перепадов давления и могут быть применимы для осушения газов при повышенных давлениях в процессах химической технологии [70–72].

В работе [73] показано, что струйная печать может быть недорогим, простым, быстрым и масштабируемым методом нанесения ультратонких (7.5–60 нм) однородных нанофльтрационных мембран из оксида графена на полимерные подложки для высокоэффективной очистки воды. Большие мембраны площадью $15 \times 15 \text{ см}^2$ были успешно напечатаны на модифицированной полиакрилонитрильной подложке. Проницаемость воды и отторжение небольших органических молекул (<1 нм, заряженных и незаряженных) такими мембранами можно регулировать, контролируя концентрацию «чернил» из оксида графена и (или) время печати. По сравнению с коммерческими эти печатные мембраны после оптимизации показали примерно на порядок более высокую проницаемость для воды и значительно более высокое отсеивание (>95%) мелких органических молекул. Также они показали отличные результаты по удалению фармацевтических загрязнений (до 95%) при снижении проницаемости воды всего на 10% в течение длитель-

ного периода испытаний. Таким образом, струйная печать может быть эффективным методом получения ультратонких мембран на основе оксида графена для эффективной очистки воды нанофльтрацией.

Селективный транспорт ионов через графеновые мембраны изучен в работах [74, 75]. Авторы сообщили, что мембраны на основе оксида графена характеризуются способностью разделять растворенные вещества в водных суспензиях с помощью эффекта молекулярного просеивания. При этом показано, что не только размеры пор, но и химические взаимодействия между ионами и функциональными группами по краям пор в мембранах могут быть ответственны за селективное проникновение ионов. На основе факта проникновения ионов Cu^{2+} и Mg^{2+} через гидроксильные, карбоксильные и аминифункциональные графеновые мембраны экспериментально показано, что координация между катионами переходных металлов и карбоксильными группами, а также π -взаимодействия между катионами основной группы и областями sp^2 ответственны за селективный транспорт малых ионов через мембраны на основе графена. Это выходит за рамки предложенного ранее эффекта молекулярного просеивания. Примечательно, что при прививке аминогрупп на базальные плоскости графена проницаемость катионов Cu^{2+} и Mg^{2+} ослабляется. Эти результаты не только способствуют пониманию механизма селективного проникновения ионов через мембраны на основе графена, но и дают возможность разрабатывать мембраны для разделения целевых ионов путем прививки специфических функциональных групп.

Продемонстрированы селективные свойства мембран из оксида графена [76]. Натриевые соли проникают через мембраны быстро, тогда как соли тяжелых металлов — значительно медленнее. Интересно, что соли меди полностью блокируются мембранами, органические загрязнения также не проникают через них. Таким образом, натриевые соли могут быть эффективно отделены от солей меди и органических загрязнений.

Газовые сенсоры на основе графена

Графеновые наноматериалы представляют интерес в качестве рецепторных элементов для исследования взаимодействия поверхности с молекулами в газовой фазе. Преимуществами использования этих материалов в качестве рецепторов являются их высокая удельная поверхность и возможность изменения зарядового состояния и проводимости графеновых слоев при взаимодействии с молекулами адсорбата.

В последние годы в связи с поиском новых областей применения графена активно разрабатываются способы химического модифицирования графена атомами, функциональными группами и фрагментами молекул. С одной стороны, такое модифицирование позволяет регулировать электронные свойства и проводимость графена в широком диапазоне, с другой — функциональные группы играют роль специфичных реакционных центров при адсорбции различных молекул. Рассматривая влияние физической адсорбции на электрические свойства углеродных наноструктур, авторы [77] выделили следующие эффекты. Это изменение работы выхода адсорбционной системы, обусловленное обменом электронами между адсорбированным атомом и подложкой (переход заряда): происходит переход электронов с адатомов-доноров в подложку или из подложки на адатом-акцептор. Второй эффект — изменение поверхностной проводимости подложки, так как изменяется поверхностная концентрация носителей: адатомы-доноры увеличивают проводимость подложки *n*-типа и, наоборот, уменьшают проводимость подложки *p*-типа (атомы-акцепторы уменьшают проводимость подложки *n*-типа и, наоборот, увеличивают проводимость подложки *p*-типа). Кроме того, адсорбированные молекулы представляют собой дополнительные центры рассеяния, что, вообще говоря, должно влиять на поверхностную подвижность носителей. Так, в случае графена, ковалентно связанного с электроноакцепторными кислородсодержащими группами, возможно появление у него полупроводниковых свойств *p*-типа. И наоборот, если графен функционализирован электронодонорными азотсодержащими группами, возможно получение полупроводника *n*-типа.

Датчики газа/пара на основе графеновых наноматериалов привлекают большое внимание из-за разнообразия их структуры, уникальных возможностей детектирования, мягких условий работы (комнатная температура) [78]. Детектирование отдельных адсорбированных молекул с помощью твердотельных устройств — крайне сложная задача. Принцип работы таких датчиков основан главным образом на изменении электрической проводимости или оптических свойств материала при адсорбции тех или иных молекул. В настоящее время главной задачей является разработка эффективных газовых сенсоров, эксплуатируемых при обычных температурах.

Первый газовый датчик на основе графена был изготовлен в 2007 г. [79]. Авторы сообщали, что микрометровые датчики, сделанные из графена, способны обнаруживать единичные молекулы NO₂ (при низком содержании в гелии), адсорбированные

на поверхности графена. Далее последовал лавинообразный рост публикаций по таким сенсорам, о чем свидетельствует статистика, приведенная в обзоре [78]: в 2007 г. было опубликовано 10, а в 2014 г. — уже 600 публикаций. Авторы [78] обобщили достижения в области получения различных графеновых наноматериалов, конструкции датчиков на их основе для газов (таких как NH₃, NO₂, H₂, CO, SO₂, H₂S) и паров летучих органических соединений и разработки методов повышения их чувствительности. Показано, что кроме графена широко используются оксид графена и восстановленный оксид графена, причем характеристики датчиков можно значительно улучшить, применяя химическое модифицирование этих материалов.

Среди множества исследованных материалов для изготовления датчиков графен оказался одним из наиболее привлекательных [78, 80, 81]. Механизм сенсорного отклика может сильно различаться в зависимости от выбранного материала и детектируемого газа. Для улучшения сенсорных характеристик графеновых материалов используют такие стратегии, как поверхностное модифицирование, синтез гибридных или композиционных материалов [82–96].

В работе [93] исследовано влияние различных газов (углекислого газа, аммиака и паров иода) на сенсорные свойства пленок графена и продемонстрирована высокая эффективность графена в качестве адсорбента этих газов и возможность его использования в качестве рецепторного элемента. Химическое модифицирование графена наночастицами карбоната кальция повышает чувствительность и селективность датчиков.

Авторы [86] проанализировали успехи в создании чувствительных и селективных газовых датчиков на основе графена с акцентом на использование модифицированных графеновых материалов (использование легирующих добавок и дефектов, декорирование наночастицами металла/оксида металла и функционализация полимерами и пр.).

В качестве примера приведем работу [94], в которой авторы изучили два газовых сенсора на основе восстановленного гидразином оксида графена, немодифицированного и модифицированного *n*-фенилдиамином, по отношению к парам диметилметилфосфоната до 20 ppm паров. Экспериментальные данные показали, что оба датчика обладают хорошей воспроизводимостью отклика, низким пределом обнаружения и превосходной селективностью. В табл. 1 приведены сравнительные данные по чувствительности датчика на основе восстановленного оксида графена к разным соединениям.

Таблица 1

Реакция датчика из восстановленного оксида графена на диметилметилфосфонат по сравнению с другими аналитами, концентрация в газовой фазе 5% (по данным [94])

Вещество	Отклик датчика	
	$\Delta R/R_0$, %	отн. ед.
Диметилметилфосфонат	14.4	90
Метанол	3.1	50
Дихлорметан	2.4	32
Гексан	0.9	14
Хлороформ	0.7	12
Ксилол	0.4	6

Методика синтеза восстановленного оксида графена влияет на его чувствительность. Так, материал, полученный восстановлением оксида графена анилином, дает лучший отклик на аммиак [95] по сравнению с образцом, восстановленным гидразином. Восстановленный анилином оксид графена также был модифицирован полианилином [96]. Однако это не привело к повышению чувствительности датчика к аммиаку.

Авторы патента [97] предложили газовый датчик для определения аммиака. Датчик содержит непроводящую подложку из фторида графита, полученного фторированием графита. На ней расположен чувствительный слой, который образован в результате обработки поверхности фторида графита парами восстановителя. В качестве восстановителя используются гидразин-гидрат, гидразин, вода, пероксид водорода. Восстановление рабочих параметров датчика происходит при обдуве воздухом. Систематическое исследование сенсорных свойств графена, синтезированного из восстановленного фторированного графена, в зависимости от количества слоев, степени

фторирования и морфологии получаемых материалов проведено в работах [98–104]. Установлено, что концентрация и тип поверхностных функциональных, а также наличие вакансионных дефектов групп влияют на величину переноса заряда и скорости адсорбции/десорбции молекул NH_3 , CO_2 , NO и NO_2 на графене. Выявлены более быстрая кинетика сенсорного отклика и низкая энергия адсорбции молекул аммиака и диоксида азота для фторированного графенового материала.

Характеристики газовых сенсоров на основе углеродных материалов, по результатам работы [105], сопоставлены в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о несомненных преимуществах сенсоров на основе графена благодаря низкому пределу обнаружения, малому времени отклика и низкой рабочей температуре. Опубликованы результаты исследований, свидетельствующие о высокой чувствительности графеновых газовых сенсоров — 10 ppm [106, 107]. В работе [108] сообщается о создании сенсора, чувствительного к концентрации молекул NO_2 на уровне не хуже 5 ppb.

Однако достижение предельного разрешения, т. е. обнаружение случая адсорбции отдельной молекулы, остается сложной задачей. Пока есть только единичные исследования [79, 109], в которых графен был использован для обнаружения индивидуального акта адсорбции. Авторы [109] сообщили об успешном детектировании отдельной молекулы углекислого газа при комнатной температуре на подвешенном двухслойном графене. Для эффективного повышения скорости адсорбции путем подачи напряжения образец графена был помещен в электрическое поле. Несмотря на ничтожно малый эффект переноса заряда от одной молекулы, поле сильно влияет на электронный транспорт в подвешенном графене. Авторы утверждают, что смогли увидеть каждую молекулу по дискретному изменению сопротивления датчика.

Таблица 2

Характеристики газовых сенсоров с чувствительным слоем на основе углеродных наноструктур при воздействии NO_2 : эпитаксиальной пленки графена, углеродных нанотрубок — одностенных SWCNTs, двухстенных DWCNTs и многостенных MWCNTs (по данным [105])

Материал чувствительного слоя	Тип сенсора	Предел обнаружения, ppm	Время отклика, с	Время восстановления, с
SWCNTs	Резистор	0.044	<600	~600
DWCNTs/MWCNTs	Резистор	0.1	7200	7200
SWCNTs	Полевой транзистор	2	600 при 200°C	3600 при 200°C
Эпитаксиальная пленка графена	По проводимости	<0.01	50–100 при 22°C	—
Pt–MWCNTs	Резистор	0.003	<600 при 200°C	>600 при 200°C

Также авторы использовали моделирование с помощью теории функционала плотности, чтобы теоретически оценить возможный отклик сопротивления образца, вызванный кулоновским рассеянием одной адсорбированной молекулы CO₂. Полученные результаты находились в хорошем соответствии с экспериментом.

В работе [110] относительная диэлектрическая проницаемость оксида графена была измерена при различных условиях влажности в ГГц-диапазоне. Показано, что диэлектрическая проницаемость растет с увеличением влажности за счет поглощения воды. Этот результат значительно отличается от того, что происходит на МГц или более низкой частоте, где относительная диэлектрическая проницаемость увеличивается с уменьшением влажности. Рассматриваемое свойство оксида графена было использовано для разработки беспроводного датчика влажности без батареи для радиочастотной идентификации путем покрытия печатной графеновой антенны слоем оксида графена. Резонансная частота, а также фаза обратного рассеяния такой антенны оксид графена/графен становятся чувствительными к окружающей влажности и могут быть обнаружены считывателем. Это позволяет осуществлять беспроводной мониторинг локальной влажности без батареи с цифровой идентификацией, прикрепленной к любому местоположению или предмету, и прокладывает путь для создания недорогих эффективных датчиков.

Заключение

Приведенные в настоящем обзоре результаты лабораторных исследований, направленных на разработку сорбентов, мембран и датчиков на основе графена, ясно свидетельствуют о перспективности графеновых наноматериалов. Ограничивает прогресс в этой области отсутствие в настоящее время дешевой и производительной технологии получения достаточно «крупных» образцов графена, пригодных для использования в промышленности. В то же время для создания различных сенсоров на основе графеновых наноматериалов достаточно уже достигнутых размеров рецепторных элементов, поэтому «графеновая» сенсорика уже внедряется в производство.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кулакова Инна Ивановна, к. х. н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1199-1666>
Лисичкин Георгий Васильевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5482-0010>

Список литературы

- [1] Peierles R. S. Bemerkungen über Umwandlungstemperaturen // *Helvetica Phys. Acta*. 1934. V. 7. P. 81–83.
- [2] Ландау Л. Д. К теории фазовых переходов. II. // *Журн. теорет. и эксперим. физики*. 1937. Т. 7. С. 627–632.
- [3] Елецкий А. В., Искандарова И. М., Книжник А. А., Красиков Д. Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // *Успехи физ. наук*. 2011. Т. 181. № 3. С. 233–268 [Eletsii A. V., Iskandarova I. M., Knizhnik A. A., Krasikov D. N. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties // *Phys.-Usp.* 2011. V. 54. N 3. P. 227–256. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201103a.0233>].
- [4] Гейм А. К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену // *Успехи физ. наук*. 2011. Т. 181. С. 1284–1298. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112e.1284>
- [5] Грайфер Е. Д., Макотченко В. Г., Назаров А. С., Ким С. Дж., Федоров В. Е. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 8. С. 784 [Grayfer E. D., Makotchenko V. G., Nazarov A. S., Kim S.-J., Fedorov V. E. Graphene: Chemical approaches to the synthesis and modification // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. N 8. P. 751–770. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2011v080n08ABEH004181>].
- [6] Katsnelson M. I. Graphene: Carbon in Two Dimensions. New York: Cambridge University Press, 2012. 366 p.
- [7] Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K. Two-dimensional atomic crystals // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2005. V. 102. N 30. P. 10451–10453. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>
- [8] Новосёлов К. С. Графен: материалы Флагландии // *Успехи физ. наук*. 2011. Т. 181. С. 1299. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112f.1299>
- [9] An X., Simmons T., Shah R., Wolfe Ch., Lewis K. M., Washington M., Nayak S. K., Talapatra S., Ka S. Stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications // *Nano Lett.* 2010. V. 10. N 11. P. 42954301. <https://doi.org/10.1021/nl903557p>.
- [10] Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z., De S., McGovern I. T., Holland B., Byrne M.,

- Gun'Ko Y. K., Boland J. J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A. C., Coleman J. N.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. N 9. P. 563568. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
- [11] *Sun G., Li X., Qu Y., Zhang Y., Wang X., Yan H., Zhang Y.* Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. N 4–5. P. 703–706. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.035>
- [12] *Pentsak E. O., Kashin A. S., Polynski M. V., Kvashnina K. O., Glatzel P., Ananikov V. P.* Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems // *Chem. Sci.* 2015. N 6. P. 3302–3313. <https://doi.org/10.1039/C5SC00802F>
- [13] *Ferrari A. C., Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K. S., Roche S., Bøggild P., Borini S., Koppens F. H., Palermo V., Pugno N., Garrido J. A., Sordan R., Bianco A., Ballerini L., Prato M., Lidorikis E., Kivioja J., Marinelli C., Ryhänen T., Morpurgo A., Coleman J. N., Nicolosi V., Colombo L., Fert A., Garcia-Hernandez M., Bachtold A., Schneider G. F., Guinea F., Dekker C., Barbone M., Sun Z., Galiotis C., Grigorenko A. N., Konstantatos G., Kis A., Katsnelson M., Vandersypen L., Loiseau A., Morandi V., Neumaier D., Treossi E., Pellegrini V., Polini M., Tredicucci A., Williams G. M., Hong B. H., Ahn J.-H., Kim J. M., Zirath H., van Wees B. J., Vander Zant H., Occhipinti L., DiMatteo A., Kinloch I. A., Seyller T., Quesnel E., Feng X., Teo K., Rupesinghe N., Hakonen P., Neil S. R. T., Tannock Q., Löfwander T., Kinaret J.* Science and technology road map for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // *Nanoscale.* 2015. V. 7. N 15. P. 4598–4810. <https://doi.org/10.1039/C4NR01600A>
- [14] *Banerje A. N.* Prospects and challenges of graphene based nanomaterials in nanomedicine // *Glob. J. Nano.* 2016. V. 1. N 1. ID 555552. <https://doi.org/10.19080/GJN.2016.01.555552>
- [15] *Алексенко А. Г.* Графен. М.: Лаборатория знаний, 2014. 179 с.
- [16] *Лисичкин Г. В., Оленин А. Ю., Кулакова И. И.* Химия поверхности неорганических наночастиц. М.: Техносфера, 2021. 380 с.
- [17] *Mao H. Y., Laurent S., Chen W., Akhavan O., Itani M.* Graphene: Promises, facts, opportunities and challenges in nanomedicine // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. N 5. P. 3407–3424. <https://doi.org/10.1021/cr300335p>
- [18] *Novoselov K. S., Geim A. K., Morosov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.* Electric field effect atomically thin carbon films // *Science.* 2004. V. 5696. P. 666–669. <https://doi.org/10.1039/C4NR01600A>
- [19] *Hass J., de Heer W. A., Conrad E. H.* The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene // *J. Phys.: Cond. Matter.* 2008. V. 20. N 32. P. 323202–323229. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/323202>
- [20] *Balandin A. A., Ghosh S., Bao W. Z., Galizo I., Tewedebrhan D., Miao F., Lao C. N.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene // *Nano Lett.* 2008. V. 8. N 3. P. 902–907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
- [21] *Ghosh S., Calizo I., Tewedebrhan D., Pokatilov E. P., Nika D. L., Balandin A. A., Bao W., Miao F., Lau C. N.* Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. N 15. P. 151911–151913. <https://doi.org/10.1063/1.2907977>
- [22] *Lee C., Wei X. D., Kysar J. W., Hone J.* Measurement of the Elastic properties and Intrinsic strength of Monolayer Graphene // *Science.* 2008. V. 321. P. 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- [23] *Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Booth T. J., Stauber T., Peres N. M. R., Geim A. K.* Fine Structure constant Defines Visual Transparency of Graphene // *Science.* 2006. V. 320. N 5881. P. 1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>
- [24] *Kumar R., Mehta B. R., Bhatnagar M., Ravi S., Mahapatra Salkalachen S., Jhavar P.* Graphene as a transparent conducting and surface field layer in planar Si solar cells // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V. 9. ID 349. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-349>
- [25] *Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S.* Graphene based Ultracapacitors // *Nano Lett.* 2008. V. 8. N 10. P. 3498–3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>
- [26] *Hass J., Feng R., Li T., Li X., Zong Z., de Heer W. A., First P. N., Conrad E. H.* Highly ordered graphene for two dimensional electronics // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 143106–143109. <https://doi.org/10.1063/1.2358299>
- [27] *Rollings E., Gweon G. H., Zhou S. Y., Mun B. S., McChesney J. L., Hussain B. S., Fedorov A. V., First P. N., de Heer W. A., Lanzara A.* Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate // *J. Phys. Chem. Solids.* 2006. V. 67. P. 2172–2177. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2006.05.010>
- [28] *Губин С. П., Ткачев С. В.* Графен и материалы на его основе // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии.* 2010. Т. 2. № 1–2. С. 99–136.
- [29] *Губин С. П., Ткачев С. В.* Графен и родственные наночастицы углерода. М.: URSS, 2019. 112 с.
- [30] *Veca L. M., Mezziani M. J., Wang W., Wang X., Lu F., Zhang P., Lin Y., Fee R., Connell J. W., Sun Y.-P.* Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites

- with high thermal conductivity // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 2088–2092.
<https://doi.org/10.1002/adma.200802317>
- [31] *Osváth Z., Darabont Al., Nemes-Incze P., Horváth E., Horváth Z. E., Biró L. P.* Graphene layers from thermal oxidation of exfoliated graphite plates // *Carbon.* 2007. V. 5. P. 3022–3026.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.09.033>
- [32] *Пыхова Н. В., Негуторов Н. В., Жанахова А. Н., Пруцков А. Ю.* Особенности ультразвукового диспергирования терморасширенного графита // *Бутлеровские сообщ.* 2019. Т. 58. № 4. С. 102 [*Pykhova N. V., Negutorov N. V., Zhanakhova A. N., Prutskov A. Yu.* Peculiarities of ultra-sound dispersion of thermally expanded graphite // *Butlerov Commun.* 2019. V. 58. N 4. P. 102–103.
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/19-58-4-102>].
- [33] *Раков Э. Г.* Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 374 с.
- [34] *Kim W. S., Moon S. Y., Bang S. Y., Choi B. G., Ham H., Sekino T., Shim K. B.* Fabrication of graphene layers from multiwalled carbon nanotubes using high dc pulse // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. N 8. P. 083103.
<https://doi.org/10.1063/1.3213350>
- [35] *Kim K., Sussman A., Zettl A.* Graphene nanoribbons obtained by electrically unwrapping carbon nanotubes // *ACS Nano.* 2010. V. 4. N 3. P. 1362–1366.
<https://doi.org/10.1021/nn901782g>
- [36] *Terrones M.* Sharpening the chemical scissors to unzip carbon nanotubes: Crystalline graphene nanoribbons // *ASN Nano.* 2010. V. 4. N 4. P. 1775–1781.
<https://doi.org/10.1021/nn1006607>
- [37] *Kosynkin D. V., Higginbotham F. L., Sinitskii A., Lomeda J. R., Dimiev A., Price B. K., Tour J. M.* Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons // *Nature (London).* 2009. V. 458. P. 872–876.
<https://doi.org/10.1038/nature07872>
- [38] *Sutter P. W., Flege J. I., Sutter E. A.* Epitaxial grapheme on ruthenium // *Nat. Mater.* 2008. V. 7. N 5. P. 406–411. <https://doi.org/10.1038/nmat2166>
- [39] *Robinson J., Weng X., Trumbull K., Cavalero R., Wetherington M., Frantz E., LaBella M., Hughes Z., Fanton M., Snyder D.* Nucleation of epitaxial graphene on SiC(0001) // *ACS Nano.* 2010. V. 4. N 1. P. 153–158. <https://doi.org/10.1021/nn901248j>].
- [40] *Tetlow H., Posthumade B. J., Ford I. J., Vvedensky D. D., Coraux J., Kantorovich L.* Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment // *Phys. Reports.* 2014. V. 542. N 3. P. 195–295.
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.03.003>
- [41] *Paredes J. I., Villar-Rodi S., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D.* Graphene oxide in organic polvents // *Langmuir.* 2008. V. 24. N 19. P. 10560–10564.
<https://doi.org/10.1021/la801744a>
- [42] *Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleihammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon.* 2007. V. 45. N 7. P. 1558–1565.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- [43] *Lomeda J. R., Doyle C. D., Kosynkin D. V., Hwang W.-F., Tour J. M.* Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. N 48. P. 16201–16206. <https://doi.org/10.1021/ja806499>
- [44] *Wang G., Yang J., Park J., Gou X., Wang B., Liu H., Yao J.* Facile synthesis and characterization of graphenenano-sheets // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. N 22. P. 8192–8195.
<https://doi.org/10.1021/jp710931h>
- [45] *Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H. R., Song Y. I., Kim Y., Kim K. S., Özyilmaz B., Ahn J., Hong B. H., Iijima S.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes // *Nat. Nanotech.* 2010. V. 5. P. 574–578. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.13/2>
- [46] *Carbon Nanomaterials Source book: Graphene, Fullerenes, Nanotubes and Nanodiamonds / Ed. K. D. Sattler.* USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. 614 p.
- [47] *Ткачев С. В., Буслаева Е. Ю., Наумкин А. В., Котова С. Л., Лауре И. В., Губин С. П.* Графен, полученный восстановлением оксида графена // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 8. С. 909–915 [*Tkachev S. V., Buslaeva E. Yu., Naumkin A. V., Kotova S. I., Laure I. V., Gubin S. P.* Reduced graphene oxide // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. N 8. P. 796–802. <https://doi.org/10.1134/S0020168512080158>].
- [48] *Раков Э. Г., Тун Н. М., Нгуен Х. В.* Сорбционные свойства графена и оксида графена // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* 2013. № 8. С. 2–10.
- [49] *Раков Э. Г., Тун Н. М., Стулов В. Г.* Электро-сорбенты из углеродных наноматериалов и перспективные области их применения // *Науч. сессия НИЯУ МИФИ. Аннотации докладов.* 2014. Т. 1. С. 15.
- [50] *Льу Ш. Т., Трошкина И. Д., Раков Э. Г.* Сорбция неорганических солей из растворов на углеродных наноматериалах и магнетите // *ЖФХ.* 2016. Т. 90. № 11. С. 1724–1728.
<https://doi.org/10.7868/S0044453716110169>
[Lyu Sh. T., Troshkina I. D., Rakov E. G. Sorption of inorganic salts from solutions on carbon nanomaterials and magnetite // *J. Phys. Chem.* 2016. V. 90. N 11. P. 2275–2279.
<https://doi.org/10.1134/S0036024416110169>].
- [51] Пат. PCT/US 026766 (опубл. 2012). Sorption and separation of various materials by graphene oxides.

- [52] Boulanger N., Kuzenkova A. S., Iakunkov A., Romanchuk A. Y., Trigub A. L., Egorov A. V., Bauters S., Amidani L., Retegan M., Kvashnina K. O., Kalmykov S. N., Talyzin A. V. Enhanced sorption of radionuclides by defect-rich graphene oxide // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. N 40. P. 45122–45135. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11122>
- [53] Kuzenkova A. S., Romanchuk A. Y., Trigub A. L., Maslakov K. I., Egorov A. V., Amidani L., Kittrell C., Kvashnina K. O., Tour J. M., Talyzin A. V., Kalmykov S. N. New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction // *Carbon*. 2020. V. 158. P. 291–302. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.003>
- [54] Chabot V., Higgins D., Yu A., Xiao X., Chena Z., Zhang J. A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment // *Energy Environ. Sci*. 2014. V. 7. P. 1564–1596. <https://doi.org/10.1039/c3ee43385d>
- [55] Xu X., Jiang X.-Y., Jiao F.-P., Chen X.-Q., Yu J.-G. Tunable assembly of porous three-dimensional graphene oxide-corn zein composites with strong mechanical properties for adsorption of rare earth elements // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2018. V. 85. P. 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.12.024>
- [56] Cohen-Tanugi D., Grossman J. C. Water desalination across nanoporous Graphene // *Nano Lett.* 2012. V. 12. N 7. P. 3602–3608. <https://doi.org/10.1021/nl3012853>
- [57] Zan R., Ramasse Q. M., Bangert U., Novoselov K. S. Graphene reknits its holes // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 3936–3940. <https://doi.org/10.1021/nl300985q>
- [58] Chandler D. L. How to create selective holes in graphene. MITNewsOffice (25 February 2014). <https://news.mit.edu/2014/how-to-create-selective-holes-in-graphene-0225>
- [59] Lapshin R. V. STM observation of a box-shaped graphene nanostructure appeared after mechanical cleavage of pyrolytic graphite // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 360. P. 451–460. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.222>
- [60] Schneider G. F., Kowalczyk S. W., Calado V. E., Pandraud G., Zandbergen H. W., Vandersypen L. M. K., Dekker C. DNA translocation through graphene nanopores // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 3163–3167. <https://doi.org/10.1021/nl102069z>
- [61] Reisner W., Pedersen J. N., Austin R. H. DNA confinement in nanochannels: Physics and biological applications // *Rep. Prog. Phys.* 2012. V. 75. N 10. ID 106601. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/10/106601>
- [62] Guan W., Li S. X., Reed M. A. Voltage gated ion and molecule transport in engineered nanochannels: Theory, fabrication and applications // *Nanotechnology*. 2014. V. 25. N 12. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/12/122001>
- [63] Seo D. H., Pineda S., Fang J., Gozukara Y., Yick S., Bendavid A., Lam S. K. H., Murdock A. T., Murphy A. B., Han Z. J., Ostrikov K. Single-step ambient-air synthesis of graphene from renewable precursors as electrochemical genosensor // *Nature Commun.* 2017. V. 8. N 1. ID 14217. <https://doi.org/10.1038/ncomms14217>
- [64] Чернова Е. А. Композиционные мембраны на основе высокопроницаемых полимеров для процессов газоразделения // *Материалы Четвертого междисциплинарного науч. форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»*. М.: ООО «Буди-Вуди», 2019. С. 279.
- [65] Nair R. R., Wu H. A., Jayaram P. N., Grigorieva I. V., Geim A. K. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes // *Science*. 2012. V. 335. N 6067. P. 442–444. <https://doi.org/10.1126/science.1211694>
- [66] Zhang Y., Chung T.-S. Graphene oxide membranes for nanofiltration // *Current Opinion in Chem. Eng.* 2017. V. 16. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2017.03.002>
- [67] Wang Z., Ma C., Xu C., Siquefeld S. A., Shofner M. L., Nair S. Graphene oxide nanofiltration membranes for desalination under realistic conditions // *Nature Sustainability*. 2021. V. 4. N 5. P. 402–408. <https://doi.org/10.1038/s41893-020-00674-3>
- [68] Chernova E. A., Petukhov D. I., Kapitanova O. O., Boytsova O. V., Lukashin A. V., Eliseev A. A. Nanoscale architecture of graphene oxide membranes for improving dehumidification performance // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. V. 9. N 5. P. 614–622. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-614-621>
- [69] Chernova E. A., Bermeshev M. A., Petukhov D. I., Boytsova O. V., Lukashin A. V., Eliseev A. A. The effect of geometric confinement on gas separation characteristics of additive poly[3-trimethylsilyl]tricyclononene-7] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. V. 9. N 2. P. 252–258. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-2-252-258>
- [70] Пат. РФ 2626645 (опубл. 2017). Способ извлечения компонентов из природных и технологических газовых смесей пертракцией на нанопористых мембранах.
- [71] Пат. РФ 2720247 (опубл. 2020). Композиционная мембрана для осушения газовых смесей с селективным слоем на основе оксида графена, содержащим наноленты оксида графена между нанолентами оксида графена.
- [72] Пат. РФ 2730320 (опубл. 2020). Композиционная мембрана для осушения природных и технологических газовых смесей на основе оксида графена, интеркалированного гидроксидированными производными фуллеренов.
- [73] Fathizadeh M., Tien H. N., Khivantsev K., Chen J.-T., Yu M. Printing ultrathin graphene oxide nanofiltration

- membranes for water purification // *Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. N 39. P. 20860–20866. <https://doi.org/10.1039/c7ta06307e>
- [74] Sun P., Zhu M., Wang K., Zhong M. G., Wei J., Wu D., Xu Z., Zhu H. Selective ion penetration of graphene oxide membranes // *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 1. P. 428–437. <https://doi.org/10.1021/nn304471w>
- [75] Sun P., Liu H., Wang K., Zhong M., Wu D., Zhu H. Selective Ion transport through functionalized graphene membranes based on delicate ion-graphene interactions // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. N 33. P. 19396–19401. <https://doi.org/10.1021/jp504921p>
- [76] Zunita M., Irawanti R., Koesmawati T. I., Lugito G., Wenten I. G. Graphene oxide (Go) membrane in removing heavy metals from wastewater: A Review // *Chem. Eng. Transactions*. 2020. V. 82. P. 415–420. <https://doi.org/10.3303/CET2082070>
- [77] Давыдов С. Ю., Посредник О. В. Влияние адсорбции на работу выхода и проводимость углеродных наноструктур: противоречивость экспериментальных данных // *ЖТФ*. 2017. Т. 87. Вып. 4. С. 635–638. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.04.44330.1790>
- [78] Wang T., Huang D., Yang Z., Xu S., He G., Li X., Hu N., Yin G., He D., Zhang L. A Review on graphene-based gas/vapor sensors with unique properties and potential applications // *Nano-Micro Lett.* 2016. V. 8. N 2. P. 95–119. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0073-1>
- [79] Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I., Novoselov K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. N 9. P. 652–655. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
- [80] Bogue R. Nanomaterials for gassensing: A review of recent research // *Sensor Rev.* 2014. V. 34. N 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1108/Sr-03-2013>
- [81] Zhang H., Fan L., Dong H., Zhang P., Nie K., Zhong J., Li Y., Guo J., Sun X. Spectroscopic investigation of plasma-fluorinated monolayer graphene and application to gas sensing // *ACS Appl. Mater. Int.* 2016. V. 8. N 13. P. 8652–8661. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11872>
- [82] Yuan W., Shi G. Graphene-based gas sensors // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. N 35. P. 10078–10091. <https://doi.org/10.1039/C3TA11774J>
- [83] Rani S., Kumar M., Garg R., Sharma S., Kumar D. Amide functionalized graphene oxide thin films for hydrogen sulfide gas sensing applications // *IEEE Sensors J.* 2016. V. 16. N 9. P. 2930–2934. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2016.2524204>
- [84] Meng F.-L., Guo Z., Huang X.-J. Graphene-base hybrids for chemiresistive gas sensors // *Trends Anal. Chem.* 2015. V. 68. P. 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.02.008>
- [85] Zhang J., Liu X., Neri G., Pinna N. Nanostructured materials for room-temperature gas sensors // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. N 5. P. 795–831. <https://doi.org/10.1002/adma.201503825>
- [86] Varghese S. S., Lonkar S., Singh K. K., Swaminathan S., Abdala A. Recent advances in graphene based gas sensors // *Sens. Actuators B: Chemical*. 2015. V. 218. P. 160–183. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.062>
- [87] Yuan W., Liu A., Huang L., Li C., Shi G. Recent advances in graphene based gas sensors // *Sens. Actuators B: Chemical*. 2015. V. 218. P. 160–183. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.062>
- [88] Yuan W., Liu A., Huang L., Li C., Shi G. High-performance NO₂ sensors based on chemically modified graphene // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. N 5. P. 766–771. <https://doi.org/10.1155/2014/497384>
- [89] Bandi S., Srivastava V. Graphene-based chemiresistive gas sensors // *Analytical applications of graphene for comprehensive analytical chemistry*. 1st Ed. Elsevier, 2020. V. 91. Chapter 7. P. 149–173. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2020.08.006>
- [90] Bannov A. G., Prášek J., Jašek O., Zajíčková L. Investigation of pristine graphite oxide as room-temperature chemiresistive ammonia gas sensing material // *Sensors*. 2017. V. 17. N 2. P. 320–325. <https://doi.org/10.3390/s17020320>
- [91] Shao G., Ovsianytzkyi O., Bekheet M. F., Gurlo A. On-chip assembly of 3D graphene-based aerogels for chemiresistive gas sensing // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 450–453. <https://doi.org/10.1039/C9CC09092D>
- [92] Hosseingholipourasl A., Ariffin S. H. S., Al-Otaibi Y. D., Akbari E., Hamid F. K. H., Kooloor S. S. R. Analytical approach to study sensing properties of graphene based gas sensor // *Sensors*. 2020. V. 20. N 5. P. 1506–1519. <https://doi.org/10.3390/s20051506>
- [93] Kondrashov I. I., Sokolov I. V., Rusakov P. S., Rybin M. G., Barmin A. A., Rizakhanov R. N., Obratsova E. D. Electrical properties of gas sensors based on graphene and single-wall carbon nanotubes // *J. Nanophotonics*. 2016. V. 10. N 1. ID 012522. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.10.012522>
- [94] Hu N., Wang Y., Chai J., Gao R., Yang Z., Kong E. S. W., Zhang Y. Gas sensor based on p-phenylenediamine reduced graphene oxide // *Sens. Actuators B: Chemical*. 2012. V. 163. P. 107–114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.01>
- [95] Huang X. L., Hu N. T., Wang Y. Y., Zhang Y. F. Ammonia gas sensor based on aniline reduced graphene oxide // *Adv. Mater. Res.* 2013. N 669. P. 79–84. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.669>
- [96] Huang X. L., Hu N. T., Zhang L. L., Wei L. M., Wei H., Zhang Y. F. The NH₃ sensing properties of gas sensors

- based on aniline reduced graphene oxide // *Synth. Met.* 2013. V. 185. P. 25–30.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.034>
- [97] Пат. RU 2478942 (опубл. 2013). Датчик для определения аммиака.
- [98] *Sysoev V. I., Okotrub A. V., Gusel'nikov A. V., Smirnov D. A., Bulusheva L. G.* In situ XPS observation of selective NO_x adsorption on the oxygenated graphene films // *Phys. Stat. Solidi B.* 2017. V. 255. N 1. ID 1700267.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201700267>
- [99] *Zhang S., Zhang D., Sysoev V. I., Sedelnikova O. V., Asanov I. P., Katkov M. V., Song H., Okotrub A. V., Bulusheva L. G., Chen X.* Wrinkled reduced grapheme oxide nanosheets for highly sensitive and easy recoverable NH₃ gas detector // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 46930–46933.
<https://doi.org/10.1039/C4RA08811E>
- [100] *Katkov M. V., Sysoev V. I., Gusel'nikov A. V., Asanov I. P., Bulusheva L. G., Okotrub A. V.* A backside fluorine-functionalized graphene layer for ammonia detection // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 444–450.
<https://doi.org/10.1039/c4cp03552f>
- [101] *Sysoev V. I., Gusel'nikov A. V., Katkov M. V., Asanov I. P., Bulusheva L. G., Okotrub A. V.* Sensor properties of electron beam irradiated fluorinated graphite // *J. Nanophotonics.* 2016. V. 10. P. 012512–012517. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.10.012512>
- [102] *Sysoev V. I., Asanov I. P., Bulusheva L. G., Shubin Yu. V., Okotrub A. V.* Thermally exfoliated fluorinated graphite for NO₂ gas sensing // *Phys. Status Solidi B.* 2016. V. 12. P. 2492–2498.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201600270>
- [103] *Sysoev V. I., Okotrub A. V., Asanov I. P., Gevko P. N., Bulusheva L. G.* Advantage of graphene fluorination instead of oxygenation for restorable adsorption of gaseous ammonia and nitrogen dioxide // *Carbon.* 2017. V. 118. P. 225–232.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.026>
- [104] *Iqbal N., Afzal A., Cioffi N., Sabbatini L., Torsi L.* NO_x sensing one- and two-dimensional carbon nanostructures and nanohybrids: Progress and perspectives // *Sens. Actuators B.* 2013. V. 181. P. 9–21. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.089>
- [105] *Yoon H. J., Jun D. H., Yang J. H., Zhou Z., Yang S. S., Cheng M. M.-C.* Carbon dioxide sensor using grapheme sheet // *Sens. Actuators B: Chemical.* 2011. V. 157. P. 310–313.
<http://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.035>
- [106] *Yavari F., Tian Z., Thomas A. V., Ren V., Cheng H.-M., Koratkar N.* High sensitivity gas detection using macroscopic three-dimensional graphene foam networks // *Sci. Rep.* 2011. V. 1. ID 116.
<http://doi.org/10.1038/srep00166>
- [107] *Лебедев А. А., Лебедев С. П., Новиков С. Н., Давыдов В. Ю., Смирнов А. Н., Литвин Д. П., Макаров Ю. Н., Левицкий В. С.* Сверхчувствительный газовый сенсор на основе графена // *ЖТФ.* 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 15.
- [108] *Sun J., Muruganathan M., Vizuta H.* Room temperature detection of individual molecular physisorption using suspended bilayer grapheme // *Sci. Adv.* 2016. V. 2. N 4. ID E1501518.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1501518>
- [109] *Huang X., Leng T., Georgiou T., Abraham J., Nair R. R., Novoselov K. S., Hu Z.* Graphene oxide dielectric permittivity at GHz and its applications for wireless humidity sensing // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. N 43. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-16886-1>
-

**НАНОТЕХНОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (обзор).
II. ТЕХНОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ И РАЗВИТИЯ В XXI ВЕКЕ**

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

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

Поступила в Редакцию 30 июля 2021 г.

После доработки 3 октября 2021 г.

Принята к публикации 3 октября 2021 г.

Вторая часть обзора посвящена анализу областей и результатов применения нанотехнологии на основе молекулярного наслаивания в различных отраслях промышленности в последние 20 лет, а также оценке перспектив дальнейшего развития и коммерциализации указанного процесса. Представлены достижения отечественных и зарубежных исследователей и промышленников по созданию метода молекулярного наслаивания и коммерциализации твердофазных материалов различного функционального назначения с улучшенными эксплуатационными характеристиками: подзатворные диэлектрики и другие виды покрытий в электронике и смежных областях; тонкопленочные структуры для элементов солнечных батарей, суперконденсаторов, мемристоров; сорбционно-каталитические, в том числе мембранные материалы; полимерные и гибридные материалы с регулируемыми гидрофильными и электретыными свойствами, пониженной горючестью; «умные» материалы для сенсорного приборостроения; ядерные пигменты и наполнители; электролюминесцентные покрытия и модифицированные люминофоры, керамические композиции и др. Обоснованы наиболее перспективные направления практического применения нанотехнологии молекулярного наслаивания в ближайшее десятилетие.

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

DOI: 10.31857/S0044461821090024

Введение

Исследования в области молекулярного наслаивания (МН) — метода направленного синтеза твердых веществ с заданным составом и строением,

созданного более полувека назад советскими учеными С. И. Кольцовым под руководством В. Б. Алесковского (в настоящее время чаще используется наименование процесса как «атомно-слоевое осаждение», АСО), — в XXI веке получили международ-

ное признание, стали активно развиваться во многих странах. В последние 20 лет появилось беспрецедентное количество (более 120) обзоров, частично представленных в первой части данного обзора [1], описывающих организацию процесса синтеза МН-АСО с использованием различных реагентов и их сочетаний на разных по химической природе, геометрическим размерам и формам матрицах. В эти годы с применением МН-АСО был получен целый ряд новых материалов и изделий различного функционального назначения.

Цель второй части обзора — рассмотрение основных результатов, опубликованных за последние 20 лет, по созданию методом молекулярного наслаивания твердофазных материалов различного функционального назначения и прогноз дальнейшего развития и коммерциализации нанотехнологии, базирующейся на принципах нового прецизионного процесса синтеза.

Общие направления прикладных разработок по молекулярному наслаиванию в XXI веке

Анализ всей совокупности доступной научно-технической информации позволил установить, что в последние 20 лет на базе технологии молекулярного наслаивания активно развивались как технологические приемы проведения процесса с использованием физико-химических методов воздействия (активация или увеличение плотности функциональных группировок на поверхности матрицы за счет плазмохимической обработки [2, 3], активация электронным пучком [4–6], локальная сорбция активного окислителя [7], обработка коронным разрядом [8]; активация используемых реагентов (чаще — перевод в радикальную форму, т. е. радикало-стимулированное наслаивание) плазмохимической обработкой низкомолекулярного реагента [9–11] или воздействием на газовый поток электронным пучком [12]), так и оборудование для ускорения проведения процесса синтеза:

— на базе конструкции, реализованной еще в 1985 г. В. П. Толстым [13], разработаны установки с газовой завесой из газа-носителя, разделяющей потоки реагентов [14–18];

— созданы установки для обработки рулонных материалов [19, 20], в том числе барабанного типа [21, 22];

— изготовлен и испытан реактор колонного типа с пространственным разделением партий обрабатываемого дисперсного материала [23];

— сконструированы реакторы с взвешенным слоем, в том числе барабанного типа [24–26];

— создано оборудование, включающее узлы активации как поверхности модифицируемых материалов, так и применяемых низкомолекулярных реагентов [27, 28].

В последние годы получила развитие химическая сборка по технологии молекулярного наслаивания тонкослойных покрытий из многокомпонентных материалов с использованием нескольких прекурсоров. При этом показана возможность создания (рис. 1) наноматериалов (в том числе гибридных органо-неорганических) как с периодической (наноламинаты) [29–31], так и градиентной структурой (многокомпонентной [32–34] или однокомпонентной с градиентом плотности [35]); твердых растворов [36–38]; материалов, легированных вторым компонентом [39–42]. Таким путем собирают тонкопленочные структуры не только халькогенидных полупроводников, используемых в фотопреобразователях солнечного излучения [43, 44], но и сегнетоэлектриков [45], ферромагнетиков [46, 47], материалов, проявляющих свойства сверхпроводников (CuO [48], TiN [49]), органо-неорганических гибридных [50] и др. [51].

Следует отметить, что активно продвигаемые в последние 20 лет технологии MLD (Molecular Layer Deposition — молекулярно-слоевое осаждение) [53–56], ALEt (Atomic Layer Etching — атомно-слоевое травление) [57–60] и ионного наслаивания (Layer-by-Layer) [61–63] как самостоятельные методы прецизионного создания наноматериалов по сути являются элементами технологии молекулярного наслаивания. Согласно работам С. И. Кольцова [64, 65], изменение состава функциональных центров на поверхности твердого тела может осуществляться за счет не только реакций замещения [1], но и реакций включения и присоединения (основа ионного наслаивания). Во всех рассматриваемых реакциях реагент, взаимодействующий с функциональными группами матрицы, может быть любым, в том числе макромолекулярным (например, коллоидная частица в процессе ионного наслаивания) или органической природы (MLD). Поэтому какие бы особенности технологии не выделяли авторы, вышеперечисленные процессы мы рассматриваем в одном ряду как элементы технологии молекулярного наслаивания.

Благодаря работам Steven M. George под названием «атомно-слоевое травление» (Atomic Layer Etching, ALEt) [58, 59, 66–69] получила развитие еще одна возможность технологии молекулярного наслаивания. В основе этого процесса лежат реакции диссоциации функциональных группировок [1] в условиях, когда энергия связи между элементами остова матрицы ниже, чем связь элемента остова с функци-

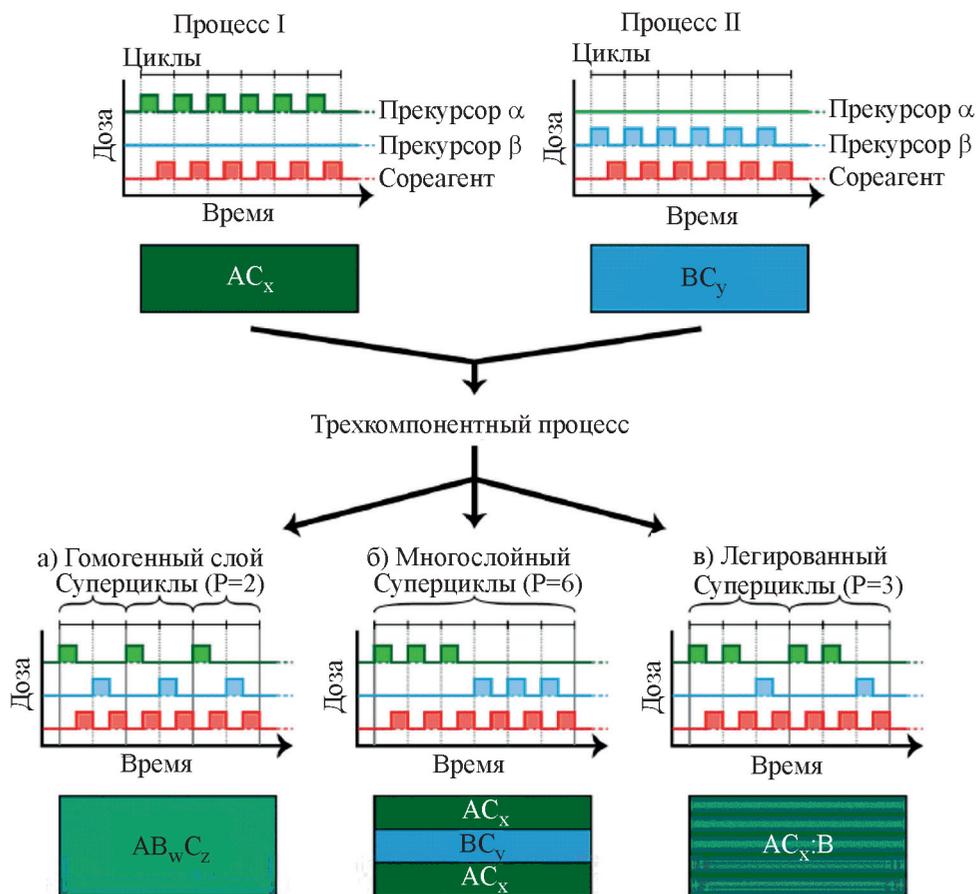


Рис. 1. Схематическое изображение получения по технологии молекулярного наслаивания: однородной двухкомпонентной пленки (а), слоистой структуры (б) и легированного материала (в) [52].*

ональной группировкой ($E_{A-A} < E_{A-B}$). Указанное направление технологии позволяет с точностью до одного атомарного слоя управлять рельефом матрицы, что представляет несомненный интерес для развития технологий нанозлектроники [70].

Кроме того, на базе комбинации технологий молекулярного наслаивания и ALEt разрабатываются технологии пространственно-ограниченного синтеза, для которых предлагается собственное наименование «осаждение на выбранной площадке» (Area-Selective Deposition, ASD) [67, 71, 72].

Самостоятельное название «молекулярно-слоевое осаждение» (Molecular Layer Deposition, MLD) предложено и для технологии молекулярного наслаивания органических и органо-неорганических гибридных нанопокровов [53–56, 73–78].

Существенно расширилась номенклатура прекурсоров, используемых для нанесения покрытий различного химического состава, за счет разработки и

организации промышленного производства большого числа металлоорганических соединений [79–81].**

Особо следует отметить появление первых работ по кинетическому описанию процесса молекулярного наслаивания [82], а также квантово-химическому моделированию строения формирующихся в ходе молекулярного наслаивания группировок и термодинамике процесса синтеза [83–93].

Применение нанотехнологии молекулярного наслаивания в электронике и смежных областях

Микро- и нанозлектроника. Наиболее масштабное внедрение технологии молекулярного наслаивания происходит в микроэлектронике и смежных областях:

— создание *high-k* тонких диэлектрических слоев (в том числе легированных и нестехиометрических);

** Перечень предлагаемых прекурсоров можно найти, например, в каталогах: MOCVD, CVD & ALD Precursors. Newburyport, MA, USA: Strem Chemicals, Inc., 2018. 70 p. City Chemical LLC. Chemical Products Catalogue. West Haven, CT, USA: City Chemical LLC, 2020. 768 p.

* Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 20.07.2021. Copyright 2019 American Chemical Society.

— нанесение металлических тонкопленочных структур;

— формирование конформных нитридных покрытий.

Переход в микроэлектронике на топологические размеры менее 50 нм потребовал не только уменьшения толщины диэлектрических слоев (в первую очередь — подзатворных диэлектриков комплементарных металл–оксид–полупроводник транзисторов (КМОП-транзисторов) логических устройств), ранее формировавшихся на основе SiO_2 , но и использования для этих целей материалов с более высокой диэлектрической проницаемостью [94, 95]. Наибольший интерес представляют достаточно просто получаемые диэлектрические слои на основе ZrO_2 [96–99], HfO_2 [100–107] и Ta_2O_5 [108–110], а также различные комбинированные соединения на их основе: двухкомпонентные ($\text{HfO}_2\text{–ZrO}_2$ [111], $\text{HfO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ [112–116], $\text{ZrO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ [114, 117–119], $\text{TiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ [120], $\text{HfO}_2\text{–TiO}_2$ [121–123], $\text{ZrO}_2\text{–Ta}_2\text{O}_5$ [124, 125]), трехкомпонентные $\text{HfO}_2\text{–TiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ [126].

Важным преимуществом метода молекулярного наслаивания является конформность нанесенных слоев на поверхности с высоким аспектным соотношением [91, 127]. Это обусловило еще одно применение молекулярного наслаивания в микроэлектронике — нанесение *high-k* оксидов для трехмерных конденсаторов основной памяти Dynamic Random Access Memory (DRAM) [128–134], в которых аспектное соотношение превышает величину 10:1.

Тонкие конформные диэлектрические покрытия с высокой диэлектрической проницаемостью также могут найти применение при создании энергоемких малоразмерных конденсаторов (так называемых «суперконденсаторов») [135–141].

Особо следует остановиться на подходах к получению наноразмерных аморфных гомогенных диэлектрических покрытий на основе оксидной ($\text{TiO}_2\text{–V}_2\text{O}_5$) [142] или оксокарбидной (AlSiCOH) [143, 144] керамики. Химическая сборка и последующая сшивка привитых элементоорганических структур препятствуют появлению центров кристаллизации, в результате чего отжиг органосодержащих компонентов приводит к формированию аморфного покрытия.

Развитие устройств энергонезависимой памяти в настоящий момент связывают с созданием оксидной резистивной памяти произвольного доступа — Oxide Resistive Random Access Memory (OxReRAM), основанной на эффекте изменения проводимости за счет образования проводящего канала из кислородных вакансий. Поскольку технология молекулярного наслаивания приводит к получению стехиометрических

соединений, для использования в OxReRAM требуется создавать диэлектрические оксидные слои с контролируемым содержанием дефектов (кислородных вакансий) за счет легирования покрытий элементами с более низкой степенью окисления ($\text{HfO}_2\text{:La}$ [145, 146], $\text{HfO}_2\text{:Gd}$ [147], $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ [130]).

Другим перспективным направлением считается создание запоминающих устройств на основе сегнетоэлектриков — Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM), базирующееся на изменении направления остаточной поляризации материала [45, 105, 111, 148–153]. Некоторые исследователи сообщают о получении методом молекулярного наслаивания полностью готовых запоминающих устройств [151, 154–158].

Одним из важных направлений использования молекулярного наслаивания в микроэлектронике является создание наноразмерных тонких металлических пленок, используемых как в качестве контактных площадок для создания КМОП-структур, так и для организации проводящих каналов между компонентами микросхем. Несмотря на то что в настоящее время отработаны процессы получения покрытий из более 20 различных металлов,* для микроэлектроники используют в основном металлы платиновой подгруппы [80, 159, 160], Cu [80, 161, 162], Co [163], Ni [164], полиметаллические сплавы [165].

Активная разработка процессов молекулярного наслаивания для нанесения конформных нитридных покрытий обуславливается не столько их диэлектрическими (Si_3N_4 , AlN), полупроводниковыми (TiN) или проводящими (VN) свойствами, сколько возможностью использовать нитридные материалы как барьерные слои, существенно замедляющие диффузионные процессы между тонкослойными элементами микроэлектроники. В настоящий момент процессы молекулярного наслаивания используются для получения нитридов кремния [101, 166–168], алюминия [169], титана [170–172], ванадия [173], а также нитридов смешанного состава [174].

Электролюминесцентные устройства. Развитие успешно проведенной в 1980-х годах финскими специалистами коммерциализации технологии молекулярного наслаивания для создания тонкопленочных электролюминесцентных дисплеев в последние 15–20 лет существенно затормозилось. В первоначально разработанной конструкции использовали тонкопленочную слоистую структуру, где слой люминофора

* Plasma & Materials Processing group at Eindhoven University of Technology (Netherlands), ALD Database, 2021. URL: <https://www.atomiclimits.com/alddbatabase> (дата обращения: 02.06.2021).

(ZnS:Mn желто-оранжевого цвета свечения) толщиной 500–1000 нм отделяли от оптически прозрачных электродов тонкими (~200 нм) диэлектрическими слоями на основе Al_2O_3 или Ta_2O_5 . Дальнейшие разработки позволили повысить пороговое напряжение, после которого наступает электрический пробой изолирующих слоев, за счет использования в качестве диэлектрика слоистых систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. В настоящий момент на замену указанной системе разрабатываются более электропрочные диэлектрические слои на основе HfO_2 , ZrO_2 и слоистых (nanolaminate) материалов на их основе [119, 125, 175, 176].

Для расширения спектра цветов люминесценции была исследована возможность создания тонкопленочных электролюминесцентных структур с высокой яркостью и энергоэффективностью на основе различных халькогенидов (ZnS, CaS, SrS, BaS, ZnSe) и тиогаллатов (SrGa_2S_4), активированных РЗЭ (Ce^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} и др.) [37, 43, 177–180], что позволило создать трехцветный (зелено-желто-красный) дисплей на основе ZnS:Tb (цветовые координаты $X = 0.30$, $Y = 0.60$) или SrS:Ce ($X = 0.3$, $Y = 0.5$), ZnS:Mn ($X = 0.45$, $Y = 0.55$) и ZnS:Sm ($X = 0.68$, $Y = 0.31$). Появились сообщения о создании тонкослойных электролюминесцентных дисплеев на основе Y_2O_3 :Eu-люминофора красного цвета свечения [181]. Создание же полноцветных дисплеев затрудняется отсутствием технологии молекулярного наслаивания «синего» люминофора, излучающего в области 450–480 нм [182] (разработанный люминесцентный дисплей с люминофором «синего» цвета свечения на основе SrS:Cu [183] обладает максимумом в диапазоне 470–530 нм, т. е. голубовато-салатного цвета). Вследствие этого электролюминесцентные панели практически полностью вытеснены с рынка более дешевыми полноцветными жидкокристаллическими дисплеями (в различных модификациях) и дисплеями на основе органических светодиодов [182].

Люминесцентные композиции. Использование молекулярного наслаивания для создания люминесцентных материалов включает следующие процессы:

- формирование тонких люминесцентных покрытий на поверхности инертной матрицы;
- создание на поверхности дисперсных люминофоров различного назначения тонких радиационно-стойких оптически прозрачных защитных покрытий, обладающих высокой электропроводностью;
- изменение концентрации и состава активаторов (соактиваторов) люминесценции в тонком приповерхностном слое полупроводникового люминесцирующего материала.

В настоящее время методом молекулярного наслаивания с использованием хлоридов или алкоксидов металлов и H_2S (H_2Se) синтезированы люминофоры различного назначения не только на базе ZnS с различным набором активаторов (например, ZnS:Cu, ZnS:Mn, ZnS:Er³⁺) [40] или CdS [184], но и тонкие люминесцентные слои на основе SrS, BaS, CaS и др. (перечни синтезированных сульфидов и люминофоров на их основе можно найти в обзорах [43, 185, 186]), а также на основе смешанных сульфидов ($\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$), селенидов (ZnSe) и сульфидов-селенидов ($\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$) переменного состава.

Технологию молекулярного наслаивания используют для нанесения тонких защитных слоев на основе SiO_2 [187], Al_2O_3 [188, 189] или TiO_2 [190], предотвращающих деградацию поверхности люминофоров в процессе их эксплуатации и не снижающих при этом яркости люминофора.

Кроме того, существует работа, где показана возможность формирования фосфора активационным методом путем введения методом химической сборки в его приповерхностный слой дополнительного соактиватора, что приводит к значительному повышению яркости люминофора [191]. Однако в настоящий момент масштабное коммерческое применение технологии молекулярного наслаивания в данной области прогнозируется только для обеспечения защиты поверхности люминесцентных материалов от воздействия внешней среды в ходе эксплуатации [192].

Фотовольтаика. Для создания фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии необходимо использовать полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны в пределах 0.9–1.7 эВ. Для этих целей подходит не только кристаллический кремний, но и ряд халькогенидов со структурой халькопирита [CuInSe_2 , $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, $\text{Cu}(\text{Zn,Sn})(\text{S,Se})_2$], а также соединения ABX_3 со структурой перовскита (в том числе и органо-неорганические системы, например $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Br, I, I}_{0.67}\text{Cl}_{0.33}$) [44]). При этом от качества интерфейса (сплошности, бездефектности) на границе гетеропереходов (как полупроводник/полупроводник, так и полупроводник/изолятор) в ячейке зависит величина скорости рекомбинации носителей заряда и в итоге эффективность преобразователя энергии.

Применение технологии молекулярного наслаивания для нанесения на поверхность фотопреобразователя на основе *p*-Si пассивирующей алюмооксидной пленки существенно повысило эффективность устройства (с 19–20 до 23.2%) [193]. А нанесение путем обработки парами CuCl , InCl_3 и H_2S тонкой конформной пленки CuInS_2 внутри нанопористого

каркаса TiO_2 позволило повысить эффективность фотопреобразователя на 4% по сравнению с исходным TiO_2 [194]. Сопоставление качества интерфейса $\text{Al}_2\text{O}_3/p\text{-Si}$, полученного по технологии молекулярного наплавления и с использованием других технологий нанесения покрытий (рис. 2), свидетельствует о значительно (в 5–20 раз) более низкой скорости рекомбинации носителей заряда на границах, полученных по технологии молекулярного наплавления [195].

Учитывая все большее внимание к получению энергии из альтернативных возобновляемых источников, следует ожидать активного внедрения технологии молекулярного наплавления в производство солнечных фотопреобразователей. По данной технологии активно разрабатываются не только способы нанесения различных изолирующих или пассивирующих оксидных покрытий (интерес в последние годы вызывают такие оксиды металлов, как, например, MoO_x [196–198], WO_x [198], V_2O_5 [198], NiO_x [199, 200] и TiO_x [201]) на любые материалы, включая органические [202], но и получение тонкопленочных полупроводников с необходимой кристаллической структурой: халькопиритов [203] и перовскитов [204], а также оптически прозрачных проводников с низким электросопротивлением [205, 206], что в итоге позво-

ляет перейти к направленной сборке тонкопленочных панелей солнечных преобразователей, в том числе на гибкой основе [207–209].

Применение молекулярного наплавления для создания неорганических и гибридных материалов

Керновые пигменты и наполнители. Многие часто используемые в технологии молекулярного наплавления соединения (например, Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO) в составе покрытий толщиной в несколько нанометров оптически прозрачны и не изменяют оптических характеристик нижежащей матрицы. Это позволяет использовать такие материалы в виде пассивирующих покрытий, нанесение которых на поверхность различных пигментов препятствует деградации матрицы в условиях эксплуатации [192, 210–216]. Однако формирование из тех же материалов достаточно толстых покрытий, полностью перекрывающих матрицу, либо нанесение оптически окрашенных слоев (например, ZnO , Fe_3O_4 , TiO_2 , Cr_2O_3) позволяет на базе дешевого матричного материала создать керновые пигменты и наполнители с характеристиками, аналогичными традиционным объемным продуктам [192, 217–219]. Перспективность данного направления обусловлена возможностью увеличения объемов производства указанных пигментов и наполнителей без расширения сырьевой базы [220, 221]. Однако следует отметить, что в силу неисчерпанности материальных ресурсов, используемых в качестве пигментов в лакокрасочной промышленности, вопрос активного развития производства керновых пигментов пока не стоит.

Неорганические и гибридные материалы со строго заданным строением. Активно развивающимся направлением использования технологии молекулярного наплавления является нанесение тонкопленочных или структурированных покрытий на поверхности высокопористых материалов различного генезиса и строения. При этом матрица может как включаться в состав получаемого композита (в том числе гибридного органо-неорганического), так и являться жертвенным материалом. Такой синтетический прием получил название «темплатный синтез».

В последние годы активно развиваются следующие направления применения полученных гибридных материалов:

1. Использование волокнистой матрицы органического происхождения в качестве жертвенного материала позволяет получить тонкостеночные трубчатые металлоксидные наноматериалы [222, 223] с высокой

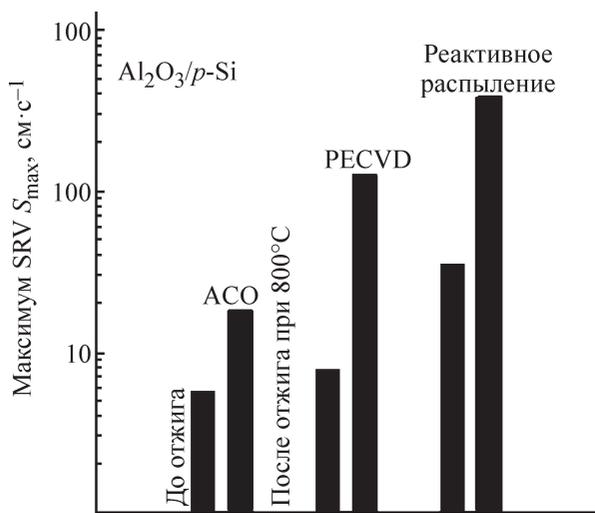


Рис. 2. Сравнение характеристик пассивации поверхности элемента на основе Si *p*-типа, пассивированного Al_2O_3 , нанесенного методами МН-АСО, PECVD и реактивным распылением до и после отжига при $\sim 800^\circ\text{C}$ [скорость поверхностной рекомбинации (SRV) S_{max} измерена при уровне инжекции $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$] [195].*

* Перепечатано с разрешения WIP Renewable Energies от 09.09.2021. Copyright 2010 WIP Renewable Energies (European Photovoltaic Solar Energy Conf.).

удельной поверхностью, представляющие интерес в качестве высокочувствительных сенсоров [224, 225].

2. Аналогичный процесс с использованием матрицы, характеризующейся упорядоченной периодической (опалоподобной) структурой, позволяет сформировать материал со структурой инвертированного опала, в которой к низкой плотности и высоким функциональным свойствам добавляются еще и необычные физико-химические и оптические характеристики фотонных кристаллов [226–233].

Следует, однако, учитывать, что вещество в наноразмерном состоянии (а толщина стенок таких материалов определяется количеством нанесенных монослоев соответствующего оксида) может существенно изменять свои физико-химические (например, температуру плавления [232]) и электрофизические свойства [234].

3. Формирование во внутриворонном пространстве мембранного материала наноразмерных покрытий позволяет тонко регулировать эффективный диаметр пор и тем самым регулировать поток элюента через мембрану либо (в случае наноразмерных пор) осуществлять сепарацию компонентов газовой или жидкостной смеси продуктов [235–240].

4. Если же на внутреннюю поверхность пор мембраны методом молекулярного наслаивания нанести каталитически-активные наноструктуры, то возможно создание энергоэффективных каталитических мембранных реакторов, позволяющих в один проход сепарировать и каталитически преобразовывать компоненты газовых смесей [238, 241, 242].

При нанесении на поверхность матрицы биологически-активных материалов (например, ZnO) полученные нанопористые мембраны можно использовать для очистки воды от патогенов (например, распространяющихся в воде *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* [243]).

Неорганические материалы для сенсоров. В последние годы молекулярное наслаивание активно используется для создания адсорбционно-резистивных газовых сенсоров, содержащих адсорбционно-чувствительный слой (на основе поликристаллических оксидов переходных металлов, а также твердых растворов на их основе), нанесенный на подложку, снабженную электродами и нагревателем. Сенсор обычно работает при нагревании в пределах 200–400°C. В этих условиях сорбция на поверхности чувствительного слоя анализита приводит к изменению его электрофизических свойств.

В качестве чувствительного слоя чаще всего наносят тонкие слои или наноструктуры на основе SnO₂ [244–248], ZnO [246, 248–250], TiO₂ [245, 251–254],

но в последнее время все чаще появляются работы по созданию сенсорных устройств на основе ZrO₂ [254], Fe₂O₃ [255], Cr₂O₃ [256], NiO [257]. Анализируют обычно содержания O₂, CO, CH₄, H₂, NH₃, причем селективность покрытий к разным анализитам может различаться на порядки. При этом чувствительность тонкослойных сенсоров к анализитам носит нелинейный характер (рис. 3) [258].

Разрабатываются и оптические сенсоры на основе материалов ядро–нанооболочка, полученных по технологии молекулярного наслаивания. Чувствительный слой, нанесенный на одномодовое оптическое волокно, при адсорбции анализита изменяет показатель преломления, что позволяет получить высокочувствительные датчики, способные контролировать параметры процессов, протекающих в опасных и химически агрессивных средах [249, 259–264]. Показано, что для повышения чувствительности оптических сенсоров требуется нанесение более толстых, чем для резистивных сенсоров, покрытий. При этом оптимальная толщина чувствительного слоя оптического сенсора определяется оптическими свойствами наносимого покрытия и длиной волны используемого для измерений источника когерентного излучения (рис. 4) [259, 265].

Неорганические сорбенты и катализаторы. Адаптация технологии молекулярного наслаивания для создания активных каталитических систем протекает в двух направлениях.

С использованием «эффекта монослоя» [221] (когда прививка первого монослоя инородных атомов

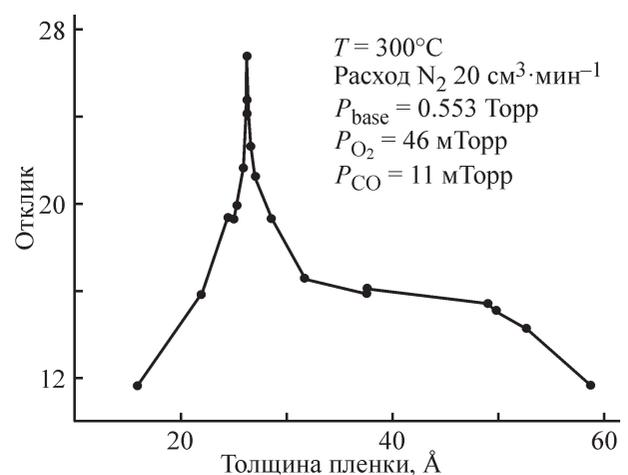


Рис. 3. Реакция сенсора на основе SnO₂ на присутствие 11 мТорр СО при 300°C в зависимости от толщины нанесенной пленки [258].*

* Перепечатано с разрешения Elsevier от 23.07.2021. Copyright 2008 Elsevier.

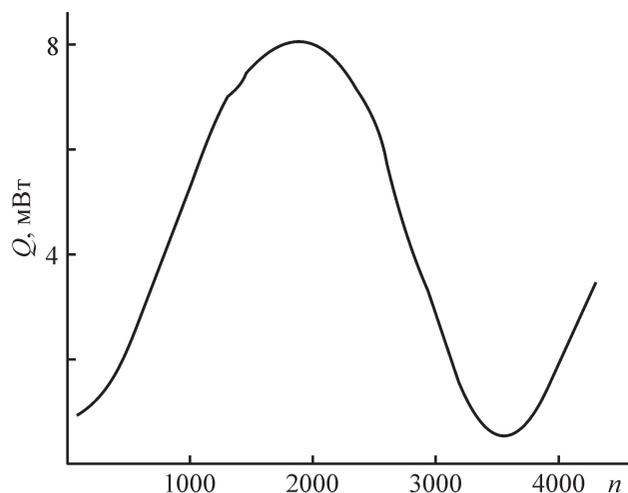


Рис. 4. Влияние толщины титаноксидного покрытия на величину отраженной от торца волокна мощности Q лазера ($\lambda = 1310$ нм) [265].*

n — число циклов молекулярного наслаивания.

приводит к существенному увеличению функциональных свойств композита по сравнению с матрицей [266]) и собственной высокой каталитической активности прививаемых структур на базе известных каталитических систем на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru) [267–275] и соединений некоторых металлов (Co, Ni, Cu, Nb) [276–279] на поверхности инертных матриц создан большой ряд катализаторов с активным центром в виде отдельных атомов или наноразмерных кластеров [273, 280, 281]. Пользуясь возможностями технологии регулировать количество и распределение функциональных групп на поверхности исходного носителя (полностью или частично гидроксильная поверхность) [282–284], можно управлять плотностью распределения и строением прививаемых группировок, а количеством циклов обработки регулировать размеры формирующихся на поверхности наноструктур [280, 281]. Таким образом, метод молекулярного наслаивания позволяет регулировать активность и селективность катализатора. Например, нанесение наночастиц Pt привело к повышению выхода метанола и этанола в ходе конверсии синтез-газа [272].

Нанесение достаточно толстого (полностью перекрывающего поверхность матрицы) слоя каталитически-активного соединения (обычно оксиды или сульфиды переходных металлов) на высокодисперсную или высокопористую матрицу позволяет получить катализаторы типа ядро–оболочка с высокими

* Перепечатано с разрешения Журнала прикладной химии от 21.09.2021. Copyright 2018 Журнал прикладной химии.

эксплуатационными характеристиками. Достаточно обширный, но не исчерпывающий перечень каталитических реакций, промотируемых с помощью элементных оксидных покрытий, нанесенных на поверхность дисперсного носителя, представлен в работе [279].

Методом молекулярного наслаивания получают активные сорбционные материалы, способные к селективному поглощению ряда газов [285–288] или ионов тяжелых металлов (Fe, Cu, Zn, Ni) из растворов [289]. Следует отметить, что для ускорения синтеза сорбентов типа ядро–оболочка предлагается использовать гибридную технологию, включающую газо- или жидкофазное молекулярное наслаивание тонкого переходного слоя с последующим осаждением металлоорганических соединений из растворов по технологии Layer-by-Layer [290]. Сорбенты на основе γ -Mg(BH₄)₂ с нанесенным алюмооксидным слоем предлагается использовать как накопитель водорода [291].

Неорганические материалы для медицины. В хирургической ортопедии для замены костных элементов обычно используют металлические импланты, чаще всего на основе металлического титана. Технология молекулярного наслаивания позволяет повысить биосовместимость таких имплантов без изменения их строения за счет нанесения тонких слоев на основе материалов, не отторгаемых организмом (например, TiO₂ [292–296] либо гидроксипатит [297, 298] для костных имплантов или CaCO₃ [299] для зубных).

Разрабатываются также приемы, позволяющие ускорить заживление окружающих имплант тканей за счет придания нанесенному покрытию дополнительных антибактериальных свойств (например, легирование тонкопленочного покрытия на основе TiO₂ углеродом или азотом — TiO₂:C и TiO₂:N [300, 301]).

Другое применение технологии молекулярного наслаивания, активно развивающееся в XXI веке, — биосенсорика. Чтобы биосенсор мог выработать сигнал, который может быть сопоставлен с присутствием и концентрацией определенного аналита, необходима определенная морфология сенсорного элемента с оптимальными химическими, электрическими, оптическими и структурными свойствами [302, 303], что может быть достигнуто применением технологии молекулярного наслаивания — нанесением изолирующих покрытий [304–308] или химически активных сенсорных наноструктур [309, 310]. В бесферментных сенсорах на поверхности электрода формируются проводящие наноструктуры из материалов с высокой электрохимической активностью

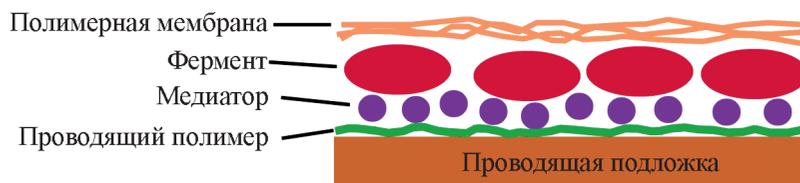


Рис. 5. Структура ферментсодержащего электрохимического сенсора.

(наночастицы Pt, Au, CdS, оксидов металлов) [302]. В ферментсодержащих электрохимических сенсорах (рис. 5) поверх проводящего слоя (медиатора), обеспечивающего эффективный перенос заряда на электрод, иммобилизуется чувствительный слой на основе ферментов, а для защиты сенсора от воздействия нежелательных компонентов анализируемых растворов и повышения селективности наносится полупроницаемая мембрана [311]. В некоторых случаях технология молекулярного наслаивания используется также для защиты активных компонентов сенсора от деградации путем нанесения тонкого защитного покрытия на готовое изделие [231, 312, 313].

Одно из интересных применений технологии молекулярного наслаивания в биосенсорике возникло в эпоху разработки технологии секвенирования биополимеров (белков и нуклеиновых кислот — ДНК и РНК). Для организации отделения нуклеотидов воспользовались трековыми мембранами, регулируя их диаметр путем нанесения инертных неорганических покрытий [235, 314–316].

Возможно использование технологии молекулярного наслаивания и для создания носителей лекарственных средств, позволяющих реализовывать таргетную доставку действующего вещества. Для этих целей хорошо подходят наноразмерные дисперсные матрицы на основе Fe_3O_4 , перемещение которых в организме может легко регулировать внешним магнитным полем [317, 318]. Однако для закрепления (иммобилизации) лекарственных препаратов поверхность такой матрицы часто нуждается в защите или изменении физико-химических свойств.

Тонкопленочные неорганические нанопокрывтия различного функционального назначения. Наиболее часто покрытия используют для обеспечения защиты различных материалов и изделий от воздействия окружающей или рабочей среды. С такой целью наносят покрытия различного состава (Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , HfO_2 и др., в том числе органо-неорганические) для защиты:

- конструктивных элементов химических источников или накопителей тока [43, 77, 319–325];
- металлов и сплавов от контакта с окружающей средой [326–332];

- активных центров катализаторов, сорбентов или сенсоров [231, 312, 313, 333];

- готовых изделий — от сложных технических устройств [265, 334–336] до коллекционных монет [337].

При этом защитные характеристики покрытий превосходят свойства аналогичных, получаемых с использованием других технологий при значительно меньшей толщине [336].

Интересный способ формирования покрытия на поверхности полимерного материала за счет использования двух различных методик молекулярного наслаивания: осаждения наночастиц TiO_2 и SiO_2 по технологии Layer-by-Layer с последующей сшивкой последних газофазным осаждением алюмооксидного покрытия в порах кремний-титаноксидного слоя (рис. 6) — был предложен в работе [338]. Такой подход позволил нанести на полимерную пленку покрытие, по прочности превосходящее получаемые путем спекания (рис. 7), но без термического воздействия на защищаемый материал.

Во многих случаях нанесение защитного покрытия сопровождается упрочнением поверхностного слоя защищаемого материала на наноразмерном уровне [339] за счет «залечивания» дефектов строения поверхностного слоя (наноразмерные трещины, поры и т. п.), что позволяет не только повысить эксплуатационные характеристики стеклянных матриц [340], но и увеличить прочностные характеристики металлических изделий, например шарикоподшипников [341, 342].

В последние годы в процессе расширения номенклатуры реагентов, используемых для нанесения покрытий, появляются работы по нанесению на различные материалы и изделия термостойких слоистых материалов (MoS_2 , WS_2), придающих матрице антифрикционные свойства [343–346].

Интерференция света, наблюдаемая в тонких пленках, позволяет окрашивать поверхность защищаемых материалов в широкую гамму оттенков [347–349], что с учетом возможностей фотолитографии позволяет создавать защитные хроматические покрытия, подтверждающие подлинность защищаемого объекта.

Технология молекулярного наслаивания может быть использована и для изменения хроматического

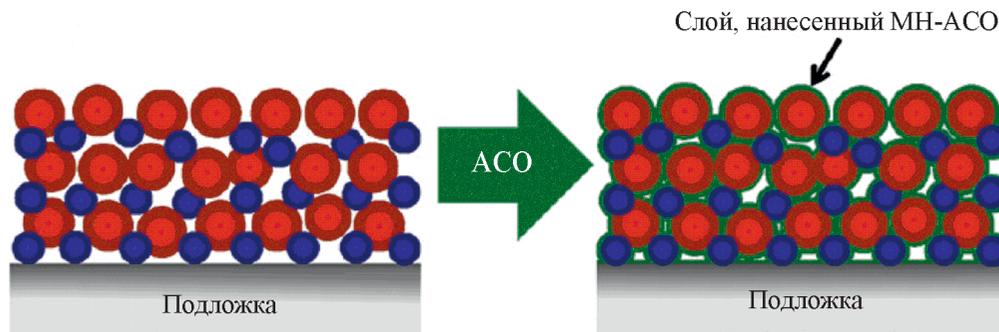


Рис. 6. Схематическое изображение пленки TiO_2/SiO_2 , полученной по технологии Layer-by-Layer, до (слева) и после осаждения атомного слоя по технологии молекулярного наслаивания (справа) [338].*

ряда полудрагоценных камней. Так, нанесение на поверхность опалов элементоксидных нанопокровтий различного химического состава позволяет в широких пределах изменять цветовую гамму материала (см. таблицу).

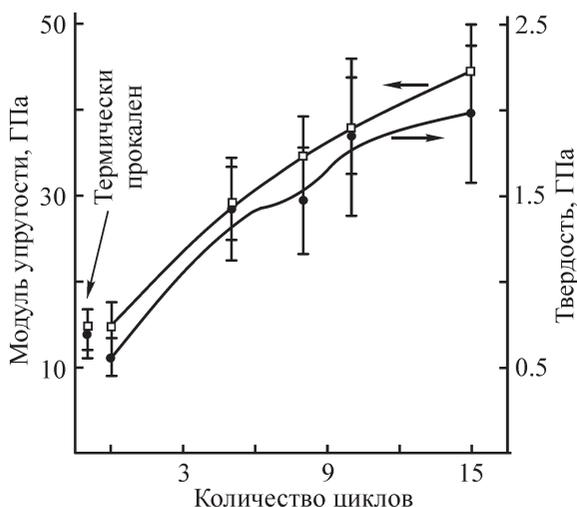


Рис. 7. Модуль упругости (значения плато) и твердость композитной пленки TiO_2 (МН-АСО)/ SiO_2 (Layer-by-Layer) на пластинах монокристаллического кремния в зависимости от количества циклов молекулярного наслаивания.

Каждая точка — статистическое среднее значение для 36 испытаний измерения жесткости при глубине вдавливания 9.5–10.5% от толщины пленки [338].**

* Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 23.07.2021. Copyright 2011 American Chemical Society.

** Там же.

Керамические материалы и композиты. Технология молекулярного наслаивания используется для создания керамических материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами:

- получения вакуумплотной керамики с низкой температурой спекания (нанесение на поверхность предкерамических материалов элементоксидного монослоя на основе V_2O_5 , TiO_2 или Cr_2O_3 позволяет снизить температуру спекания материала на $\sim 100^\circ C$ [350]);
- повышения термоокислительной стойкости керамики на основе SiC [351];
- повышения теплопроводности композитов [352];
- снижения пористости керамических материалов [353];
- формирования трехмерных наноструктурированных (армированных) керамических материалов [354].

Химически модифицированные по технологии молекулярного наслаивания дисперсные материалы используют при создании органо-неорганических композитов различного функционального назначения [25, 355].

Полимерные и гибридные материалы. Технология молекулярного наслаивания активно используется в процессе создания полимерных материалов с регулируемыми свойствами (повышенной устойчивостью к термоокислению, смачиваемостью, газо- и влагопроницаемостью и т. д.).

Так, для снижения горючести полимерных материалов, натуральных волокон и изделий из них перспективной является поверхностная обработка, которая обеспечивает блокировку центров, ответственных

Цветовые характеристики опалов с модифицированной поверхностью

Реагент	Число циклов обработки	Заряд катиона в покрытии	Цвет образца	
			в отраженном свете	на просвет
VOCl ₃ , H ₂ O	1	V(+5)	Темно-зеленый	Горчичный
VOCl ₃ , H ₂ O	4	V(+5)	Голубой Зеленый	Желто-розовый
CrO ₂ Cl ₂	1	Cr(+6)	Красный Оранжевый	Непрозрачный
CrO ₂ Cl ₂ , C ₂ H ₅ OH	1	Cr(+3)	Оранжевый Зеленый	Зеленый
CrO ₂ Cl ₂ , C ₂ H ₅ OH	4	Cr(+3)	Красный Зеленый Фиолетовый	Коричневый
VOCl ₃ , H ₂ O, POCl ₃	1	V(+5), P(+5)	Салатный	Желто-зеленый

за разрушение материала [356]. Здесь вместо физико-химических и коллоидно-химических методов защиты (адсорбция наночастиц, золь-гель покрытия, осаждение биомакромолекул [357]) можно использовать два подхода, базирующиеся на технологии молекулярного наслаивания.

Во-первых, обработка готовых изделий реагентами, содержащими элементы-ингибиторы окисления (например, фосфор), которые принимают активное участие в замедлении деструкции полимера как в газовой (деактивация свободных радикалов), так и в конденсированной (рекомбинация активных центров на границе раздела газ–твердое тело) фазах [358].

Во-вторых, нанесение с использованием методики ионного наслаивания на поверхность горючих матриц гибридных или чисто неорганических композиций, препятствующих доступу кислорода к защищаемому материалу [359–362].

Важным направлением использования технологии молекулярного наслаивания является изменение химической природы поверхности полимерных материалов, обеспечение смачиваемости или, наоборот, несмачиваемости поверхности полярными или неполярными средами (рис. 8) [240, 363–366]. Для изменения гидро(лио)фильных свойств исходного материала бывает достаточно однократной обработки матрицы соответствующим низкомолекулярным реагентом (для гидрофобных материалов — низкомолекулярным соединением с гидрофильными свойствами (например, VOCl₃, PCl₃), для гидрофильных — элементарноорганическими соединениями с метильными группами) [363]. С учетом возможности обработки по технологии молекулярного наслаивания рулонных материалов на разработанном оборудовании барабан-

ного типа [19–22] такой способ модифицирования полимерных пленок является экономически привлекательным.

Следует отметить, что полимерные материалы, будучи по природе волокнистыми, обладают проницаемостью по отношению к различным низкомолекулярным веществам. Поэтому химическая обработка поверхности полимеров по технологии молекулярного наслаивания приводит к формированию привитых структур не только на поверхности материала, но и по всему объему полимера, что позволяет регулировать газо- и влагопроницаемость соответствующего материала [367–370]. Аналогичных результатов можно до-

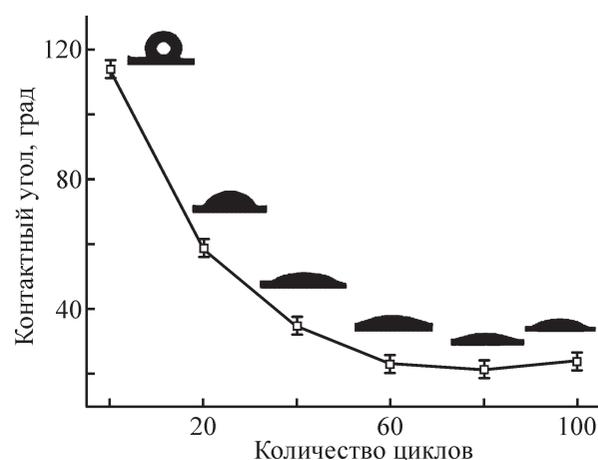


Рис. 8. Изменение контактного угла смачивания водой углеродных нанотрубок с цинкоксидным покрытием в зависимости от числа циклов молекулярного наслаивания [364].*

* Перепечатано с разрешения Elsevier от 23.07.2021. Copyright 2018 Elsevier.

биться путем изготовления композитов с химически модифицированными по технологии молекулярного наслаивания наноразмерными слоями [335, 371] или наполнителями [355].

В последние годы сформировалось направление использования молекулярного наслаивания для модифицирования полимеров — путем химической прививки к активным центрам полимерной матрицы на ее поверхности создаются активные неорганические структуры, способные накапливать и длительно удерживать электрический заряд [372–374]. В случае же формирования сложных двух- (и более) компонентных привитых группировок возможен синергический эффект, существенно (вплоть до температур перехода матрицы в вязкотекучее состояние или ее термодеструкции) повышающий термическую стойкость полимерного электрета [375].

Заключение

Представленные в обзоре основные достижения в области создания материалов различного функционального назначения с применением метода молекулярного наслаивания, разработанного С. И. Кольцовым на основе «остовой» гипотезы В. Б. Алесковского, динамично развивающегося во многих странах мира в последние двадцать лет, свидетельствуют о высокой востребованности таких разработок в первую очередь для высокотехнологичных направлений техники и технологии.

Анализ основных результатов исследований и коммерциализации нанотехнологии молекулярного наслаивания в последние два десятилетия позволяет выделить ряд перспективных направлений развития работ в области МН-АСО в ближайшем десятилетии.

В области расширения синтетических возможностей молекулярного наслаивания и появления новых фундаментальных разработок:

— продолжится развитие методик тонкого органического синтеза прекурсоров для рассматриваемого процесса;

— получат дальнейшее развитие процессы МН-АСО, совмещенные с различными технологиями воздействия на матрицу и реагенты (воздействие УФ-излучения, плазмы, электромагнитных полей и др.), особенно при синтезе металлических наноструктур и нанослоев;

— наибольший интерес будет представлять химическая сборка многокомпонентных наноструктур разного состава и строения, что особенно важно при

синтезе синергических наносистем, а также многофункциональных нанопокровов;

— будут совершенствоваться приемы квантово-химического и других вариантов моделирования процесса МН-АСО, результаты которых могут быть положены в основу оптимизации и прогнозирования режимов синтеза, состава и строения, а следовательно, и свойств целевых продуктов;

— активизируется развитие гибридной нанотехнологии с использованием технологий туннельно-зондовой нанолитографии как способа функционализации поверхности для проведения процесса молекулярного наслаивания.

Нанотехнология молекулярного наслаивания может быть востребована во многих областях твердофазного материаловедения при создании материалов и изделий различного функционального назначения:

— модифицированных сорбентов на основе промышленных пористых носителей (силикагель, уголь, цеолит, оксид алюминия и др.), обладающих повышенными сорбционными характеристиками;

— гетерогенных катализаторов окисления, дегидрирования и других процессов с высокими удельными характеристиками;

— керновых пигментов и наполнителей композиционных материалов, обладающих высокими адгезионными свойствами, заданными цветовыми характеристиками;

— защитных нанопокровов и поверхностных нанодобавок, обеспечивающих повышение коррозионной стойкости к химическим и другим атмосферным воздействиям, радиационным излучениям, высоким температурам, пламени, вибро- и ударным нагрузкам и другим механическим воздействиям;

— декоративных покрытий в ювелирной промышленности;

— различных видов носителей для сенсорных и других датчиков контроля и индикации газовых и жидких сред, в том числе для эксплуатации в экстремальных условиях, с повышенными функциональными характеристиками по чувствительности, селективности, надежности;

— новых преобразователей энергии с высокими удельными параметрами (элементов, в том числе гибких, солнечных батарей, твердотельных суперконденсаторов, литиевых источников тока, электретных материалов);

— мембранных материалов и изделий с заданными транспортными характеристиками, селективностью, каталитической и сорбционной активностью;

— нанолегированных керамических материалов (оксидная и бескислородная керамика) с пониженной температурой компактирования, повышенными функциональными свойствами;

— градиентных нанопокровов, обеспечивающих закономерное изменение функциональных (оптических, комплексных) характеристик материалов и изделий;

— тонких покрытий из высокотемпературных сверхпроводников;

— биосовместимых покрытий и имплантов;

— электролюминесцентных дисплеев (не мешающих обзору) на лобовых и боковых стеклах транспортных средств.

Появление новых твердофазных носителей, таких как фуллерены, углеродные и неорганические нанотрубки, графен, представляет не только фундаментальный, но и практический интерес для использования их в качестве носителей при создании новых материалов вида ядро–нанооболочка.

Не вызывает сомнений ускоренное развитие работ по созданию промышленного технологического оборудования для реализации процесса молекулярного наслаивания как при атмосферном давлении, так и в вакууме. При этом важное значение должны приобрести автоматизация процесса синтеза (в том числе разработка программного обеспечения установок), а также организация процесса молекулярного наслаивания, обеспечивающая повышение скорости формирования функциональных нанопокровов. В установках ускоренного молекулярного наслаивания в отличие от традиционных устройств, в которых в реактор с подложкой поочередно в заданной последовательности подаются потоки реагентов и инертных газов, будет осуществляться перемещение подложки в потоки реагентов, разделенных барьерами из осуженного инертного газа.

Появления каких-либо принципиально новых методов идентификации систем ядро–оболочка в предстоящее десятилетие не ожидается. Основное внимание будет уделено развитию неразрушающих методов контроля и проведению исследований в режиме *in situ*.

Следует отметить, что сформулированные перспективные направления коммерциализации нанотехнологии молекулярного наслаивания согласуются с подготовленными в последние годы прогнозами научно-технологического развития России до 2030 г.*

* Прогноз научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 г. Минобрнауки России. М., декабрь 2013 г. № ДМ-П8-5 (утв. Правительством РФ

Поэтому именно в ближайшее десятилетие следует ожидать наиболее широкое внедрение нанотехнологии молекулярного наслаивания, в первую очередь в микро- и нанoeлектронике, альтернативной энергетике, сорбции и катализе. Успешное решение указанной задачи в России, особенно с учетом проблем, связанных с импортозамещением, потребует в кратчайшие сроки организации промышленного производства установок молекулярного наслаивания, а также развития малотоннажной химии для синтеза необходимых элементарноорганических реагентов. Одним из эффективных подходов для достижения поставленной цели и коммерциализации результатов исследований является частно-государственное партнерство, реализуемое, например, через создание инжиниринговых центров на базе ведущих вузов или научных организаций. Примером такого партнерства может быть создание в 2021 г. в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) при поддержке Правительства Санкт-Петербурга и Минобрнауки РФ (соглашение № 075-15-2021-028) Первого всероссийского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

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

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

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

03.01.2014) и Прогноз научно-технологического развития России: 2030. Новые материалы и нанотехнологии / Под ред. Л. М. Гохберга, А. Б. Ярославцева. М.: Минобрнауки России, НИУ ВШЭ, 2014. 52 с.

Список литературы

- [1] *Sosnov E. A., Malkov A. A., Malygin A. A.* Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). I. История создания и развития метода молекулярного наслаивания // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 8. С. 967–986. <https://doi.org/10.31857/S0044461821080028> [*Sosnov E. A., Malkov A. A., Malygin A. A.* The nanotechnology of Molecular Layering in the production of inorganic and hybrid materials for various functional purposes (A review). I. History of creation and development of the Molecular Layering method // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 8. P. 1022–1037. <https://doi.org/10.1134/S1070427221080024>].
- [2] *Chen H., Lin Q., Xu Q., Yang Y., Shao Z., Wang Y.* Plasma activation and Atomic Layer Deposition of TiO₂ on polypropylene membranes for improved performances of lithium-ion batteries // J. Membr. Sci. 2014. V. 458. P. 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.004>
- [3] *Mameli A., Kuang Y., Aghaee M., Ande C. K., Karasulu B., Creatore M., Mackus A. J. M., Kessels W. M. M., Roozeboom F.* Area-selective Atomic Layer Deposition of In₂O₃:H using a μ -plasma printer for local area activation // Chem. Mater. 2017. V. 29. N 3. P. 921–925. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04469>
- [4] *Sprenger J. K., Cavanagh A. S., Sun H., Wahl K. J., Roshko A., George S. M.* Electron enhanced growth of crystalline gallium nitride thin films at room temperature and 100°C using sequential surface reactions // Chem. Mater. 2016. V. 28. N 15. P. 5282–5294. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00676>
- [5] *Sprenger J. K., Sun H., Cavanagh A. S., Roshko A., Blanchard P. T., George S. M.* Electron-Enhanced Atomic Layer Deposition (EE-ALD) of boron nitride thin films at room temperature and 100°C // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. N 17. P. 9455–9464. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00796>
- [6] *Mameli A., Karasulu B., Verheijen M. A., Barcones B., Macco B., Mackus A. J. M., Kessels W. M. M. E., Roozeboom F.* Area-selective Atomic Layer Deposition of ZnO by area activation using Electron Beam-Induced Deposition // Chem. Mater. 2019. V. 31. N 4. P. 1250–1257. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03165>
- [7] *Singh J. A., Thissen N. F. W., Kim W.-H., Johnson H., Kessels W. M. M., Bol A. A., Bent S. F., Mackus A. J. M.* Area-selective Atomic Layer Deposition of metal oxides on noble metals through catalytic oxygen activation // Chem. Mater. 2018. V. 30. N 3. P. 663–670. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03818>
- [8] *Hirvikorpi T., Vähä-Nissi M., Harlin A., Marles J., Miikkulainen V., Karppinen M.* Effect of corona pretreatment on the performance of gas barrier layers applied by Atomic Layer Deposition onto polymer-coated paperboard // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. N 3. P. 736–740. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.051>
- [9] *King S. W.* Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of SiN_x:H and SiO₂ // J. Vac. Sci. Technol. A. 2011. V. 29. N 4. ID 041501. <https://doi.org/10.1116/1.3584790>
- [10] *Potts S. E., Kessels W. M. M.* Energy-enhanced Atomic Layer Deposition for more process and precursor versatility // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. N 23–24. P. 3254–3270. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.06.015>
- [11] *Suh S., Ryu S. W., Cho S., Kim J. R., Kim S., Hwang C. S., Kim H. J.* Low-temperature SiON films deposited by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition method using activated silicon precursor // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. N 1. ID 01A136. <https://doi.org/10.1116/1.4937734>
- [12] *Lien C., Konh M., Chen B., Teplyakov A. V., Zaera F.* Gas-phase electron-impact activation of Atomic Layer Deposition (ALD) precursors: MeCpPtMe₃ // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. N 16. P. 4602–4606. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02125>
- [13] A. c. SU 1359261 A1 (опубл. 1987). Устройство для синтеза оксидных покрытий.
- [14] *Poodt P., Lankhorst A., Roozeboom F., Spee K., Maas D., Vermeer A.* High-speed Spatial Atomic-Layer Deposition of aluminum oxide layers for solar cell passivation // Adv. Mater. 2010. V. 22. N 32. P. 3564–3567. <https://doi.org/10.1002/adma.201000766>
- [15] *Munoz-Rojas D., MacManus-Driscoll J.* Spatial atmospheric Atomic Layer Deposition: A new laboratory and industrial tool for low-cost photovoltaics // Mater. Horiz. 2014. V. 1. N 3. P. 314–320. <https://doi.org/10.1039/C3MH00136A>
- [16] *Maydannik P. S., Kääriäinen T. O., Lahtinen K., Cameron D. C., Söderlund M., Soininen P., Johansson P., Kuusipalo J., Moro L., Zeng X.* Roll-to-roll Atomic Layer Deposition process for flexible electronics encapsulation applications // J. Vac. Sci. Technol. A. 2014. V. 32. N 5. ID 051603. <https://doi.org/10.1116/1.4893428>
- [17] *Sharma K., Hall R. A., George S. M.* Spatial Atomic Layer Deposition on flexible substrates using a modular rotating cylinder reactor // J. Vac. Sci. Technol. A. 2015. V. 33. N 1. ID 01A132. <https://doi.org/10.1116/1.4902086>
- [18] *Hoye R. L., Muñoz-Rojas D., Nelson S. F., Illiberi A., Poodt P., Roozeboom F., MacManus-Driscoll J. L.* Research update: Atmospheric pressure Spatial Atomic Layer Deposition of ZnO thin films: Reactors, doping, and devices // APL Mater. 2015. V. 3. N 4. ID 040701. <https://doi.org/10.1063/1.4916525>
- [19] *Dickey E., Barrow W. A.* High rate roll to roll Atomic Layer Deposition, and its application to moisture

- barriers on polymer films // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2012. V. 30. N 2. ID 021502.
<https://doi.org/10.1116/1.3678486>
- [20] *Hirvikorpi T., Laine R., Vähä-Nissi M., Kilpi V., Salo E., Li W.-M., Lindfors S., Vartiainen J., Kenttä E., Nikkola J., Harlin A., Kostamo J.* Barrier properties of plastic films coated with an Al₂O₃ layer by roll-to-roll Atomic Layer Deposition // *Thin Solid Films*. 2014. V. 550. P. 164–169.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.148>
- [21] *Maydannik P. S., Kääriäinen T. O., Cameron D. C.* An Atomic Layer Deposition process for moving flexible substrates // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 171. N 1. P. 345–349. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.097>
- [22] *Poodt P., Knaapen R., Illiberi A., Roozeboom F., van Asten A.* Low temperature and roll-to-roll Spatial Atomic Layer Deposition for flexible electronics // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2012. V. 30. N 1. ID 01A142. <https://doi.org/10.1116/1.3667113>
- [23] *Мальгин А. А.* Метод молекулярного наслаивания: от фундаментальных исследований к коммерциализации // *Рос. хим. журн.* 2013. Т. LVII. № 6. С. 7–20.
- [24] *McCormick J. A., Cloutier B. L., Weimer A. W., George S. M.* Rotary reactor for Atomic Layer Deposition on large quantities of nanoparticles // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2007. V. 25. N 1. P. 67–74. <https://doi.org/10.1116/1.2393299>
- [25] *Liang X., Hakim L. F., Zhan G.-D., McCormick J. A., George S. M., Weimer A. W., Spencer J. A. II, Buechler K. J., Blackson J., Wood C. J., Dorgan J. R.* Novel processing to produce polymer/ceramic nanocomposites by Atomic Layer Deposition // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. N 1. P. 57–63. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01359.x>
- [26] *Adhikari S., Selvaraj S., Kim D.-H.* Progress in powder coating technology using Atomic Layer Deposition // *Adv. Mater. Interfaces*. 2018. V. 5. N 16. ID 1800581. <https://doi.org/10.1002/admi.201800581>
- [27] *Heil S. B. S., Van Hemmen J. L., Hodson C. J., Singh N., Klootwijk J. H., Roozeboom F., Van de Sanden M. C. M., Kessels W. M. M.* Deposition of TiN and HfO₂ in a commercial 200 mm remote Plasma Atomic Layer Deposition reactor // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2007. V. 25. N 5. P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1116/1.2753846>
- [28] *Knoops H. C. M., Faraz T., Arts K., Kessels W. M. M.* Status and prospects of plasma-assisted Atomic Layer Deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2019. V. 37. N 3. ID 030902. <https://doi.org/10.1116/1.5088582>
- [29] *Sammelselg V., Tarre A., Lu J., Aarik J., Niilisk A., Uustare T., Netšipailo I., Rammula R., Pärna R., Rosental A.* Structural characterization of TiO₂–Cr₂O₃ nanolaminates grown by Atomic Layer Deposition // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 204. N 12–13. P. 2015–2018. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.039>
- [30] *Huang J., Lucero A. T., Cheng L., Hwang H. J., Ha M.-W., Kim J.* Hydroquinone-ZnO nano-laminate deposited by Molecular-Atomic Layer Deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. N 12. ID 123101. <https://doi.org/10.1063/1.4916510>
- [31] *Buchkov K., Galluzzi A., Blagoev B., Paskaleva A., Terziyska P., Stanchev T., Mehandzhiev V., Tzvetkov P., Kovacheva D., Avramova I., Nazarova E., Polichetti M.* Magneto-optical characterization of ZnO/Ni nano-laminate obtained via Atomic Layer Deposition // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1762. N 1. ID 012041. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1762/1/012041>
- [32] *Marin E., Guzman L., Lanzutti A., Ensinger W., Fedrizzi L.* Multilayer Al₂O₃/TiO₂ Atomic Layer Deposition coatings for the corrosion protection of stainless steel // *Thin Solid Films*. 2012. V. 522. P. 283–288. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.08.023>
- [33] *Ahn C. H., Kim S. H., Yun M. G., Cho H. K.* Design of step composition gradient thin film transistor channel layers grown by Atomic Layer Deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. N 22. ID 223513. <https://doi.org/10.1063/1.4901732>
- [34] *Jogiaas T., Zabels R., Tarre A., Tamm A.* Hardness and modulus of elasticity of Atomic Layer Deposited Al₂O₃–ZrO₂ nanolaminates and mixtures // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 240. ID 122270. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122270>
- [35] *Park H., Shin S., Choi H., Lee N., Choi Y., Kim K., Jeon H.* Thin-film encapsulation of Al₂O₃ multidensity layer structure prepared by Spatial Atomic Layer Deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2020. V. 38. N 6. ID 062403. <https://doi.org/10.1116/6.0000485>
- [36] *Terai Y., Kuroda S., Takita K.* Growth of self-organized dots of Cd_{1-x}Mn_xTe on ZnTe by Atomic Layer Epitaxy // *J. Cryst. Growth*. 2000. V. 214–215. P. 178–182. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00067-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00067-1)
- [37] *Ihanus J., Lambers E., Holloway P. H., Ritala M., Leskelä M.* XPS and electroluminescence studies on SrS_{1-x}Se_x and ZnS_{1-x}Se_x thin films deposited by Atomic Layer Deposition technique // *J. Cryst. Growth*. 2004. V. 260. N 3–4. P. 440–446. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.08.046>
- [38] *Bakke J. R., Tanskanen J. T., Jung H. J., Sinclair R., Bent S. F.* Atomic Layer Deposition of Cd_xZn_{1-x}S films // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 3. P. 743–751. <https://doi.org/10.1039/C0JM02786C>
- [39] *Yun S. J., Kim Y. S., Park S.-H. K.* Fabrication of CaS:Pb blue phosphor by incorporating dimeric Pb²⁺ luminescent centers // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. N 6. P. 721–723. <https://doi.org/10.1063/1.1343478>
- [40] *Hikavy A., Neyts K., Stuyven G., Poelman D., De Visschere P.* Photoluminescent ZnS:Cu phosphor films made with Atomic-Layer Chemical Vapor Deposition and thermal evaporation // *J. Soc. Inf. Disp.* 2002. V. 10. N 3. P. 255–258. <https://doi.org/10.1889/1.1827876>

- [41] Hoang J., Van T. T., Sawkar-Mathur M., Hoex B., Van de Sanden M. C. M., Kessels W. M. M., Ostroumov R., Wang K. L., Bargar J. R., Chang J. P. Optical properties of Y_2O_3 thin films doped with spatially controlled Er^{3+} by Atomic Layer Deposition // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. N 12. ID 123116. <https://doi.org/10.1063/1.2748629>
- [42] Hendriks W. A., Chang L., Van Emmerik C. I., Mu J., De Goede M., Dijkstra M., Garcia-Blanco S. M. Rare-earth ion doped Al_2O_3 for active integrated photonics // *Adv. Phys.: X*. 2021. V. 6. N 1. ID 1833753. <https://doi.org/10.1080/23746149.2020.1833753>
- [43] Dasgupta N. P., Meng X., Elam J. W., Martinson A. B. Atomic Layer Deposition of metal sulfide materials // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. N 2. P. 341–348. <https://doi.org/10.1021/ar500360d>
- [44] Park N.-G. Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology // *Mater. Today*. 2015. V. 18. N 2. P. 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>
- [45] Перевалов Т. В., Гриценко В. А., Гутаковский А. К., Просвири И. П. Структура сегнетоэлектрических пленок $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$, полученных методом атомно-слоевого осаждения // *Письма в ЖЭТФ*. 2019. Т. 109. № 1–2. С. 112–117. <https://doi.org/10.1134/S0370274X19020097>
[Perevalov T. V., Gritsenko V. A., Gutakovskii A. K., Prosvirin I. P. Structure of $Hf_{0.9}La_{0.1}O_2$ ferroelectric films obtained by the Atomic Layer Deposition // *JETP Lett.* 2019. V. 109. N 2. P. 116–120. <https://doi.org/10.1134/S0021364019020115>].
- [46] Uusi-Esko K., Rautama E. L., Laitinen M., Sajavaara T., Karppinen M. Control of oxygen nonstoichiometry and magnetic property of $MnCo_2O_4$ thin films grown by Atomic Layer Deposition // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. N 23. P. 6297–6300. <https://doi.org/10.1021/cm102003y>
- [47] Zhang Y., Ren W., Niu G., Li C., Wang C., Jiang Z.-D., Liu M., Ye Z.-G. Atomic Layer Deposition of void-free $ZnFe_2O_4$ thin films and their magnetic properties // *Thin Solid Films*. 2020. V. 709. ID 138206. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138206>
- [48] Tamm A., Tarre A., Verchenko V., Seemen H., Stern R. Atomic Layer Deposition of superconducting CuO thin films on three-dimensional substrates // *Crystals*. 2020. V. 10. N 8. ID 650. <https://doi.org/10.3390/cryst10080650>
- [49] Coumou P. C. J. J., Zuiddam M. R., Driessen E. F. C., de Visser P. J., Baselmans J. J. A., Klapwijk T. M. Microwave properties of superconducting Atomic-Layer Deposited TiN films // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2012. V. 23. N 3. ID 7500404. <https://doi.org/10.1109/TASC.2012.2236603>
- [50] Yoshizawa S., Minamitani E., Vijayaraghavan S., Mishra P., Takagi Y., Yokoyama T., Oba H., Nitta J., Sakamoto K., Watanabe S., Nakayama T., Uchihashi T. Controlled modification of superconductivity in epitaxial atomic layer–organic molecule heterostructures // *Nano Lett.* 2017. V. 17. N 4. P. 2287–2293. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05010>
- [51] Proslie T., Klug J., Becker N. C., Elam J. W., Pellin M. Atomic Layer Deposition of superconductors // *ECS Trans.* 2011. V. 41. N 2. P. 237–245. <https://doi.org/10.1149/1.3633673>
- [52] Mackus A. J., Schneider J. R., MacIsaac C., Baker J. G., Bent S. F. Synthesis of doped, ternary, and quaternary materials by Atomic Layer Deposition: A review // *Chem. Mater.* 2018. V. 31. N 4. P. 1142–1183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02878>
- [53] Zhou H., Bent S. F. Fabrication of organic interfacial layers by Molecular Layer Deposition: Present status and future opportunities // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2013. V. 31. N 4. ID 040801. <https://doi.org/10.1116/1.4804609>
- [54] Cameron D. C., Ivanova T. V. Molecular Layer Deposition // *ECS Tran.* 2013. V. 58. N 10. P. 263–275. <https://doi.org/10.1149/05810.0263ecst>
- [55] Sundberg P., Karppinen M. Organic and inorganic-organic thin film structures by Molecular Layer Deposition: A review // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014. V. 5. N 1. P. 1104–1136. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.123>
- [56] Meng X. An overview of Molecular Layer Deposition for organic and organic–inorganic hybrid materials: mechanisms, growth characteristics, and promising applications // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. N 35. P. 18326–18378. <https://doi.org/10.1039/C7TA04449F>
- [57] Kanarik K. J., Lill T., Hudson E. A., Sriraman S., Tan S., Marks J., Vahedi V., Gottscho R. A. Overview of Atomic Layer Etching in the semiconductor industry // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2015. V. 33. N 2. ID 020802. <https://doi.org/10.1116/1.4913379>
- [58] Lee Y., DuMont J. W., George S. M. Atomic Layer Etching using thermal reactions: Atomic Layer Deposition in reverse // *ECS Trans.* 2015. V. 69. N 7. P. 233–241. <https://doi.org/10.1149/06907.0233ecst>
- [59] George S. M. Mechanisms of thermal Atomic Layer Etching // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. N 6. P. 1151–1160. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00084>
- [60] Fischer A., Routzahn A., George S. M., Lill T. Thermal Atomic Layer Etching: A review // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2021. V. 39. N 3. ID 030801. <https://doi.org/10.1116/6.0000894>
- [61] Толстой В. П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания // *Успехи химии*. 1993. Т. 62. № 3. С. 260–266 [Tolstoy V. P. Synthesis of thin-layer structures by the Ionic Layer Deposition method // *Russ. Chem. Rev.* 1993. V. 62. N 3. P. 237–242. <https://doi.org/10.1070/RC1993v062n03ABEH000015>].
- [62] Толстой В. П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии // *Успехи химии*.

2006. Т. 75. № 2. С. 183–199 [Tolstoy V. P. Successive Ionic Layer Deposition. The use in nanotechnology // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. N 2. P. 161–175. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n02ABEH001197>].
- [63] Толстой В. П. Основы нанотехнологии ионного наслаивания. СПб: АТОМ Publ., 2020. 142 с.
- [64] Кольцов С. И. Состав и химическое строение твердых веществ. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1987. 84 с.
- [65] Кольцов С. И. Реакции молекулярного наслаивания. СПб: СПбТИ, 1992. 63 с.
- [66] Agarwal A., Kushner M. J. Plasma Atomic Layer Etching using conventional plasma equipment // J. Vac. Sci. Technol. A. 2009. V. 27. N 1. P. 37–50. <https://doi.org/10.1116/1.3021361>
- [67] Faraz T., Roozeboom F., Knoops H. C. M., Kessels W. M. M. Atomic Layer Etching: What can we learn from Atomic Layer Deposition? // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2015. V. 4. N 6. P. N5023–N5032. <https://doi.org/10.1149/2.0051506jss>
- [68] Kanarik K. J., Tan S., Yang W., Kim T., Lill T., Kabansky A., Hudson E. A., Ohba T., Nojiri K., Yu J., Wise R., Berry I. L., Pan Y., Marks J., Gottscho R. A. Predicting synergy in Atomic Layer Etching // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. V. 35. N 5. ID 05C302. <https://doi.org/10.1116/1.4979019>
- [69] Kanarik K. J., Tan S., Gottscho R. A. Atomic Layer Etching: Rethinking the art of etch // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. N 16. P. 4814–4821. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00997>
- [70] Lu W., Lee Y., Murdzek J., Gertsch J., Vardi A., Kong L., George S. M., del Alamo J. A. First transistor demonstration of thermal Atomic Layer Etching: InGaAs FinFETs with sub-5 nm Fin-width Featuring in situ ALE-ALD // 2018 IEEE Int. Electron Devices Meeting (IEDM). 2018. P. 39.1.1–39.1.4. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2018.8614536>
- [71] Song S. K., Saare H., Parsons G. N. Integrated isothermal Atomic Layer Deposition/Atomic Layer Etching supercycles for area-selective deposition of TiO₂ // Chem. Mater. 2019. V. 31. N 13. P. 4793–4804. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01143>
- [72] Parsons G. N., Clark R. D. Area-Selective Deposition: Fundamentals, applications, and Future Outlook // Chem. Mater. 2020. V. 32. N 12. P. 4920–4953. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00722>
- [73] George S. M., Yoon B., Dameron A. A. Surface chemistry for Molecular Layer Deposition of organic and hybrid organic–inorganic polymers // Acc. Chem. Res. 2009. V. 42. N 4. P. 498–508. <https://doi.org/10.1021/ar800105q>
- [74] Yoon B., Seghete D., Cavanagh A. S., George S. M. Molecular Layer Deposition of hybrid organic–inorganic Alucone polymer films using a three-step ABC reaction sequence // Chem. Mater. 2009. V. 21. N 22. P. 5365–5374. <https://doi.org/10.1021/cm9013267>
- [75] Ivanova T. V., Maydannik P. S., Cameron D. C. Molecular Layer Deposition of polyethylene terephthalate thin films // J. Vac. Sci. Technol. A. 2012. V. 30. N 1. ID 01A121. <https://doi.org/10.1116/1.3662846>
- [76] Lee B. H., Yoon B., Abdulagatov A. I., Hall R. A., George S. M. Growth and properties of hybrid organic–inorganic metalcone films using Molecular Layer Deposition techniques // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. N 5. P. 532–546. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200370>
- [77] Ban C., George S. M. Molecular Layer Deposition for surface modification of Lithium-Ion battery electrodes // Adv. Mater. Interfaces. 2016. V. 3. N 21. ID 1600762. <https://doi.org/10.1002/admi.201600762>
- [78] Yang Z., Zhang L., Liu J., Adair K., Zhao F., Sun Y., Wu T., Bi X., Amine K., Lu J., Sun X. Atomic/Molecular Layer Deposition for energy storage and conversion // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. N 6. P. 3889–3956. <https://doi.org/10.1039/D0CS00156B>
- [79] Putkonen M., Niinistö L. Organometallic precursors for Atomic Layer Deposition // Precursor Chemistry of Advanced Materials. CVD, ALD and Nanoparticles / Ed. by R. A. Fischer. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 125–145. <https://doi.org/10.1007/b136145>
- [80] Knisley T. J., Kalutarage L. C., Winter C. H. Precursors and chemistry for the Atomic Layer Deposition of metallic first row transition metal films // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. N 23–24. P. 3222–3231. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.019>
- [81] Gordon R. G. ALD Precursors and Reaction Mechanisms // Atomic Layer Deposition for Semiconductors / Ed. by C. S. Hwang. Boston, MA: Springer, 2014. P. 15–46. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8054-9_2
- [82] Parsons G. N. Functional model for analysis of ALD nucleation and quantification of area-selective deposition // J. Vac. Sci. Technol. A. 2019. V. 37. N 2. ID 020911. <https://doi.org/10.1116/1.5054285>
- [83] Lu H. L., Chen W., Ding S. J., Xu M., Zhang D. W., Wang L. K. Quantum chemical study of the initial surface reactions in Atomic Layer Deposition of TiN on the SiO₂ surface // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. N 26. P. 5937–5944. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/26/013>
- [84] Lee W., Dasgupta N. P., Trejo O., Lee J. R., Hwang J., Usui T., Prinz F. B. Area-selective Atomic Layer Deposition of lead sulfide: Nanoscale patterning and DFT simulations // Langmuir. 2010. V. 26. N 9. P. 6845–6852. <https://doi.org/10.1021/la904122e>
- [85] Elliott S. D. ALD Simulations // Atomic Layer Deposition for Semiconductors / Ed. by C. S. Hwang. Boston, MA: Springer, 2014. P. 47–69. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8054-9_3

- [86] Dey G., Elliott S. D. Quantum chemical study of the effect of precursor stereochemistry on dissociative chemisorption and surface redox reactions during the Atomic Layer Deposition of the transition metal copper // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. N 11. P. 5914–5927. <https://doi.org/10.1021/jp509334u>
- [87] Mustard T. J. L., Kwak H. S., Goldberg A., Gavartin J., Morisato T., Yoshidome D., Halls M. D. Quantum mechanical simulation for the analysis, optimization and accelerated development of precursors and processes for Atomic Layer Deposition (ALD) // *J. Korean Ceram. Soc.* 2016. V. 53. N 3. P. 317–324. <https://doi.org/10.4191/kcers.2016.53.3.317>
- [88] Дроздов Е. О., Дубровенский С. Д., Малыгин А. А. Применение квантово-химических подходов для оптимизации режимов синтеза двухкомпонентных фосфор-титаноксидных структур на поверхности кремнезема // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. № 10. С. 1613–1623 [Drozdov E. O., Dubrovenskii S. D., Malygin A. A. Quantum-chemical approach to optimization of the synthesis conditions of two-component phosphorus-titanium oxide structures on silica surface // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 10. P. 2263–2272. <https://doi.org/10.1134/S1070363216100042>].
- [89] Elliott S. D., Dey G., Maimaiti Y., Ablat H., Filatova E. A., Fomengia G. N. Modeling mechanism and growth reactions for new nanofabrication processes by Atomic Layer Deposition // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. N 27. P. 5367–5380. <https://doi.org/10.1002/adma.201504043>
- [90] Ngoc Van T. T., Ansari A. S., Shong B. Surface chemical reactions during Atomic Layer Deposition of ZnO, ZnS, and Zn (O, S) // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2019. V. 37. N 2. ID 020909. <https://doi.org/10.1116/1.5079247>
- [91] Cremers V., Puurunen R. L., Dendooven J. Conformality in Atomic Layer Deposition: Current status overview of analysis and modelling // *Appl. Phys. Rev.* 2019. V. 6. N 2. ID 021302. <https://doi.org/10.1063/1.5060967>
- [92] Дроздов Е. О., Дубровенский С. Д., Малыгин А. А. Квантово-химический анализ процессов синтеза ванадийоксидных структур на поверхности кремнезема // *ЖОХ*. 2020. Т. 90. № 5. С. 795–805. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20050212> [Drozdov E. O., Dubrovenskii S. D., Malygin A. A. Quantum chemical analysis of the processes of synthesis of vanadium oxide structures on the silica surface // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. N 5. P. 880–888. <https://doi.org/10.1134/S1070363220050217>].
- [93] Park J., Yu N. K., Jang D., Jung E., Noh H., Moon J., Kil D., Shong B. Adsorption of titanium halides on nitride and oxide surfaces during Atomic Layer Deposition: A DFT study // *Coatings*. 2020. V. 10. N 8. ID 712. <https://doi.org/10.3390/coatings10080712>
- [94] Robertson J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 69. N 2. P. 327–396. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/2/r02>
- [95] Kittl J. A., Opsomer K., Popovici M., Menou N., Kaczer B., Wang X. P., Adelman C., Pawlak M. A., Tomida K., Rothschild A., Govoreanu B. High-k dielectrics for future generation memory devices // *Microelectron. Eng.* 2009. V. 86. N 7–9. P. 1789–1795. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.03.045>
- [96] Lamperti A., Lamagna L., Congedo G., Spiga S. Cubic/tetragonal phase stabilization in high-k ZrO₂ thin films grown using O₃-based Atomic Layer Deposition // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. N 10. P. G221–G226. <https://doi.org/10.1149/1.3625254>
- [97] Ye G., Wang H., Arulkumaran S., Ng G. I., Hofstetter R., Li Y., Anand M. J., Ang K. S., Maung Y. K. T., Foo S. C. Atomic Layer Deposition of ZrO₂ as gate dielectrics for AlGaN/GaN metal-insulator-semiconductor high electron mobility transistors on silicon // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. N 14. ID 142109. <https://doi.org/10.1063/1.4824445>
- [98] Anderson T. J., Wheeler V. D., Shahin D. I., Tadjer M. J., Koehler A. D., Hobart K. D., Christou A., Kub F. J., Eddy Jr. C. R. Enhancement mode AlGaN/GaN MOS high-electron-mobility transistors with ZrO₂ gate dielectric deposited by Atomic Layer Deposition // *Appl. Phys. Express*. 2016. V. 9. N 7. ID 071003. <https://doi.org/10.7567/APEX.9.071003>
- [99] Wang X., Ghosh S. K., Afshar-Mohajer M., Zhou H., Liu Y., Han X., Cai J., Zou M., Meng X. Atomic Layer Deposition of zirconium oxide thin films // *J. Mater. Res.* 2020. V. 35. N 7. P. 804–812. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.338>
- [100] Cheng Y. L., Hsieh C. Y., Chang Y. L. Deposition cycle of Atomic Layer Deposition HfO₂ film: Effects on electrical performance and reliability // *Thin Solid Films*. 2013. V. 528. P. 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.09.089>
- [101] Yota J., Shen H., Ramanathan R. Characterization of Atomic Layer Deposition HfO₂, Al₂O₃, and Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Si₃N₄ as metal-insulator-metal capacitor dielectric for GaAs HBT technology // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2013. V. 31. N 1. ID 01A134. <https://doi.org/10.1116/1.4769207>
- [102] Cheng Y. L., Kao K. C., Huang C. J., Chen G. S., Fang J. S. Atomic Layer Deposition HfO₂ capping layer effect on porous low dielectric constant materials // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 354. Pt A. P. 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.070>
- [103] Corrêa S. A., Brizzi S., Schmeisser D. Spectroscopic investigation of the electronic structure of thin

- Atomic Layer Deposition HfO₂ films // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2016. V. 34. N 1. ID 01A117. <https://doi.org/10.1116/1.4935338>
- [104] Rahman M., Kim J. G., Kim D. H., Kim T. W. Characterization of Al incorporation into HfO₂ dielectric by Atomic Layer Deposition // *Micromachines*. 2019. V. 10. N 6. ID 361. <https://doi.org/10.3390/mi10060361>
- [105] Choi S. N., Moon S. E., Yoon S. M. Film thickness-dependent ferroelectric polarization switching dynamics of undoped HfO₂ thin films prepared by Atomic Layer Deposition // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. N 17. P. 22642–22648. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.297>
- [106] Nigro R. L., Schilirò E., Mannino G., Di Franco S., Roccaforte F. Comparison between thermal and plasma enhanced Atomic Layer Deposition processes for the growth of HfO₂ dielectric layers // *J. Cryst. Growth*. 2020. V. 539. ID 125624. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125624>
- [107] Chen P. Y., He Z. Y., Cha M. Y., Liu H., Zhu H., Chen L., Sun Q. Q., Ding S. J., Zhang D. W. Hafnium oxide-based ferroelectric devices for Computing-in-Memory applications // *Phys. Status Solidi A*. 2021. V. 218. N 9. ID 2000635. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000635>
- [108] Egorov K. V., Lebedinskii Yu. Yu., Markeev A. M., Orlov O. M. Full ALD Ta₂O₅-based stacks for resistive random access memory grown with *in vacuo* XPS monitoring // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 356. P. 454–459. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.217>
- [109] Егоров К. В., Кузьмичев Д. С., Лебединский Ю. Ю., Маркеев А. М. Атомно-слоевое осаждение оксида тантала с управляемым дефицитом кислорода для создания структур резистивной памяти // *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 11. С. 1459–1464 [Egorov K. V., Kuz'michev D. S., Lebedinskii Yu. Yu., Markeev A. M. Atomic Layer Deposition of tantalum oxide with controlled oxygen deficiency for making resistive memory structures // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 11. P. 1825–1830. <https://doi.org/10.1134/S1070427216110136>].
- [110] Vallat R., Gassilloud R., Eychenne B., Vallée C. Selective deposition of Ta₂O₅ by adding plasma etching super-cycles in Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition steps // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2017. V. 35. N 1. ID 01B104. <https://doi.org/10.1116/1.4965966>
- [111] Chernikova A. G., Kozodaev M. G., Markeev A. M., Matveyev Y. A., Negrov D. V., Orlov O. M. Confinement-free annealing induced ferroelectricity in Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films // *Microelectron. Eng.* 2015. V. 147. P. 15–18. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.04.024>
- [112] Markeev A., Choupruk A., Egorov K., Lebedinskii Yu., Zenkevich A., Orlov O. Multilevel resistive switching in ternary Hf_xAl_{1-x}O_y oxide with graded Al depth profile // *Microelectron. Eng.* 2013. V. 109. P. 342–345. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.03.084>
- [113] Wang C., Xu M., Gu J., Zhang D. W., Peide D. Y. GaSb metal-oxide-semiconductor capacitors with Atomic-Layer-Deposited HfAlO as gate dielectric // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2011. V. 15. N 3. P. H51–H54. <https://doi.org/10.1149/2.001203esl>
- [114] Yoo Y. W., Jeon W., Lee W., An C. H., Kim S. K., Hwang C. S. Structure and electrical properties of Al-doped HfO₂ and ZrO₂ films grown via Atomic Layer Deposition on Mo electrodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. N 24. P. 22474–22482. <https://doi.org/10.1021/am506525s>
- [115] Liu L., Hou Y., Zhang W., Han D., Wang Y. Ozone treatment improved the resistive switching uniformity of HfAlO₂ based RRAM devices // *Adv. Condens. Matter Phys.* 2015. V. 2015. ID 714097. <https://doi.org/10.1155/2015/714097>
- [116] Lu B., Lv H., Zhang Y., Zhang Y., Liu C. Comparison of HfAlO, HfO₂/Al₂O₃, and HfO₂ on n-type GaAs using Atomic Layer Deposition // *Superlattices Microstruct.* 2016. V. 99. P. 54–57. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.07.032>
- [117] Lamagna L., Molle A., Wiemer C., Spiga S., Grazianetti C., Congedo G., Fanciulli M. Atomic Layer Deposition of Al-doped ZrO₂ thin films as gate dielectric for In_{0.53}Ga_{0.47}As // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 159. N 3. P. H220–H224. <https://doi.org/10.1149/2.034203jes>
- [118] Lee S., Choi H., Shin S., Park J., Ham G., Jung H., Jeon H. Permeation barrier properties of an Al₂O₃/ZrO₂ multilayer deposited by Remote Plasma Atomic Layer Deposition // *Current Appl. Phys.* 2014. V. 14. N 4. P. 552–557. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.11.053>
- [119] Kukli K., Kemell M., Castán H., Dueñas S., Seemen H., Rähn M., Link J., Stern R., Heikkilä M. J., Ritala M., Leskelä M. Atomic Layer Deposition and performance of ZrO₂–Al₂O₃ thin films // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2018. V. 7. N 5. P. P287–P294. <https://doi.org/10.1149/2.0021806jss>
- [120] Alekhin A. P., Choupruk A. A., Gudkova S. A., Markeev A. M., Lebedinskii Yu. Yu., Matveyev Yu. A., Zenkevich A. V. Structural and electrical properties of Ti_xAl_{1-x}O_y thin films grown by Atomic Layer Deposition // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2011. V. 29. N 1. ID 01A302. <https://doi.org/10.1116/1.3533763>
- [121] Cisneros-Morales M. C., Aita C. R. Phase selection and transition in Hf-rich hafnia-titania nanolaminates // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. N 12. ID 123523. <https://doi.org/10.1063/1.3597321>
- [122] Pokhriyal S., Biswas S. Doping dependent high-frequency dielectric properties of Hf_{1-x}Ti_xO₂ nanoparticles // *Mater. Today: Proc.* 2016. V. 3. N 6. P. 1311–1319. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.009>

- [123] *Hernández-Arriaga H., López-Luna E., Martínez-Guerra E., Turrubiarres M. M., Rodríguez A. G., Vidal M. A.* Growth of HfO₂/TiO₂ nanolaminates by Atomic Layer Deposition and HfO₂-TiO₂ by Atomic Partial Layer Deposition // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. N 6. ID 064302. <https://doi.org/10.1063/1.4975676>
- [124] *Jōgi I., Kukli K., Ritala M., Leskelä M., Aarik J., Aidla A., Lu J.* Atomic Layer Deposition of high capacitance density Ta₂O₅-ZrO₂ based dielectrics for metal-insulator-metal structures // *Microelectron. Eng.* 2010. V. 87. N 2. P. 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.06.032>
- [125] *Kukli K., Kemell M., Vehkamäki M., Heikkilä M. J., Mizohata K., Kalam K., Ritala M., Leskelä M., Kundrata I., Fröhlich K.* Atomic Layer Deposition and properties of mixed Ta₂O₅ and ZrO₂ films // *AIP Adv.* 2017. V. 7. N 2. ID 025001. <https://doi.org/10.1063/1.4975928>
- [126] *Alekhnin A. P., Chouprik A. A., Grigal I. P., Gudkova S. A., Lebedinskii Yu. Yu., Markeev A. M., Zaitsev S. A.* Electrical properties of quaternary HfAlTiO thin films grown by Atomic Layer Deposition // *Thin Solid Films.* 2012. V. 520. N 14. P. 4547–4550. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.186>
- [127] *Васильев В. Ю.* О методологии оценки конформности атомно-слоевого осаждения тонких пленок в высокоаспектных наноструктурах // *Наноиндустрия.* 2019. Т. 12. № 3–4 (90). С. 194–205. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2019.12.3-4.194.204>
- [128] *Jeon W., Chung H. S., Joo D., Kang S. W.* TiO₂/Al₂O₃/TiO₂ nanolaminated thin films for DRAM capacitor deposited by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007. V. 11. N 2. P. H19–H21. <https://doi.org/10.1149/1.2813881>
- [129] *Niinistö J., Kukli K., Heikkilä M., Ritala M., Leskelä M.* Atomic Layer Deposition of high-k oxides of the group 4 metals for memory applications // *Adv. Eng. Mater.* 2009. V. 11. N 4. P. 223–234. <https://doi.org/10.1002/adem.200800316>
- [130] *Park B. E., Oh I. K., Mahata C., Lee C. W., Thompson D., Maeng W. J., Kim H.* Atomic Layer Deposition of Y-stabilized ZrO₂ for advanced DRAM capacitors // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 722. P. 307–312. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.036>
- [131] *Lee K., Jang W., Kim H., Lim H., Kim B., Seo H., Jeon H.* Leakage current suppression in spatially controlled Si-doped ZrO₂ for capacitors using Atomic Layer Deposition // *Thin Solid Films.* 2018. V. 657. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.04.033>
- [132] *Lau W. S.* Surface smoothing and roughening effects of high-k dielectric materials deposited by Atomic Layer Deposition and their significance for MIM capacitors used in DRAM technology // 2019 China Semicond. Technol. Int. Conf. (CSTIC). 2019. P. 1–3. <https://doi.org/10.1109/CSTIC.2019.8755629>
- [133] *Lau W. S.* Surface smoothing and roughening effects of high-k dielectric materials deposited by Atomic Layer Deposition and their significance for MIM capacitors used in DRAM technology. Part II // 2020 China Semicond. Technol. Int. Conf. (CSTIC). 2020. P. 1–3. <https://doi.org/10.1109/CSTIC49141.2020.9282429>
- [134] *Jeon W.* Recent advances in the understanding of high-k dielectric materials deposited by Atomic Layer Deposition for dynamic random-access memory capacitor applications // *J. Mater. Res.* 2020. V. 35. N 7. P. 775–794. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.335>
- [135] *Галперин В. А., Громов Д. Г., Кицюк Е. П., Маркеев А. М., Лебедев Е. А., Черникова А. Г., Дубков С. В.* Суперконденсатор на основе УНТ с использованием псевдоемкости тонких слоев оксидов металлов // *Нано- и микросистемная техника.* 2014. № 6 (167). С. 33–36.
- [136] Пат. RU 2521083 C2 (опубл. 2014). Наноструктурный электрод для псевдоемкостного накопления энергии.
- [137] Пат. RU 2528010 C2 (опубл. 2014). Твердотельный суперконденсатор на основе многокомпонентных оксидов.
- [138] Пат. RU 2572816 C2 (опубл. 2016). Многослойный нанокompозит для двухобкладочных конденсаторов и способ его изготовления.
- [139] *Zhong Y., Xia X., Zhan J., Wang Y., Wang X., Tu J.* Monolayer titanium carbide hollow sphere arrays formed via an Atomic Layer Deposition assisted method and their excellent high-temperature supercapacitor performance // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. N 48. P. 18717–18722. <https://doi.org/10.1039/C6TA08179G>
- [140] *Du K., Lu P., Liu G., Chen X., Wang K.* Atomic Layer Deposition of TiN layer on TiO₂ nanotubes for enhanced supercapacitor performance // 2017 19th Int. Conf. on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS). 2017. P. 710–713. <https://doi.org/10.1109/TRANSDUCERS.2017.7994147>
- [141] *Majumdar D., Mandal M., Bhattacharya S. K.* V₂O₅ and its carbon-based nanocomposites for supercapacitor applications // *ChemElectroChem.* 2019. V. 6. N 6. P. 1623–1648. <https://doi.org/10.1002/celec.201801761>
- [142] *Абдулагатов А. И., Ашурбекова Кр. Н., Ашурбекова Ка. Н., Амашаев Р. Р., Рабаданов М. Х., Абдулагатов И. М.* Молекулярно-слоевое осаждение и термические превращения титан(алюминий)-ванадиевых органо-оксидных пленок // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 3. С. 305–318 [*Abdulagatov A. I., Ashurbekova K. N., Ashurbekova K. N., Amashaev R. R., Rabadanov M. K., Abdulagatov*

- I. M.* Molecular Layer Deposition and thermal transformations of titanium (aluminum)-vanadium hybrid organic-inorganic films // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 3. P. 347–359. <https://doi.org/10.1134/S1070427218030011>].
- [143] *Ashurbekova K., Ashurbekova K., Saric I., Gobbi M., Modin E., Chuvilin A., Petravic M., Abdulagatov I., Knez M.* Ultrathin hybrid SiAlCOH dielectric films through ring-opening Molecular Layer Deposition of cyclic tetrasiloxane // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. N 3. P. 1022–1030. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04408>
- [144] *Ashurbekova K., Ashurbekova K., Saric I., Modin E., Petravic M., Abdulagatov I., Abdulagatov A., Knez M.* Radical-triggered cross-linking for molecular layer deposition of SiAlCOH hybrid thin films // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. N 17. P. 2160–2163. <https://doi.org/10.1039/D0CC07858A>
- [145] *Oh I. K., Kim M. K., Lee J. S., Lee C. W., Lansalot-Matras C., Noh W., Park J., Noori A., Thompson D., Chu S., Maeng W. J.* The effect of La₂O₃-incorporation in HfO₂ dielectrics on Ge substrate by Atomic Layer Deposition // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 287. P. 349–354. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.153>
- [146] *Kozodaev M. G., Chernikova A. G., Korostylev E. V., Park M. H., Schroeder U., Hwang C. S., Markeev A. M.* Ferroelectric properties of lightly doped La:HfO₂ thin films grown by plasma-assisted Atomic Layer Deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. N 13. ID 132903. <https://doi.org/10.1063/1.4999291>
- [147] *Adelmann C., Tielens H., Dewulf D., Hardy A., Pierreux D., Swerts J., Rosseel E., Shi X., Van Bael M. K., Kittl J. A., Van Elshocht S.* Atomic Layer Deposition of Gd-doped HfO₂ thin films // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. N 4. P. G105–G110. <https://doi.org/10.1149/1.3301663>
- [148] *Østreg E., Sønsteby H. H., Sajavaara T., Nilsen O., Fjellvåg H.* Atomic Layer Deposition of ferroelectric LiNbO₃ // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. N 27. P. 4283–4290. <https://doi.org/10.1039/C3TC30271G>
- [149] *Onaya T., Nabatame T., Sawamoto N., Ohi A., Ikeda N., Nagata T., Ogura A.* Ferroelectricity of Hf_xZr_{1-x}O₂ thin films fabricated by 300°C low temperature process with Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition // *Microelectron. Eng.* 2019. V. 215. ID 111013. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2019.111013>
- [150] *Chang S., Selvaraj S. K., Choi Y. Y., Hong S., Nakhmanson S. M., Takoudis C. G.* Atomic Layer Deposition of environmentally benign SnTiO_x as a potential ferroelectric material // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2016. V. 34. N 1. ID 01A119. <https://doi.org/10.1116/1.4935650>
- [151] *Chernikova A. G., Kuzmichev D. S., Negrov D. V., Kozodaev M. G., Polyakov S. N., Markeev A. M.* Ferroelectric properties of full Plasma-Enhanced ALD TiN/La:HfO₂/TiN stacks // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. N 24. ID 242905. <https://doi.org/10.1063/1.4953787>
- [152] *Kozodaev M. G., Lebedinskii Yu. Yu., Chernikova A. G., Polyakov S. N., Markeev A. M.* Low temperature Plasma-Enhanced ALD TiN ultrathin films for Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂-based ferroelectric MIM structures // *Phys. Status Solidi A.* 2017. V. 214. N 6. ID 1700056. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700056>
- [153] *Chen Y., Wang L., Liu L., Tang L., Yuan X., Chen H., Zhou K., Zhang D.* Thickness-dependent ferroelectric properties of HfO₂/ZrO₂ nanolaminates using Atomic Layer Deposition // *J. Mater. Sci.* 2021. V. 56. N 10. P. 6064–6072. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05680-6>
- [154] *Kil D. S., Song H. S., Lee K. J., Hong K., Kim J. H., Park K. S., Yeom S. J., Roh J. S., Kwak N. J., Sohn H. C., Kim J. W.* Development of new TiN/ZrO₂/Al₂O₃/ZrO₂/TiN capacitors extendable to 45 nm generation DRAMs replacing HfO₂ based dielectrics // 2006 Symp. on VLSI Technol. Digest of Technical Papers. 2006. P. 38–39. <https://doi.org/10.1109/VLSIT.2006.1705205>
- [155] Пат. RU 2524415 C1 (опубл. 2014). Мемристор на основе смешанного оксида металла.
- [156] *Matveyev Y., Egorov K., Markeev A., Zenkevich A.* Resistive switching and synaptic properties of fully Atomic Layer Deposition grown TiN/HfO₂/TiN devices // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. N 4. ID 044901. <https://doi.org/10.1063/1.4905792>
- [157] *Egorov K. V., Kirtaev R. V., Lebedinskii Yu. Yu., Markeev A. M., Matveyev Y. A., Orlov O. M., Zablotskiy A. V., Zenkevich A. V.* Complementary and bipolar regimes of resistive switching in TiN/HfO₂/TiN stacks grown by Atomic-Layer Deposition // *Phys. Status Solidi A.* 2015. V. 212. N 4. P. 809–816. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431674>
- [158] *Jain B., Huang C. S., Misra D., Tapily K., Clark R. D., Consiglio S., Wajda C. S., Leusink G. J.* Multilevel resistive switching in Hf-based RRAM // *ECS Trans.* 2019. V. 89. N 3. P. 39–44. <https://doi.org/10.1149/08903.0039ecst>
- [159] *Hämäläinen J., Ritala M., Leskelä M.* Atomic Layer Deposition of noble metals and their oxides // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. N 1. P. 786–801. <https://doi.org/10.1021/cm402221y>
- [160] *Васильев В. Ю.* Сверхтонкие пленки металлов платиновой группы для применения в нано- и микротехнологиях // *Нано- и микросистемная техника.* 2016. Т. 18. № 7. С. 454–460 [*Vasilyev V. Yu.* Ultra-thin metal films of the platinum group for application in nanoand micro-technologies // *Nanoand Microsystems Technology.* 2016. V. 18. N 7. P. 461–464].
- [161] *Knisley T. J., Ariyasena T. C., Sajavaara T., Saly M. J., Winter C. H.* Low temperature growth of

- high purity, low resistivity copper films by Atomic Layer Deposition // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. N 20. P. 4417–4419. <https://doi.org/10.1021/cm202475e>
- [162] *Tripathi T. S., Karppinen M.* Efficient process for direct Atomic Layer Deposition of metallic Cu thin films based on an organic reductant // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. N 3. P. 1230–1235. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04597>
- [163] *Klesko J. P., Kerrigan M. M., Winter C. H.* Low temperature thermal Atomic Layer Deposition of cobalt metal films // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 3. P. 700–703. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03504>
- [164] *Yuan G., Shimizu H., Momose T., Shimogaki Y.* Kinetic study on hot-wire-assisted Atomic Layer Deposition of nickel thin films // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2014. V. 32. N 1. ID 01A104. <https://doi.org/10.1116/1.4829361>
- [165] *Blanquet E., Mantoux A., Pons M., Vahlas C.* Chemical Vapour Deposition and Atomic Layer Deposition of amorphous and nanocrystalline metallic coatings: Towards deposition of multimetallic films // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 504. Supl. 1. P. S422–S424. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.205>
- [166] *Knoops H. C., Braeken E. M., de Peuter K., Potts S. E., Haukka S., Pore V., Kessels W. M. M.* Atomic Layer Deposition of silicon nitride from bis(tert-butylamino)silane and N₂ plasma // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. N 35. P. 19857–19862. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06833>
- [167] *Meng X., Byun Y. C., Kim H. S., Lee J. S., Lucero A. T., Cheng L., Kim J.* Atomic Layer Deposition of silicon nitride thin films: A review of recent progress, challenges, and outlooks // *Materials.* 2016. V. 9. N 12. ID 1007. <https://doi.org/10.3390/ma9121007>
- [168] *Васильев В. Ю.* Атомно-слоевое осаждение тонких слоев нитрида кремния для микро- и наноэлектроники // *Электрон. техника. Сер. 3. Микроэлектроника.* 2020. № 1 (177). С. 31–41. <https://doi.org/10.7868/S2410993220010042>
- [169] *Yun H. J., Kim H., Choi B. J.* Growth of aluminum nitride thin films by Atomic Layer Deposition and their applications: A review // *Korean J. Mater. Res.* 2019. V. 29. N 9. P. 567–577. <https://doi.org/10.3740/MRSK.2019.29.9.567>
- [170] *Nahar M., Rocklein N., Andreas M., Funston G., Goodner D.* Stress modulation of titanium nitride thin films deposited using Atomic Layer Deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2017. V. 35. N 1. ID 01B144. <https://doi.org/10.1116/1.4972859>
- [171] *Krylov I., Zoubenko E., Weinfeld K., Kauffmann Y., Xu X., Ritter D., Eizenberg M.* Obtaining low resistivity (~100 μΩ cm) TiN films by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition using a metalorganic precursor // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2018. V. 36. N 5. ID 051505. <https://doi.org/10.1116/1.5035422>
- [172] *Yeon C., Jung J., Byun H., Tan K. C., Song T., Kim S., Kim J. H., Lee S. J., Park Y. S.* Tertiary alkyl halides as growth activator and inhibitor for novel Atomic Layer Deposition of low resistive titanium nitride // *AIP Adv.* 2021. V. 11. N 1. ID 015218. <https://doi.org/10.1063/5.0031127>
- [173] *Kozen A. C., Sowa M. J., Ju L., Strandwitz N. C., Zeng G., Babuska T. F., Hsain Z., Krick B. A.* Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of vanadium nitride // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2019. V. 37. N 6. ID 061505. <https://doi.org/10.1116/1.5109671>
- [174] *Sowa M. J., Ju L., Kozen A. C., Strandwitz N. C., Zeng G., Babuska T. F., Hsain Z., Krick B. A.* Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of titanium vanadium nitride // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2018. V. 36. N 6. ID 06A103. <https://doi.org/10.1116/1.5037463>
- [175] *Kukli K., Kemell M., Castán H., Dueñas S., Seemen H., Rahn M., Link J., Stern R., Ritala M., Leskelä M.* Atomic Layer Deposition and properties of HfO₂–Al₂O₃ nanolaminates // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2018. V. 7. N 9. P. P501–P508. <https://doi.org/10.1149/2.0261809jss>
- [176] *Jõgiaas T., Kull M., Seemen H., Ritslaid P., Kukli K., Tamm A.* Optical and mechanical properties of nanolaminates of zirconium and hafnium oxides grown by Atomic Layer Deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2020. V. 38. N 2. ID 022406. <https://doi.org/10.1116/1.5131563>
- [177] *Ihanus J., Ritala M., Leskelä M., Soininen E., Park W., Kaloyeros A. E., Harris W., Barth K. W., Topol A. W., Sajavaara T., Keinonen J.* Blue-and green-emitting SrS:Cu electroluminescent devices deposited by the Atomic Layer Deposition technique // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. N 6. P. 3862–3868. <https://doi.org/10.1063/1.1603349>
- [178] *Anila E. I., Jayaraj M. K.* Low temperature deposition of SrS:Cu, F ACTFEL device by electron beam evaporation // *J. Lumin.* 2010. V. 130. N 11. P. 2180–2183. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.06.016>
- [179] *Mishra S., Kshatri D. S., Khare A., Tiwari S., Dwivedi P. K.* Fabrication, characterization and electroluminescence studies of SrS:Ce³⁺ ACTFEL device // *Mater. Lett.* 2017. V. 198. P. 101–105. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.013>
- [180] *Kuhs J., Hens Z., Detavernier C.* Plasma enhanced Atomic Layer Deposition of gallium sulfide thin films // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2019. V. 37. N 2. ID 020915. <https://doi.org/10.1116/1.5079553>
- [181] *Rosa J., Heikkilä M. J., Sirkiä M., Merdes S.* Red Y₂O₃:Eu-based electroluminescent device prepared by Atomic Layer Deposition for transparent display

- applications // *Materials*. 2021. V. 14. N 6. ID 1505. <https://doi.org/10.3390/ma14061505>
- [182] Leskelä M., Mattinen M., Ritala M. Atomic Layer Deposition of optoelectronic materials // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2019. V. 37. N 3. ID 030801. <https://doi.org/10.1116/1.5083692>
- [183] Mitsuhashi E., Yano Y., Susukida M., Hirabayashi J., Tuenge R., Dickey E. Inorganic TDEL display using SrS:Cu blue-emitting phosphor // *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* 2004. V. 35. N 1. P. 1151–1153. <https://doi.org/10.1889/1.1833130>
- [184] Bakke J. R., Jung H. J., Tanskanen J. T., Sinclair R., Bent S. F. Atomic layer deposition of CdS films // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. N 16. P. 4669–4678. <https://doi.org/10.1021/cm100874f>
- [185] Smet P. F., Moreels I., Hens Z., Poelman D. Luminescence in sulfides: A rich history and a bright future // *Materials*. 2010. V. 3. N 4. P. 2834–2883. <https://doi.org/10.3390/ma3042834>
- [186] Miikkulainen V., Leskelä M., Ritala M., Puurunen R. L. Crystallinity of inorganic films grown by Atomic Layer Deposition: Overview and general trends // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. N 2. ID 021301. <https://doi.org/10.1063/1.4757907>
- [187] Jing Y., Merckx M. J. M., Cai J., Cao K., Kessels W. M. M., Mackus A. J. M., Chen R. Nanoscale encapsulation of perovskite nanocrystal luminescent films via Plasma-Enhanced SiO₂ Atomic Layer Deposition // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. N 47. P. 53519–53527. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16082>
- [188] Cheng C. Y., Mao M. H. Photo-stability and time-resolved photoluminescence study of colloidal CdSe/ZnS quantum dots passivated in Al₂O₃ using Atomic Layer Deposition // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. N 8. ID 083103. <https://doi.org/10.1063/1.4961425>
- [189] Van Ommen J. R., Goulas A. Atomic Layer Deposition on particulate materials // *Mater. Today Chem.* 2019. V. 14. ID 100183. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.08.002>
- [190] Yu K., Lin X., Lu G., Wen Z., Yuan C., Chen J. Optimized CdS quantum dot-sensitized solar cell performance through Atomic Layer Deposition of ultrathin TiO₂ coating // *RSC Adv.* 2012. V. 2. N 20. P. 7843–7848. <https://doi.org/10.1039/C2RA20979A>
- [191] Соснов Е. А., Булгакова К. И., Пивнева С. П. Активационный метод создания низковольтных катодлюминофоров // *Исследования, синтез и технология люминофоров: Сб. науч. тр. ОАО «Люминофор». Вып. 42. Ставрополь: ОАО «Люминофор», 1997. С. 39–44.*
- [192] Weimer A. W. Particle Atomic Layer Deposition // *J. Nanopart. Res.* 2019. V. 21. N 1. ID 9. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4442-9>
- [193] Benick J., Hoex B., Van De Sanden M. C. M., Kessels W. M. M., Schultz O., Glunz S. W. High efficiency *n*-type Si solar cells on Al₂O₃-passivated boron emitters // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. N 25. ID 253504. <https://doi.org/10.1063/1.2945287>
- [194] Nanu M., Schoonman J., Goossens A. Solar-energy conversion in TiO₂/CuInS₂ nanocomposites // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. N 1. P. 95–100. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400150>
- [195] Schmidt J., Werner F., Veith B., Zielke D., Bock R., Tiba M. V., Poodt P., Roozeboom F., Li A., Cuevas A., Brendel R. Industrially relevant Al₂O₃ deposition techniques for the surface passivation of Si solar cells // *Proceedings 25th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. (EU PVSEC / WCPEC-5)*. Valencia, Spain, 2010. P. 1130–1133. <https://doi.org/10.4229/25theupvsec2010-2ao.1.6>
- [196] Battaglia C., De Nicolas S. M., De Wolf S., Yin X., Zheng M., Ballif C., Javey A. Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective MoO_x contact // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. N 11. ID 113902. <https://doi.org/10.1063/1.4868880>
- [197] Macco B., Vos M. F. J., Thissen N. F. W., Bol A. A., Kessels W. M. M. Low-temperature Atomic Layer Deposition of MoO_x for silicon heterojunction solar cells // *Phys. Status Solidi RRL*. 2015. V. 9. N 7. P. 393–396. <https://doi.org/10.1002/pssr.201510117>
- [198] Gerling L. G., Mahato S., Morales-Vilches A., Masmitja G., Ortega P., Voz C., Alcubilla R., Puigdollers J. Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2016. V. 145. N 2. P. 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.08.028>
- [199] Islam R., Saraswat K. C. Metal/insulator/semiconductor carrier selective contacts for photovoltaic cells // *IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conf. (PVSC): Proceedings*. Denver, CO, USA, 2014. P. 285–289. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2014.6924915>
- [200] Islam R., Ramesh P., Nam J. H., Saraswat K. C. Nickel oxide carrier selective contacts for silicon solar cells // *IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC): Proceedings*. New Orleans, LA, USA, 2015. 4 p. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7355921>
- [201] Avasthi S., McClain W. E., Man G., Kahn A., Schwartz J., Sturm J. C. Hole-blocking titanium-oxide/silicon heterojunction and its application to photovoltaics // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. N 20. ID 203901. <https://doi.org/10.1063/1.4803446>
- [202] Lin Z., Jiang C., Zhu C., Zhang J. Development of inverted organic solar cells with TiO₂ interface layer by using low-temperature Atomic Layer Deposition // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. N 3. P. 713–718. <https://doi.org/10.1021/am302252p>
- [203] Banga D., Jarayaju N., Sheridan L., Kim Y.-G., Perdue B., Zhang X., Zhang Q., Stickney J.

- Electrodeposition of CuInSe₂ (CIS) via Electrochemical Atomic Layer Deposition (E-ALD) // *Langmuir*. 2012. V. 28. N 5. P. 3024–3031.
<https://doi.org/10.1021/la203574y>
- [204] Sutherland B. R., Hoogland S., Adachi M. M., Kanjanaboos P., Wong C. T. O., McDowell J. J., Xu J., Voznyy O., Ning Z., Houtepen A. J., Sargent E. H. Perovskite thin films via Atomic Layer Deposition // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. N 1. P. 53–58.
<https://doi.org/10.1002/adma.201403965>
- [205] Luka G., Krajewski T. A., Witkowski B. S., Wisz G., Virt I. S., Guziewicz E., Godlewski M. Aluminum-doped zinc oxide films grown by Atomic Layer Deposition for transparent electrode applications // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2011. V. 22. N 12. P. 1810–1815.
<https://doi.org/10.1007/s10854-011-0367-0>
- [206] Pollock E. B., Lad R. J. Influence of dosing sequence and film thickness on structure and resistivity of Al-ZnO films grown by Atomic Layer Deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2014. V. 32. N 4. ID 041516.
<https://doi.org/10.1116/1.4885063>
- [207] Van Delft J. A., Garcia-Alonso D., Kessels W. M. M. Atomic Layer Deposition for photovoltaics: Applications and prospects for solar cell manufacturing // *Semicond. Sci. Technol.* 2012. V. 27. N 7. ID 074002.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/7/074002>
- [208] Лучинин В. Гибкая электроника // *Наноиндустрия*. 2013. № 8 (46). С. 26–32.
- [209] Di Giacomo F., Zardetto V., D'Epifanio A., Pescetelli S., Matteocci F., Razza S., Di Carlo A., Licoccia S., Kessels W. M. M., Creatore M., Brown T. M. Flexible perovskite photovoltaic modules and solar cells based on Atomic Layer Deposited compact layers and UV-irradiated TiO₂ scaffolds on plastic substrates // *Adv. Energy Mater.* 2015. V. 5. N 8. ID 1401808.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201401808>
- [210] King D. M., Liang X., Burton B. B., Akhtar M. K., Weimer A. W. Passivation of pigment-grade TiO₂ particles by nanothick Atomic Layer Deposited SiO₂ films // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. N 25. ID 255604.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/25/255604>
- [211] Liang X., Weimer A. W. Photoactivity passivation of TiO₂ nanoparticles using Molecular Layer Deposited (MLD) polymer films // *J. Nanopart. Res.* 2010. V. 12. N 1. P. 135–142.
<https://doi.org/10.1007/s11051-009-9587-0>
- [212] King D. M., Liang X., Weimer A. W. Functionalization of fine particles using Atomic and Molecular Layer Deposition // *Powder Technol.* 2012. V. 221. P. 13–25.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.020>
- [213] Jang E., Sridharan K., Park Y. M., Park T. J. Eliminated phototoxicity of TiO₂ particles by an Atomic-Layer-Deposited Al₂O₃ coating layer for UV-protection applications // *Chemistry — A Eur. J.* 2016. V. 22. N 34. P. 12022–12026.
<https://doi.org/10.1002/chem.201600815>
- [214] Azizpour H., Talebi M., Tichelaar F. D., Sotudeh-Gharebagh R., Guo J., Van Ommen J. R., Mostoufi N. Effective coating of titania nanoparticles with alumina via Atomic Layer Deposition // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 426. P. 480–496.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.168>
- [215] Dwivedi V., Hasegawa M., Adomaitis R., Salami H., Uy A. Modification of radiator pigments by Atomic Layer Deposition (ALD) // 48th Int. Conf. on Environmental Systems. July 8–12, 2018. Albuquerque, New Mexico. ICES-2018-16. URL: <http://hdl.handle.net/2346/74034>
- [216] Guo J., Benz D., Nguyen T.-T. D., Nguyen P.-H., Le T.-L. T., Nguyen H.-H., La Zara D., Liang B., Hintzen H. T., van Ommen J. R., Bui H. V. Tuning the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by ultrathin SiO₂ films grown by low-temperature atmospheric pressure Atomic Layer Deposition // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 530. ID 147244.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147244>
- [217] Ninness B. J., Bousfield D. W., Tripp C. P. Formation of a thin TiO₂ layer on the surfaces of silica and kaolin pigments through Atomic Layer Deposition // *Colloids Surf. A*. 2003. V. 214. N 1–3. P. 195–204.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00390-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00390-4)
- [218] King D. M., Liang X., Carney C. S., Hakim L. F., Li P., Weimer A. W. Atomic Layer Deposition of UV-absorbing ZnO films on SiO₂ and TiO₂ nanoparticles using a fluidized bed reactor // *Adv. Func. Mater.* 2008. V. 18. N 4. P. 607–615.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200700705>
- [219] Scheffe J. R., Francés A., King D. M., Liang X., Branch B. A., Cavanagh A. S., George S. M., Weimer A. W. Atomic Layer Deposition of iron (III) oxide on zirconia nanoparticles in a fluidized bed reactor using ferrocene and oxygen // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. N 6. P. 1874–1879.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.086>
- [220] Малыгин А. А. Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // *ЖПХ*. 1996. Т. 69. № 10. С. 1585–1593 [Malygin A. A. Molecular Layering technology and some of its applications // *Russ. J. Appl. Chem.* 1996. V. 69. N 10. P. 1419–1426].
- [221] Малыгин А. А., Малков А. А., Соснов Е. А. Структурно-размерные эффекты и их применение в системах «ядро-нанооболочка», синтезированных методом молекулярного наслаивания // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 11. С. 1939–1962 [Malygin A. A., Malkov A. A., Sosnov E. A. Structural-dimensional effects and their application in the «core-nanoshell» systems synthesized by the molecular

- layering // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. N 11. P. 1939–1962.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1971-9>].
- [222] Choi S.-W., Park J. Y., Lee C., Lee J. G., Kim S. S. Synthesis of highly crystalline hollow TiO₂ fibers using Atomic Layer Deposition on polymer templates // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. N 7. P. 1974–1977.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04600.x>
- [223] Li F., Yao X., Wang Z., Xing W., Jin W., Huang J., Wang Y. Highly porous metal oxide networks of interconnected nanotubes by Atomic Layer Deposition // *Nano Lett.* 2012. V. 12. N 9. P. 5033–5038. <https://doi.org/10.1021/nl3028312>
- [224] Kim W. S., Lee B. S., Kim D. H., Kim H. C., Yu W. R., Hong S. H. SnO₂ nanotubes fabricated using electrospinning and Atomic Layer Deposition and their gas sensing performance // *Nanotechnology.* 2010. V. 21. N 24. ID 245605.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/24/245605>
- [225] Guo L., Zhong Z., Wang Y. Atomic Layer Deposition on block copolymer membranes with gyroidal nanopores toward periodically nanostructured vapor sensors: Nanotubes versus nanorods // *Adv. Mater. Interfaces.* 2016. V. 3. N 16. ID 1600017.
<https://doi.org/10.1002/admi.201600017>
- [226] King J. S., Neff C. W., Blomquist S., Forsythe E., Morton D., Summers C. J. ZnS-based photonic crystal phosphors fabricated using Atomic Layer Deposition // *Phys. Status Solidi B.* 2004. V. 241. N 3. P. 763–766.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200304287>
- [227] King J. S., Heineman D., Graugnard E., Summers C. J. Atomic Layer Deposition in porous structures: 3D photonic crystals // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 244. N 1–4. P. 511–516.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.110>
- [228] Scharer M., Wu X., Yamilov A., Cao H., Chang R. P. Fabrication of inverted opal ZnO photonic crystals by Atomic Layer Deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. N 15. ID 151113.
<https://doi.org/10.1063/1.1900957>
- [229] King J. S., Graugnard E., Summers C. J. Photoluminescence modification by high-order photonic bands in TiO₂/ZnS:Mn multilayer inverse opals // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. N 8. ID 081109. <https://doi.org/10.1063/1.2177351>
- [230] Sechrist Z. A., Schwartz B. T., Lee J. H., McCormick J. A., Piestun R., Park W., George S. M. Modification of opal photonic crystals using Al₂O₃ Atomic Layer Deposition // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. N 15. P. 3562–3570.
<https://doi.org/10.1021/cm060263d>
- [231] Cha H., Lee J., Jordan L. R., Lee S. H., Oh S. H., Kim H. J., Park J., Hong S., Jeon H. Surface passivation of a photonic crystal band-edge laser by Atomic Layer Deposition of SiO₂ and its application for biosensing // *Nanoscale.* 2015. V. 7. N 8. P. 3565–3571. <https://doi.org/10.1039/C4NR07552H>
- [232] Furlan K. P., Pasquarelli R. M., Krekeler T., Ritter M., Zierold R., Nielsch K., Schneider G. A., Janssen R. Highly porous α -Al₂O₃ ceramics obtained by sintering Atomic Layer Deposited inverse opals // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. N 14. P. 11260–11264.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.176>
- [233] Bakos L. P., Karajz D., Katona A., Hernadi K., Parditka B., Erdélyi Z., Lukács I., Hórvölgyi Z., Szitási G., Szilágyi I. M. Carbon nanosphere templates for the preparation of inverse opal titania photonic crystals by Atomic Layer Deposition // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 504. ID 144443.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144443>
- [234] Lee W., Dasgupta N. P., Jung H. J., Lee J. R., Sinclair R., Prinz F. B. Scanning tunneling spectroscopy of lead sulfide quantum wells fabricated by Atomic Layer Deposition // *Nanotechnology.* 2010. V. 21. N 48. ID 485402.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/48/485402>
- [235] Chen P., Mitsui T., Farmer D. B., Golovchenko J., Gordon R. G., Branton D. Atomic Layer Deposition to fine-tune the surface properties and diameters of fabricated nanopores // *Nano Lett.* 2004. V. 4. N 7. P. 1333–1337. <https://doi.org/10.1021/nl0494001>
- [236] Кузема А. В., Малыгин А. А., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Басов Н. Л., Терещенко Г. Ф. Структурные, химические и динамические характеристики керамических мембран, модифицированных самоорганизующимися супрамолекулярными кремнийоксидными системами // *ЖПХ* 2009. Т. 82. № 3. С. 386–394 [Kuzema A. V., Malygin A. A., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Basov N. L., Tereshchenko G. F. Structural, chemical, and dynamic characteristics of ceramic membranes modified with self-organized supramolecular silicon oxide systems // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. N 3. P. 378–386.
<https://doi.org/10.1134/S1070427209030070>].
- [237] Малыгин А. А., Малков А. А., Михайловский С. В., Басов Н. Л., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Терещенко Г. Ф. Оптимизация свойств неорганических каталитических мембран с использованием нанотехнологии молекулярного наслаивания // *Рос. нанотехнологии.* 2010. Т. 5. № 3–4. С. 5–10 [Malygin A. A., Malkov A. A., Mikhailovskii S. V., Basov N. L., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Tereshchenko G. F. Optimization of properties of inorganic catalytic membranes using molecular layering nanotechnology // *Nanotechnol. Russ.* 2010. V. 5. N 3–4. P. 153–159.
<https://doi.org/10.1134/S1995078010030018>].
- [238] Detavernier C., Dendooven J., Sree S. P., Ludwig K. F., Martens J. A. Tailoring nanoporous

- materials by Atomic Layer Deposition // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. N 11. P. 5242–5253.
<https://doi.org/10.1039/C1CS15091J>
- [239] Wang Q., Wang X., Wang Z., Huang J., Wang Y. PVDF membranes with simultaneously enhanced permeability and selectivity by breaking the tradeoff effect via Atomic Layer Deposition of TiO₂ // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 442. P. 57–64.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.026>
- [240] Yang H. C., Waldman R. Z., Chen Z., Darling S. B. Atomic Layer Deposition for membrane interface engineering // *Nanoscale.* 2018. V. 10. N 44. P. 20505–20513.
<https://doi.org/10.1039/C8NR08114J>
- [241] Михайловский С. В., Жилиева Н. А., Облецова А. А., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Малыгин А. А., Ярославцев А. Б. Влияние состава поверхностных оксидных структур (Mo, Nb, V, Ti)/ γ -Al₂O₃ на окислительное дегидрирование этана в этилен // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 1. С. 37–43 [Mikhailovskii S. V., Zhilyaeva N. A., Obletsova A. A., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Malygin A. A., Yaroslavtsev A. B. Effect of the composition of (Mo, Nb, V, Ti)/ γ -Al₂O₃ surface oxide structures on the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 1. P. 34–39.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216010055>].
- [242] Жилиева Н. А., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Басов Н. Л., Михайловский С. В., Малыгин А. А., Ярославцев А. Б. Окислительное дегидрирование этана на оксидных материалах в импульсном микрокаталитическом и мембранном реакторах // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 11. С. 1202–1209 [Zhilyaeva N. A., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Basov N. L., Mikhailovskii S. V., Malygin A. A., Yaroslavtsev A. B. Oxidative dehydrogenation of ethane on oxide materials in a pulsed microcatalytic and a membrane reactor // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. N 11. P. 1136–1143.
<https://doi.org/10.1134/S002016851811016X>].
- [243] Narayan R. J., Adiga S. P., Pellin M. J., Curtiss L. A., Hryn A. J., Stafslin S., Chisholm B., Shih C. C., Shih C. M., Lin S. J., Su Y. Y. Atomic Layer Deposition-based functionalization of materials for medical and environmental health applications // *Philos. Trans. R. Soc. A.* 2010. V. 368. N 1917. P. 2033–2064. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0011>
- [244] Rosental A., Tarre A., Gerst A., Sundqvist J., Hårsta A., Aidla A., Aarik J., Sammelselg V., Uustare T. Gas sensing properties of epitaxial SnO₂ thin films prepared by Atomic Layer Deposition // *Sens. Actuators B.* 2003. V. 93. N 1–3. P. 552–555.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00236-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00236-3)
- [245] Rosental A., Tarre A., Gerst A., Kasikov A., Lu J., Ottosson M., Uustare T. Epitaxial single and double nanolayers of SnO₂ and TiO₂ for resistive gas sensors // *IEEE Sens. J.* 2013. V. 13. N 5. P. 1648–1655.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2013.2238227>
- [246] Marichy C., Pinna N. Atomic Layer Deposition to materials for gas sensing applications // *Adv. Mater. Interfaces.* 2016. V. 3. N 21. ID 1600335.
<https://doi.org/10.1002/admi.201600335>
- [247] Ng S., Prášek J., Zazpe R., Pytlíček Z., Spotz Z., Pereira J. R., Michalička J., Přikryl J., Krbal M., Sopha H., Hubálek J., Macák J. M. Atomic Layer Deposition of SnO₂-coated anodic one-dimensional TiO₂ nanotube layers for low concentration NO₂ sensing // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. N 29. P. 33386–33396.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c07791>
- [248] Lou C., Yang C., Zheng W., Liu X., Zhang J. Atomic Layer Deposition of ZnO on SnO₂ nanospheres for enhanced formaldehyde detection // *Sens. Actuators B.* 2021. V. 329. ID 129218.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129218>
- [249] Listewnik P., Hirsch M., Struk P., Weber M., Bechelany M., Jędrzejewska-Szczerska M. Preparation and characterization of microsphere ZnO ALD coating dedicated for the fiber-optic refractive index sensor // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. N 2. ID 306. <https://doi.org/10.3390/nano9020306>
- [250] Listewnik P. Temperature fiber-optic sensor with ZnO ALD coating // *Eng. Proc.* 2020. V. 2. N 1. P. 99–104.
<https://doi.org/10.3390/engproc2020002099>
- [251] Kaushik P., Eliáš M., Michalička J., Hegemann D., Pytlíček Z., Nečas D., Zajíčková L. Atomic Layer Deposition of titanium dioxide on multi-walled carbon nanotubes for ammonia gas sensing // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 370. P. 235–243.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.031>
- [252] Tarre A., Möldre K., Niilisk A., Mändar H., Aarik J., Rosental A. Atomic Layer Deposition of epitaxial TiO₂ II on c-sapphire // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2013. V. 31. N 1. ID 01A118.
<https://doi.org/10.1116/1.4764892>
- [253] Mokrushin A. S., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Akkuleva K. T., Antipov V. V., Zaharova N. V., Malygin A. A., Bukunov K. A., Sevastyanov V. G., Kuznetsov N. T. Oxygen detection using nanostructured TiO₂ thin films obtained by the molecular layering method // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 463. P. 197–202.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>
- [254] Арсентьев М. Ю., Калинина М. В., Тихонов П. А., Морозова Л. В., Егорова Т. Л., Шилова О. А. Формирование и исследование сенсорных тонких слоев на основе оксидов циркония, редкоземельных элементов (Ce, Y, Tb) и получение МОП структур на их основе // *Физика и химия стекла.* 2014. Т. 40. № 6. С. 820–826 [Arsent'ev M. Y., Kalinina M. V., Tikhonov P. A., Morozova L. V., Egorova T. L., Shilova O. A. The formation and

- study of sensor thin layers based on zirconium and rare earth metal (Ce, Y, and Tb) oxides and the preparation of metal-oxide-semiconductor structures based on them // *Glass Phys. Chem.* 2014. V. 40. N 6. P. 629–634.
<https://doi.org/10.1134/S1087659614060029>].
- [255] *Chen Y., Yuchi Q., Li T., Yang G., Miao J., Huang C., Liu J., Li A., Qin Y., Zhang L.* Precise engineering of ultra-thin Fe₂O₃ decorated Pt-based nanozymes via atomic layer deposition to switch off undesired activity for enhanced sensing performance // *Sens. Actuators B.* 2020. V. 305. ID 127436.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127436>
- [256] *Tarre A., Aarik J., Mändar H., Niilisk A., Pärna R., Rammula R., Uustare T., Rosental A., Sammelselg V.* Atomic Layer Deposition of Cr₂O₃ thin films: Effect of crystallization on growth and properties // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. N 16. P. 5149–5156.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.02.016>
- [257] *Ran G., Xia Y., Liang L., Fu C.* Enhanced response of sensor on serotonin using nickel-reduced graphene oxide by Atomic Layer Deposition // *Bioelectrochemistry.* 2021. V. 140. ID 107820.
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.107820>
- [258] *Du X., George S. M.* Thickness dependence of sensor response for CO gas sensing by tin oxide films grown using Atomic Layer Deposition // *Sens. Actuators B.* 2008. V. 135. N 1. P. 152–160.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.015>
- [259] *Рогов А.М., Павленко Т.С., Малыгин А.А.* Оптические кварцевые волокна с функциональными титаноксидными нанопокрывтиями // *Изв. СПбГТИ (ТУ).* 2010. № 8 (34). С. 40–43.
- [260] *Purniawan A., Pandraud G., Moh T.S. Y., Marthen A., Vakalopoulos K. A., French P. J., Sarro P. M.* Fabrication and optical measurements of a TiO₂-ALD evanescent waveguide sensor // *Sens. Actuators A.* 2012. V. 188. P. 127–132.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.05.037>
- [261] *Śmietana M., Grochowski J., Myśliwiec M., Wachnicki Ł., Godlewski M., Witkowski B. S.* Compact alcohol vapor sensor based on zinc oxide nano-coating deposited by Atomic Layer Deposition method on optical fiber end-face // *Procedia Eng.* 2012. V. 47. P. 1081–1084.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.338>
- [262] *Yebo N.A., Sree S.P., Levrau E., Detavernier C., Hens Z., Martens J.A., Baets R.* Selective and reversible ammonia gas detection with nanoporous film functionalized silicon photonic micro-ring resonator // *Opt. Express.* 2012. V. 20. N 11. P. 11855–11862.
<https://doi.org/10.1364/OE.20.011855>
- [263] *Viter R., Chaaya A.A., Iatsunskiy I., Nowaczyk G., Kovalevskis K., Ertz D., Miele P., Smyntyna V., Bechelany M.* Tuning of ZnO 1D nanostructures by Atomic Layer Deposition and electrospinning for optical gas sensor applications // *Nanotechnology.* 2015. V. 26. N 10. ID 105501.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/10/105501>
- [264] *Karatutlu A.* Atomic layer deposition of zirconium oxide thin film on an optical fiber for cladding light strippers // *Turk. J. Phys.* 2020. V. 44. N 1. P. 49–56.
<https://doi.org/10.3906/fiz-1908-6>
- [265] *Малыгин А.А., Антипов В.В., Кочеткова А.С., Буймистрюк Г.Я.* Синтез методом молекулярного наслаивания и функциональные свойства металлоксидных нанопокрывтий на поверхности кварцевых оптических волокон // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 1. С. 17–27 [*Malygin A. A., Antipov V. V., Kochetkova A. S., Buimistryuk G. Y.* Synthesis by the Molecular Layering Method and functional properties of metal-oxide nanocoatings on the surface of quartz optical fibers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 1. P. 12–22.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218010032>].
- [266] *Алесковский В.Б.* Химия надмолекулярных соединений. СПб: СПбГУ, 1996. 252 с.
- [267] *Li J., Liang X., King D. M., Jiang Y.-B., Weimer A. W.* Highly dispersed Pt nanoparticle catalyst prepared by Atomic Layer Deposition // *Appl. Catal. B.* 2010. V. 97. N 1–2. P. 220–226.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.04.003>
- [268] *Feng H., Lu J., Stair P. C., Elam J. W.* Alumina overcoating on Pd nanoparticle catalysts by Atomic Layer Deposition: Enhanced stability and reactivity // *Catal. Lett.* 2011. V. 141. N 4. P. 512–517.
<https://doi.org/10.1007/s10562-011-0548-8>
- [269] *Sun S., Zhang G., Gauquelin N., Chen N., Zhou J., Yang S., Chen W., Meng X., Geng D., Banis M. N., Li R.* Single-atom catalysis using Pt/graphene achieved through Atomic Layer Deposition // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. N 1. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1038/srep01775>
- [270] *Lu J., Elam J. W., Stair P. C.* Synthesis and stabilization of supported metal catalysts by Atomic Layer Deposition // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. N 8. P. 1806–1815.
<https://doi.org/10.1021/ar300229c>
- [271] *Mackus A. J. M., Weber M. J., Thissen N. F. W., Garcia-Alonso D., Vervuurt R. H. J., Assali S., Bol A. A., Verheijen M. A., Kessels W. M. M.* Atomic Layer Deposition of Pd and Pt nanoparticles for catalysis: On the mechanisms of nanoparticle formation // *Nanotechnology.* 2015. V. 27. N 3. ID 034001.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/3/034001>
- [272] *Singh J.A., Yang N., Liu X., Tsai C., Stone K.H., Johnson B., Koh A.L., Bent S.F.* Understanding the active sites of CO hydrogenation on Pt–Co catalysts prepared using Atomic Layer Deposition // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. N 4. P. 2184–2194.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10541>

- [273] Grillo F., Van Bui H., La Zara D., Aarnink A. A., Kovalgin A. Y., Kooyman P., Kreutzer M. T., van Ommen J. R. From single atoms to nanoparticles: Autocatalysis and metal aggregation in Atomic Layer Deposition of Pt on TiO₂ nanopowder // *Small*. 2018. V. 14. N 23. ID 1800765. <https://doi.org/10.1002/smll.201800765>
- [274] Khalily M. A., Yurderi M., Haider A., Bulut A., Patil B., Zahmakiran M., Uyar T. Atomic Layer Deposition of ruthenium nanoparticles on electrospun carbon nanofibers: A highly efficient nanocatalyst for the hydrolytic dehydrogenation of methylamine borane // *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2018. V. 10. N 31. P. 26162–26169. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04822>
- [275] Topuz F., Uyar T. Atomic Layer Deposition of palladium nanoparticles on a functional electrospun poly-cyclodextrin nanoweb as a flexible and reusable heterogeneous nanocatalyst for the reduction of nitroaromatic compounds // *Nanoscale Adv.* 2019. V. 1. N 10. P. 4082–4089. <https://doi.org/10.1039/C9NA00368A>
- [276] Pagán-Torres Y. J., Gallo J. M. R., Wang D., Pham H. N., Libera J. A., Marshall C. L., Elam J. W., Datye A. K., Dumesic J. A. Synthesis of highly ordered hydrothermally stable mesoporous niobia catalysts by Atomic Layer Deposition // *ACS Catal.* 2011. V. 1. N 10. P. 1234–1245. <https://doi.org/10.1021/cs200367t>
- [277] Peters A. W., Li Z., Farha O. K., Hupp J. T. Atomically precise growth of catalytically active cobalt sulfide on flat surfaces and within a metal-organic framework via Atomic Layer Deposition // *ACS Nano*. 2015. V. 9. N 8. P. 8484–8490. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b03429>
- [278] Kim J., Iivonen T., Hämäläinen J., Kemell M., Meinander K., Mizohata K., Beranek R., Leskelä M., Devi A. Low temperature Atomic Layer Deposition of cobalt oxide as an effective catalyst layer for photoelectrochemical water splitting devices // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. N 14. P. 5796–5805. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05346>
- [279] Chen R., Shan B., Liu X., Cao K. Catalysts via Atomic Layer Deposition // *Recent Advances in Nanoparticle Catalysis. Molecular Catalysis. V. 1* / Ed. by P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver. Springer, Cham., 2020. P. 69–105. https://doi.org/10.1007/978-3-030-45823-2_3
- [280] Grillo F., Van Bui H., Moulijn J. A., Kreutzer M. T., Van Ommen J. R. Understanding and controlling the aggregative growth of platinum nanoparticles in Atomic Layer Deposition: An avenue to size selection // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. N 5. P. 975–983. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02978>
- [281] Grillo F., Moulijn J. A., Kreutzer M. T., van Ommen J. R. Nanoparticle sintering in Atomic Layer Deposition of supported catalysts: Kinetic modeling of the size distribution // *Catal. Today*. 2018. V. 316. P. 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.020>
- [282] Малков А. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А. Температурный фактор в процессах химической сборки поверхностных элементоксидных структур // *Направленный синтез твердых веществ: Межвуз. сб. Вып. 3*. СПб: СПбУ, 1992. С. 10–29.
- [283] Puurunen R. L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum / water process // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. N 12. ID 121301. <https://doi.org/10.1063/1.1940727>
- [284] Малков А. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А. Влияние температуры на разных стадиях молекулярного наслаивания на фазообразование титаноксидного слоя на поверхности силикагеля // *ЖПХ*. 2010. Т. 83. № 9. С. 1409–1418 [Malkov A. A., Sosnov E. A., Malygin A. A. The effect exerted by temperature on the phase formation of titanium oxide layer on silica surface at different stages of molecular layering // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 9. P. 1511–1519. <https://doi.org/10.1134/S1070427210090016>].
- [285] Sosnov E. A., Belova S. A., Malygin A. A. AFM application for in situ study of the adsorption processes // *ФТП*. 2007. Т. 41. № 5. С. 515–517 [Sosnov E. A., Belova S. A., Malygin A. A. AFM application for in situ study of adsorption processes // *Semiconductors*. 2007. V. 41. N 5. P. 495–497. <https://doi.org/10.1134/S1063782607050016>].
- [286] Белова С. А., Захарова Н. В., Соснов Е. А., Малыгин А. А. Цветовой индикатор на основе ванадийсодержащего силикагеля для экспресс-контроля газовых сред // *Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Сб. науч. тр. Минск: Белорус. наука, 2008. С. 304–321.*
- [287] Barry E., Mane A. U., Libera J. A., Elam J. W., Darling S. B. Advanced oil sorbents using sequential infiltration synthesis // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. N 6. P. 2929–2935. <https://doi.org/10.1039/C6TA09014A>
- [288] Lee D. T., Jamir J. D., Peterson G. W., Parsons G. N. Water-stable chemical-protective textiles via euhedral surface-oriented 2D Cu–TCPP metal-organic frameworks // *Small*. 2019. V. 15. N 10. ID 1805133. <https://doi.org/10.1002/smll.201805133>
- [289] Iakovleva E., Sillanpää M., Khan S., Kamwilaisak K., Wang S., Tang W. Z. Synthesis of sorbents from industrial solid wastes by modification with Atomic Layer Deposition (ALD) for mine water treatment // *IMWA 2017. 13th Int. Mine Water Association Congress — Mine Water & Circular Economy: Proceedings*. Lappeenranta, Finland, 2017. V. 1. P. 43–54.

- [290] Zhao J., Gong B., Nunn W. T., Lemaire P. C., Stevens E. C., Sidi F. I., Williams P. S., Oldham C. J., Walls H. J., Shepherd S. D., Browe M. A. Conformal and highly adsorptive metal–organic framework thin films via layer-by-layer growth on ALD-coated fiber mats // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. N 4. P. 1458–1464. <https://doi.org/10.1039/C4TA05501B>
- [291] Leick N., Strange N. A., Schneemann A., Stavila V., Gross K., Washton N., Settle A., Martinez M. B., Gennett T., Christensen S. T. Al₂O₃ Atomic Layer Deposition on nanostructured γ -Mg(BH₄)₂ for H₂ Storage // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. V. 4. N 2. P. 1150–1162. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02314>
- [292] Пат. RU 2554819 C1 (опубл. 2015). Способ получения биоактивного покрытия на имплантируемом в костную ткань человека титановом имплантате.
- [293] Пат. RU 2566060 C1 (опубл. 2015). Биоактивное покрытие титанового имплантата, вводимого в костную ткань человека.
- [294] Земцова Е.Г., Морозов П.Е., Смирнов В.М. Регулирование рельефа поверхности наноструктурированного титана с помощью метода ML-ALD для создания биоактивных нанопокровов // *Mater. Phys. Mech.* 2015. V. 24. N 4. P. 374–381.
- [295] Liu L., Bhatia R., Webster T. J. Atomic Layer Deposition of nano-TiO₂ thin films with enhanced biocompatibility and antimicrobial activity for orthopedic implants // *Int. J. Nanomed.* 2017. V. 12. P. 8711–8723. <https://doi.org/10.2147/IJN.S148065>
- [296] Nazarov D. V., Smirnov V. M., Zemtsova E. G., Yudin N. M., Shevtsov M. A., Valiev R. Z. Enhanced osseointegrative properties of ultra-fine-grained titanium implants modified by Chemical Etching and Atomic Layer Deposition // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2018. V. 4. N 9. P. 3268–3281. <https://doi.org/10.1021/acsbmaterials.8b00342>
- [297] Avila I., Pantchev K., Holopainen J., Ritala M., Tuukkanen J. Adhesion and mechanical properties of nanocrystalline hydroxyapatite coating obtained by conversion of Atomic Layer-Deposited calcium carbonate on titanium substrate // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2018. V. 29. N 8. ID 111. <https://doi.org/10.1007/s10856-018-6121-x>
- [298] Мелешко А. А., Толстой В. П., Афиногенов Г. Е., Левшакова А. С., Афиногенова А. Г., Мульдияров В. П., Виссарионов С. В., Линник С. А. Перспективы применения наноматериалов на основе гидроксиапатита, созданных в условиях послойной химической сборки, в травматологии и ортопедии детского возраста // *Ортопедия, травматология и восстановительная хирургия детского возраста*. 2020. Т. 8. № 2. С. 217–230. <https://doi.org/10.17816/PTORS33824>
- [299] Frizzera F., Verzola M. H. A., de Molon R. S., de Oliveira G. J. P. L., Giro G., Spolidorio L. C., Pereira R. M. R., Tetradis S., Cirelli J. A., Orrico S. R. P. Evaluation of bone turnover after bisphosphonate withdrawal and its influence on implant osseointegration: An in vivo study in rats // *Clin. Oral Invest.* 2019. V. 23. N 4. P. 1733–1744. <https://doi.org/10.1007/s00784-018-2612-x>
- [300] Амашаев П. Р., Ашурбекова К. Н., Дустова Г. Д., Максумова А. М., Абдулагатов И. М. Приложения Атомно- и молекулярно-слоевого осаждения в медицине // *Актуальные вопросы эндокринологии: Материалы. V Республ. НПК. Махачкала. Махачкала: ДГМУ, 2018. С. 140–154.*
- [301] Абдулагатов А. И., Амашаев П. Р., Максумова А. М., Ашурбекова К. Н., Алиев А. А., Исаяева Р. Х., Рабаданов М. Х., Абдулагатов И. М. Синтезирование и антибактериальные свойства тонких модифицированных нанопленок TiO₂ // *Экологическая медицина*. 2019. Т. 2. № 1. С. 96–106. <https://doi.org/10.34662/EM.2019.2.1.96-106> [Abdulagatov A. I., Amashaev R. R., Maksumova A. M., Ashurbekova K. N., Aliev A. A., Isaeva R. K. H., Rabadanov M. K. H., Abdulagatov I. M. Synthesis and antibacterial properties of modified thin films of TiO₂ // *Ecological Medicine*. 2019. V. 2. N 1. P. 91–100. <https://doi.org/10.34662/2588-0489.2019.2.1.91-100>].
- [302] Ермаков С. С., Николаев К. Г., Толстой В. П. Новые электрохимические сенсоры с электродами на основе мультислоев, синтезированных методом послойной химической сборки, и их аналитические возможности // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 8. С. 880–900 [Ermakov S. S., Nikolaev K. G., Tolstoy V. P. Novel electrochemical sensors with electrodes based on multilayers fabricated by layer-by-layer synthesis and their analytical potential // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. N 8. P. 880–900. <https://doi.org/10.1070/RCR4605>].
- [303] Tereshchenko A., Bechelany M., Viter R., Khranovskyy V., Smyntyna V., Starodub N., Yakimova R. Optical biosensors based on ZnO nanostructures: Advantages and perspectives. A review // *Sens. Actuators B*. 2016. V. 229. P. 664–677. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.099>
- [304] Fahrenkopf N. M., Rice P. Z., Bergkvist M., Deskins N. A., Cady N. C. Immobilization mechanisms of deoxyribonucleic acid (DNA) to hafnium dioxide (HfO₂) surfaces for biosensing applications // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. N 10. P. 5360–5368. <https://doi.org/10.1021/am3013032>
- [305] Im H., Bantz K. C., Lee S. H., Johnson T. W., Haynes C. L., Oh S. H. Self-assembled plasmonic nanoring cavity arrays for SERS and LSPR biosensing // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. N 19. P. 2678–2685. <https://doi.org/10.1002/adma.201204283>
- [306] Archibald M. M., Rizal B., Connolly T., Burns M. J., Naughton M. J., Chiles T. C. A nanocoaxial-based

- electrochemical sensor for the detection of cholera toxin // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 74. P. 406–410. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.06.069>
- [307] *Lepoitevin M., Bechelany M., Balanzat E., Janot J.M., Balme S.* Non-Fluorescence label protein sensing with track-etched nanopore decorated by avidin/biotin system // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 211. P. 611–618. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.079>
- [308] *Lee W.I., Shrivastava S., Duy L.T., Kim B.Y., Son Y.M., Lee N.E.* A smartphone imaging-based label-free and dual-wavelength fluorescent biosensor with high sensitivity and accuracy // *Biosens. Bioelectron.* 2017. V. 94. P. 643–650. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.03.061>
- [309] *Lichtenstein A., Havivi E., Shacham R., Hahamy E., Leibovich R., Pevzner A., Krivitsky V., Davivi G., Presman I., Elnathan R., Engel Y., Flaxer E., Patolsky F.* Supersensitive fingerprinting of explosives by chemically modified nanosensors arrays // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. ID 4195. <https://doi.org/10.1038/ncomms5195>
- [310] *Tereshchenko A., Fedorenko V., Smyntyna V., Konup I., Konup A., Eriksson M., Yakimova R., Ramanavicius A., Balme S., Bechelany M.* ZnO films formed by Atomic Layer Deposition as an optical biosensor platform for the detection of Grapevine virus A-type proteins // *Biosens. Bioelectron.* 2017. V. 92. P. 763–769. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.09.071>
- [311] *Tipnis R., Vaddiraju S., Jain F., Burgess D.J., Papadimitrakopoulos F.* Layer-by-Layer assembled semipermeable membrane for amperometric glucose sensors // *J. Diabetes Sci. Technol.* 2007. V. 1. N 2. P. 193–200. <https://doi.org/10.1177/193229680700100209>
- [312] *Zhang X., Zhao J., Whitney A.V., Elam J.W., Van Duyne R.P.* Ultrastable substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy: Al₂O₃ overlayers fabricated by Atomic Layer Deposition yield improved anthrax biomarker detection // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. N 31. P. 10304–10309. <https://doi.org/10.1021/ja0638760>
- [313] *Kim Y.W., Sardari S.E., Meyer M.T., Iliadis A.A., Wu H.C., Bentley W.E., Ghodssi R.* An ALD aluminum oxide passivated Surface Acoustic Wave sensor for early biofilm detection // *Sens. Actuators B.* 2012. V. 163. N 1. P. 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.021>
- [314] *Cabello-Aguilar S., Balme S., Abou-Chaaya A., Bechelany M., Balanzat E., Janot J.M., Pochat-Bohatier C., Miele P., Dejardin P.* Slow translocation of polynucleotides and their discrimination by α -hemolysin inside a single track-etched nanopore designed by Atomic Layer Deposition // *Nanoscale.* 2013. V. 5. N 20. P. 9582–9586. <https://doi.org/10.1039/C3NR03683A>
- [315] *Balme S., Picaud F., Manghi M., Palmeri J., Bechelany M., Cabello-Aguilar S., Abou-Chaaya A., Miele P., Balanzat E., Janot J.M.* Ionic transport through sub-10 nm diameter hydrophobic high-aspect ratio nanopores: Experiment, theory and simulation // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. N 1. ID 10135. <https://doi.org/10.1038/srep10135>
- [316] *Thangaraj V., Lepoitevin M., Smietana M., Balanzat E., Bechelany M., Janot J.M., Janot J.-M., Vasseur J.-J., Subramanian S., Balme S.* Detection of short ssDNA and dsDNA by current-voltage measurements using conical nanopores coated with Al₂O₃ by Atomic Layer Deposition // *Microchim. Acta.* 2016. V. 183. N 3. P. 1011–1017. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1706-2>
- [317] *Горбук П. П.* Магниточувствительные наноконпози́ты с функциями нанороботов для применений в медицине и биологии // *Поверхность.* 2015. № 7 (22). С. 297–310.
- [318] *Kääriäinen T.O., Kemell M., Vehkamäki M., Kääriäinen M.L., Correia A., Santos H.A., Bimbo L.M., Hirvonen J., Hoppu P., George S.M., Cameron D.C.* Surface modification of acetaminophen particles by Atomic Layer Deposition // *Int. J. Pharm.* 2017. V. 525. N 1. P. 160–174. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.04.031>
- [319] *Roeder J.F., Zeberoff A.F., Van Buskirk P.C., Torabi A., Barton J., Willman C., Ghezal-Ayagh H., Huang K.* Behavior of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.2}O_{3- δ} cathode powders surface modified by Atomic Layer Deposition for solid oxide fuel cells // *ECS Trans.* 2016. V. 75. N 6. P. 195–202. <https://doi.org/10.1149/07506.0195ecst>
- [320] *Guan D., Ma L., Pan D., Li J., Gao X., Xie Y., Qiu M., Yuan C.* Atomic Layer Deposition of alumina coatings onto SnS₂ for Lithium-Ion battery applications // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 242. P. 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.023>
- [321] *Roeder J.F., Golalikhani M., Zeberoff A.F., Van Buskirk P.C., Torabi A., Barton J., Willman C., Ghezal-Ayagh H., Wen Y., Huang K.* Group IVA oxide surface modification of LSCF cathode powders by Atomic Layer Deposition // *ECS Trans.* 2017. V. 78. N 1. P. 935–942. <https://doi.org/10.1149/07801.0935ecst>
- [322] *Meng X., Wang X., Geng D., Ozgit-Akgun C., Schneider N., Elam J.W.* Atomic Layer Deposition for nanomaterial synthesis and functionalization in energy technology // *Mater. Horiz.* 2017. V. 4. N 2. P. 133–154. <https://doi.org/10.1039/C6MH00521G>
- [323] *Liu Y., Sun Q., Zhao Y., Wang B., Kaghazchi P., Adair K.R., Li R., Zhang C., Liu J., Kuo L.-Y., Hu Y., Sham T.-K., Zhang L., Yang R., Lu S., Song X., Sun X.* Stabilizing the interface of NASICON solid electrolyte against Li metal with Atomic Layer

- Deposition // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. N 37. P. 31240–31248. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06366>
- [324] Cao Y., Meng X., Li A. Atomic Layer Deposition of high-capacity anodes for next-generation lithium-ion batteries and beyond // Energy Environ. Mater. 2020. P. 1–29. <https://doi.org/10.1002/eem2.12132>
- [325] Henderick L., Hamed H., Mattelaer F., Minjauw M., Nisula M., Meersschaut J., Dendooven J., Safari M., Vereecken P., Detavernier C. Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of a (nitrogen doped) Ti phosphate coating for improved energy storage in Li-Ion batteries // J. Power Sources. 2021. V. 497. ID 229866. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229866>
- [326] Ou K. S., Lin I. K., Wu P. H., Huang Z. K., Chen K. S., Zhang X. Mechanical characterization of Atomic Layer Deposited (ALD) alumina for applications in corrosive environments // MRS Online Proc. Libr. 2009. V. 1222. ID 214. <https://doi.org/10.1557/PROC-1222-DD02-14>
- [327] Potts S. E., Schmalz L., Fenker M., Díaz B., Światowska J., Maurice V., Seyeux A., Marcus P., Radnóczy G., Tóth L., Kessels W. M. M. Ultra-thin aluminium oxide films deposited by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition for corrosion protection // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. N 5. P. C132–C138. <https://doi.org/10.1149/1.3560197>
- [328] Laskar M. R., Jackson D. H. K., Guan Y., Xu S., Fang S., Dreibelbis M., Mahanthappa M. K., Morgan D., Hamers R. J., Kuech T. F. Atomic layer deposition of Al₂O₃–Ga₂O₃ alloy coatings for Li[Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}]O₂ cathode to improve rate performance in Li-Ion battery // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. N 16. P. 10572–10580. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11878>
- [329] Yang Q., Yuan W., Liu X., Zheng Y., Cui Z., Yang X., Pan H., Wu S. Atomic Layer Deposited ZrO₂ nanofilm on Mg-Sr alloy for enhanced corrosion resistance and biocompatibility // Acta Biomater. 2017. V. 58. P. 515–526. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.06.015>
- [330] Liu X., Yang Q., Li Z., Yuan W., Zheng Y., Cui Z., Yang X., Yeung K. W. K., Wu S. A combined coating strategy based on Atomic Layer Deposition for enhancement of corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 434. P. 1101–1111. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.032>
- [331] Yang F., Chang R., Webster T. J. Atomic Layer Deposition coating of TiO₂ nano-thin films on magnesium-zinc alloys to enhance cytocompatibility for bioresorbable vascular stents // Int. J. Nanomed. 2019. V. 14. P. 9955–9970. <https://doi.org/10.2147/IJN.S199093>
- [332] Fusco M. A., Oldham C. J., Parsons G. N. Investigation of the corrosion behavior of Atomic Layer Deposited Al₂O₃/TiO₂ nanolaminate thin films on copper in 0.1 M NaCl // Materials. 2019. V. 12. N 4. ID 672. <https://doi.org/10.3390/ma12040672>
- [333] Duan C. L., Deng Z., Cao K., Yin H. F., Shan B., Chen R. Surface passivation of Fe₃O₄ nanoparticles with Al₂O₃ via Atomic Layer Deposition in a rotating fluidized bed reactor // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. N 4. ID 04C103. <https://doi.org/10.1116/1.4952401>
- [334] Кочеткова А. С., Соснов Е. А., Малков А. А., Антипов В. В., Куликов Н. А., Малыгин А. А. Влияние термовакuumной обработки и рентгеновского излучения на морфологию и электрофизические свойства титаноксидных нанопокрывтий // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 7. С. 827–836. <https://doi.org/10.1134/S0044461819070028> [Kochetkova A. S., Sosnov E. A., Malkov A. A., Antipov V. V., Kulikov N. A., Malygin A. A. Effect of a thermal-vacuum treatment and X-Ray radiation on the morphology and electrical properties of titanium oxide nanocoatings // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 7. P. 883–892. <https://doi.org/10.1134/S1070427219070024>].
- [335] Li C., Cauwe M., Yang Y., Schaubroeck D., Mader L., Op de Beeck M. Ultra-long-term reliable encapsulation using an Atomic Layer Deposited HfO₂/Al₂O₃/HfO₂ triple-interlayer for biomedical implants // Coatings. 2019. V. 9. N 9. ID 579. <https://doi.org/10.3390/coatings9090579>
- [336] Li Y., Xiong Y., Yang H., Cao K., Chen R. Thin film encapsulation for the organic light-emitting diodes display via Atomic Layer Deposition // J. Mater. Res. 2020. V. 35. N 7. P. 681–700. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.331>
- [337] Paussa L., Guzman L., Marin E., Isomaki N., Fedrizzi L. Protection of silver surfaces against tarnishing by means of alumina/titania-nanolayers // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. N 5. P. 976–980. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.101>
- [338] Dafinone M. I., Feng G., Brugarolas T., Tettey K. E., Lee D. Mechanical reinforcement of nanoparticle thin films using Atomic Layer Deposition // ACS Nano. 2011. V. 5. N 6. P. 5078–5087. <https://doi.org/10.1021/nn201167j>
- [339] Цветкова М. Н., Малыгин А. А. Прочность стеклянных микросфер с ультраотонкими элемент-оксидными покрытиями // ЖПХ. 1986. Т. 59. № 11. С. 2472–2475 [Tsvetkova M. N., Malygin A. A. Strengths of glass microspheres with ultrathin oxide coatings // J. Appl. Chem. USSR. 1986. V. 59. N 11. P. 2279–2281].
- [340] Jõgiaas T., Zabels R., Tamm A., Merisalu M., Hussainova I., Heikkilä M., Maendar H., Kukli K., Ritala M., Leskelä M. Mechanical properties of aluminum, zirconium, hafnium and tantalum oxides and their nanolaminates grown by Atomic Layer

- Deposition // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 282. P. 36–42.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.008>
- [341] Doll G. L., Mensah B. A., Mohseni H., Scharf T. W. Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition of coatings for mechanical applications // J. Therm. Spray Technol. 2010. V. 19. N 1–2. P. 510–516. <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9364-8>
- [342] Wang Z., Zhao Q. Z. Friction reduction of steel by laser-induced periodic surface nanostructures with Atomic Layer Deposited TiO₂ coating // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 344. P. 269–275.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.036>
- [343] Scharf T. W., Diercks D. R., Gorman B. P., Prasad S. V., Dugger M. T. Atomic Layer Deposition of tungsten disulphide solid lubricant nanocomposite coatings on rolling element bearings // Tribol. Trans. 2009. V. 52. N 3. P. 284–292.
<https://doi.org/10.1080/10402000802369747>
- [344] Kilbury O. J., Barrett K. S., Fu X., Yin J., Dinair D. S., Gump C. J., Weimer A. W., King D. M. Atomic Layer Deposition of solid lubricating coatings on particles // Powder Technol. 2012. V. 221. P. 26–35.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.021>
- [345] Tan L. K., Liu B., Teng J. H., Guo S., Low H. Y., Loh K. P. Atomic Layer Deposition of a MoS₂ film // Nanoscale. 2014. V. 6. N 18. P. 10584–10588.
<https://doi.org/10.1039/C4NR02451F>
- [346] Sun Y., Chai Z., Lu X., Lu J. Tribological performance of a tungsten disulfide lubricant film prepared by Atomic Layer Deposition using tungsten hexacarbonyl and hydrogen sulfide as precursors // Tribol. Int. 2017. V. 114. P. 478–484.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.04.047>
- [347] Guay J. M., Killaire G., Gordon P. G., Barry S. T., Berini P., Weck A. Passivation of plasmonic colors on bulk silver by Atomic Layer Deposition of aluminum oxide // Langmuir. 2018. V. 34. N 17. P. 4998–5010.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00210>
- [348] Lee K., Kim H., Kim J. H., Choi D. Structural color and near-infrared tunability of ruthenium-coated anodic aluminum oxide by Atomic Layer Deposition // Scr. Mater. 2020. V. 187. P. 125–129.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.007>
- [349] Khan M. R., Kim H. G., Park J. S., Shin J. W., Nguyen C. T., Lee H. B. R. Tunable color coating of e-textiles by Atomic Layer Deposition of multilayer TiO₂/Al₂O₃ films // Langmuir. 2020. V. 36. N 11. P. 2794–2801.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03988>
- [350] Малков А. А., Малыгин А. А., Трифонов С. А., Егорова И. В., Вихман С. В., Брусиловский Г. Л., Силин В. А., Куликов Н. А. Влияние хромоксидных нанодобавок на термические превращения керамической массы // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2009. № 6 (32). С. 33–38.
- [351] Анисимов К. С., Малков А. А., Малыгин А. А. Механизм термоокисления карбида кремния, модифицированного хромоксидными структурами // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 12. С. 1954–1961 [Anisimov K. S., Malkov A. A., Malygin A. A. Mechanism of thermal oxidation of silicon carbide modified by chromium oxide structures // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. N 12. P. 2375–2381.
<https://doi.org/10.1134/S1070363214120032>].
- [352] Lichty P., Wirz M., Kreider P., Kilbury O., Dinair D., King D., Steinfeld A., Weimer A. W. Surface modification of graphite particles coated by Atomic Layer Deposition and advances in ceramic composites // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2013. V. 10. N 2. P. 257–265.
<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02750.x>
- [353] O'Toole R. J., Buur P. J., Gump C. J., Musgrave C. B., Weimer A. W. Solid-state sintering of core-shell ceramic powders fabricated by Particle Atomic Layer Deposition // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. N 8. P. 4101–4109. <https://doi.org/10.1111/jace.17079>
- [354] Земцова Е. Г., Монин А. В., Смирнов В. М., Семенов Б. Н., Морозов Н. Ф. Создание керамических композиционных материалов на основе процессов трехмерного наноструктурирования (армирования) алюмоокислородного каркаса наноструктурами (TiN, SiC) и исследование их механических свойств // Физ. мезомеханика. 2016. Т. 19. № 3. С. 58–68.
- [355] Кочеткова А. С., Ефимов Н. Ю., Соснов Е. А., Малыгин А. А. Влияние химического модифицирования поверхности наполнителя на структуру и проницаемость композитной пленки на основе поливинилхлорида // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 1. С. 116–124 [Kochetkova A. S., Efimov N. Yu., Sosnov E. A., Malygin A. A. Effect of the chemical modification of the filler surface on the structure and permeability of a composite film based on polyvinyl chloride // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 1. P. 110–117.
<https://doi.org/10.1134/S1070427215010164>].
- [356] Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 245 с. [Grassie N., Scott G. Polymer degradation and stabilisation. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. 222 p.].
- [357] Alongi J., Carosio F., Malucelli G. Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: An overview // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 106. P. 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.012>
- [358] Трифонов С. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А. Структура поверхности и термоокислительная деструкция продуктов взаимодействия полиэтилена с парами PCl₃ и VOCl₃ // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 11. С. 1872–1876 [Trifonov S. A., Sosnov E. A., Malygin A. A. Surface structure and thermal oxidative

- degradation of the reaction products of polyethylene with PCl_3 and VOCl_3 vapors // *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. V. 77. N 11. P. 1854–1858.
<https://doi.org/10.1007/s11167-005-0175-5>].
- [359] *Huang G., Liang H., Wang X., Gao J.* Poly (acrylic acid)/clay thin films assembled by layer-by-layer deposition for improving the flame retardancy properties of cotton // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. N 38. P. 12299–12309.
<https://doi.org/10.1021/ie300820k>
- [360] *Apaydin K., Laachachi A., Ball V., Jimenez M., Bourbigot S., Toniazzo V., Ruch D.* Polyallylamine–montmorillonite as super flame retardant coating assemblies by layer-by layer deposition on polyamide // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98. N 2. P. 627–634. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.006>
- [361] *Wang D., Song L., Zhou K., Yu X., Hu Y., Wang J.* Anomalous nano-barrier effects of ultrathin molybdenum disulfide nanosheets for improving the flame retardance of polymer nanocomposites // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. N 27. P. 14307–14317.
<https://doi.org/10.1039/C5TA01720C>
- [362] *Qiu X., Li Z., Li X., Zhang Z.* Flame retardant coatings prepared using layer by layer assembly: A review // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 108–122.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.194>
- [363] *Дьякова А. К., Трифонов С. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А.* Влияние химического модифицирования на структурно-энергетические характеристики поверхности пленок полиэтилена и поливинилхлорида // *ЖПХ.* 2009. Т. 82. № 4. С. 628–634 [*D'yakova A. K., Trifonov S. A., Sosnov E. A., Malygin A. A.* Effect of chemical modification on structural and energy characteristics of the surface of polyethylene and polyvinyl chloride films // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. N 4. P. 622–629.
<https://doi.org/10.1134/S107042720904017X>].
- [364] *Feng J., Xiong S., Wang Z., Cui Z., Sun S. P., Wang Y.* Atomic Layer Deposition of metal oxides on carbon nanotube fabrics for robust, hydrophilic ultrafiltration membranes // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 550. P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.003>
- [365] *Huang A., Kan C.-C., Lo S.-C., Chen L.-H., Su D.-Y., Soesanto J.F., Hsu C.-C., Tsai F.-Y., Tung K.-L.* Nanoarchitected design of porous ZnO @copper membranes enabled by atomic-layer-deposition for oil/water separation // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 582. P. 120–131.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.093>
- [366] *Singh A. K., Chou W.-F., Jia X., Wang C.-Y., Fuentes-Hernandez C., Kippelen B., Graham S.* Impact of interface materials on side permeation in indirect encapsulation of organic electronics // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2020. V. 38. N 3. ID 033203.
<https://doi.org/10.1116/1.5140665>
- [367] *Трифонов С. А., Соснов Е. А., Белова Ю. С., Малыгин А. А., Разинкова Н. Г., Савкин Г. Г.* Влияние химического модифицирования поверхности полиэтилена галогенидами фосфора, бора, титана, ванадия и кремния на его паропроницаемость // *ЖПХ.* 2007. Т. 80. № 8. С. 1374–1379 [*Trifonov S. A., Sosnov E. A., Belova Yu. S., Malygin A. A., Razinkova N. G., Savkin G. G.* Influence of chemical modification of the surface of polyethylene with phosphorus, boron, titanium, vanadium, and silicon halides on its vapor permeability // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 8. P. 1413–1418.
<https://doi.org/10.1134/S1070427207080307>].
- [368] *Hirvikorpi T., Vähä-Nissi M., Mustonen T., Iiskola E., Karppinen M.* Atomic Layer Deposited aluminum oxide barrier coatings for packaging materials // *Thin Solid Films.* 2010. V. 518. N 10. P. 2654–2658.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.08.025>
- [369] *Jarvis K. L., Evans P. J., Triani G.* Influence of the polymeric substrate on the water permeation of alumina barrier films deposited by Atomic Layer Deposition // *Surf. Coat. Technol.* 2018. V. 337. P. 44–52.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.12.056>
- [370] *Su D. Y., Hsu C. C., Lai W. H., Tsai F. Y.* Fabrication, mechanisms, and properties of high-performance flexible transparent conductive gas-barrier films based on Ag nanowires and Atomic Layer Deposition // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. N 37. P. 34212–34221.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b09772>
- [371] *Op de Beeck M., Verplancke R., Schaubroeck D., Li C., Cuypers D., Cauwe M., Vandecasteele B., Mader L., Vanhaverbeke C., O'Callaghan J. Braeken D., Andrei A., Firrincieli A., Ballini M., Kundu A., Fahmy A., Patrick E., Maghari N., Bashirullah R., De Baets J.* FITEP: A Flexible Implantable Thin Electronic Package platform for long term implantation applications, based on polymer and ceramic ALD multilayers // *Adv. Packaging for Medical Microelectronics, 2019 Adv. Technology Workshop, Abstr., Jan. 22–23, 2019. San Diego, California.*
<https://doi.org/hdl.handle.net/1854/LU-8628164>
- [372] *Рычков А. А., Трифонов С. А., Кузнецов А. Е., Соснов Е. А., Рычков Д. А., Малыгин А. А.* Влияние химического модифицирования поверхности полиэтилена высокого давления на его электретные свойства // *ЖПХ.* 2007. Т. 80. № 3. С. 463–467 [*Rychkov A. A., Trifonov S. A., Kuznetsov A. E., Sosnov E. A., Rychkov D. A., Malygin A. A.* Influence of chemical modification of the surface of low-density polyethylene on its electret properties // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 3. P. 461–465.
<https://doi.org/10.1134/S1070427207030214>].

- [373] Пат. RU 2477540 С2 (опубл. 2013). Способ изготовления пленочного электрета.
- [374] *Радюк Е. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А., Рычков А. А., Кузнецов А. Е.* Свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных титан- и фосфороксидными структурами // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 8. С. 1036–1942.
<https://doi.org/1134/S0044461819080115>
[*Radyuk E. A., Sosnov E. A., Malygin A. A., Rychkov A. A., Kuznetsov A. E.* Properties of polytetrafluoroethylene films modified with titanium and phosphorus oxide structures // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 8. P. 1128–1134.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219080111>].
- [375] *Ципанова А. С., Соснов Е. А., Кузнецов А. Е., Рычков А. А., Малыгин А. А.* Влияние состава и строения элементоксидных наноструктур, привитых к поверхности пленки полиэтилена, на электретные характеристики композиции // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 6. С. 966–976.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X21060147>
[*Tsipanova A. S., Sosnov E. A., Kuznetsov A. E., Rychkov A. A., Malygin A. A.* Effect of composition and structure of element oxide nanostructures grafted at polyethylene film surface on electret characteristics of the polymer // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. N 6. P. 1073–1081.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221060141>].
-

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ ВОДНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© Т. Х. Зо, **В. А. Колесников**, Т. В. Конькова, Т. А. Хейн, А. В. Колесников

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: thanzawhtay20191993@gmail.com

Поступила в Редакцию 9 октября 2020 г.

После доработки 8 октября 2021 г.

Принята к публикации 8 октября 2021 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований извлечения труднорастворимых соединений Al^{3+} из водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы и ионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) методом электрофлотации. Установлено, что наличие в растворе Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} в концентрации $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ снижает степень электрофлотационного извлечения $Al(OH)_3$ (%): Mg^{2+} — до 31, Ca^{2+} — до 23, Ba^{2+} — до 28. Введение в систему поверхностно-активных веществ повышает степень извлечения $Al(OH)_3$ до 64% в присутствии ионов Mg^{2+} , до 93% в присутствии ионов Ca^{2+} , до 95% в присутствии ионов Ba^{2+} . Высокая эффективность процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы связана с адсорбцией поверхностно-активных веществ на $Al(OH)_3$ и гидрофобизацией поверхности частиц.

Ключевые слова: электрофлотация; гидроксид алюминия; катионы щелочноземельных металлов; поверхностно-активные вещества; дисперсная фаза; очистка сточных вод

DOI: 10.31857/S0044461821090036

Соли алюминия (хлориды, сульфаты) находят применение в различных отраслях промышленности, в частности в качестве коагулянтов для интенсификации процессов очистки сточных вод от различных загрязняющих веществ органической и неорганической природы. Для получения коагулянта в процессах электрокоагуляции часто используют анодное растворение алюминия [1]. Источником алюминия обычно служат отходы металлообработки (алюминиевая стружка и обрезки). Большое количество растворимых солей алюминия появляется в сточных водах гальванических производств в результате анодного окисления алюминия и его сплавов [2, 3]. При

повышении pH соль алюминия гидролизует, образуя гидроксид алюминия. В свою очередь гидроксид алюминия сорбирует органические загрязнения, красители, поверхностно-активные вещества, неорганические ионы [4, 5]. Для последующего извлечения дисперсной фазы при очистке сточных вод промышленных предприятий применяют различные методы, а именно фильтрацию, седиментацию [6], флотацию [7, 8], электрокоагуляцию, электрофлотацию [9, 10]. Эффективность применения указанных выше методов и электрофлотации в том числе зависит от состава сточных вод, pH среды, наличия в воде поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов и других

загрязнений, а также применяемых реагентов для обработки воды [11, 12]. В практике очистки сточных вод от ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и других металлов для формирования гидроксидов применяют соединения щелочных и щелочноземельных металлов [$Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $BaCO_3$] [13, 14]. Присутствие в сточной воде ионов щелочноземельных металлов приводит к усложнению протекания процесса электрофлотации, при этом степень извлечения дисперсной фазы снижается до 20–30%.

Цель работы — выявление причин неэффективного извлечения труднорастворимых соединений алюминия в присутствии Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} и повышение степени извлечения дисперсной фазы методом электрофлотации. В задачи исследования входило также определение влияния природы поверхностно-активных веществ, природы электролита, заряда и размера частиц дисперсной фазы на процесс извлечения.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельных растворах, содержащих Al^{3+} в концентрации $100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$; Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} — $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, а также поверхностно-активные вещества анионной, катионной и неионогенной природы — $5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. В качестве электролита для создания постоянной ионной силы применяли хлорид натрия концентрацией $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

В качестве реагентов использовали соли марки ч.д.а: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2$ безводный, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $NaCl$, Na_2SO_4 безводный (ООО «Экротхим»).

В экспериментах использовали поверхностно-активные вещества различной природы: катионное, анионное и неионогенное (Merck) (табл. 1).

Очистка модельных сточных вод осуществлялась методом электрофлотации с использованием лабораторной установки, состоящей из источника постоянного электрического тока НУ 1803D, непроводящего электрофлотатора объемом 500 мл с площадью поперечного сечения 10 см^2 и высотой 80 см. В работе использовали нерастворимый анод ОРТА и катод из нержавеющей стали 12Х18Н10Т (НПФ «РутТех»). Объемная плотность тока составляла $0.4 \text{ А} \cdot \text{л}^{-1}$, pH 7.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали по степени извлечения алюминия α (%):

$$\alpha = \frac{c_{\text{исх}} - c_{\text{кон}}}{c_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $c_{\text{исх}}$, $c_{\text{кон}}$ — исходная и конечная концентрации алюминия в объеме раствора соответственно ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$).

Концентрацию ионов алюминия определяли атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (ООО «КОРТЭК»).

Для определения физико-химических характеристик частиц дисперсной фазы применяли лазерный анализатор субмикрометрового и нанодиапазона Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern).

Адсорбционные исследования проводили в соответствии с методикой, описанной в [5]. Исходную и остаточную концентрацию поверхностно-активных веществ оценивали в единицах химического потребления кислорода (ХПК) ($\text{мг О} / \text{л}$) ускоренным бихроматным методом по Лейте с помощью анализатора ХПК Эксперт 003 (ООО «Техноком Групп»).

Обсуждение результатов

Предварительные исследования показали, что поверхностно-активные вещества в ряде случа-

Таблица 1
Характеристики применяемых поверхностно-активных веществ

Природа поверхностно-активного вещества	Химическое название	Формула	Молекулярная масса, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	№ CAS
Катионное	Дидецилдиметиламмоний хлорид	$C_{22}H_{48}ClN$	362	7173-51-5
Анионное	Додецилсульфат натрия	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$	288	151-21-3
Неионогенное	Смесь первичных оксиэтилированных синтетических спиртов	$C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_m$ n — 12–14, m — 7–10	360	9002-92-0

ев увеличивают электрофлотационное извлечение гидроксидов Fe, Cu и Zn, Al, Cr [10]. В отсутствие добавок поверхностно-активных веществ и Mg^{2+} процесс электрофлотации протекает весьма эффективно, степень извлечения Al^{3+} за 20 мин достигает 92% (табл. 2). Присутствие поверхностно-активных веществ различной природы (катионного, анионного и неионогенного типа) практически не влияет на процесс электрофлотации, степень извлечения достигает 94–96% после 20 мин процесса.

При введении в систему Mg^{2+} степень извлечения снижается до 31% за то же время протекания процесса, что согласуется с работой [15], описывающей, что в результате адсорбции Ca^{2+} и Mg^{2+} на гидроксидах Cu, Ni и Zn степени извлечения последних снижаются. При добавлении в раствор поверхностно-активных веществ процесс электрофлотации протекает более эффективно, при этом степень извлечения алюминия достигает 50–60%. С увеличением концентрации поверхностно-активных веществ степень извлечения возрастает до 80–90%.

Наиболее часто в качестве реагента нейтрализации сточных вод с $pH < 5$ используется раствор $Ca(OH)_2$, что увеличивает содержание Ca^{2+} в сточной воде. Высокое содержание солей жесткости характерно для жидких техногенных отходов горно-металлургических производств. Установлено, что ионы кальция,

присутствующие в растворе, оказывают негативное влияние на процесс электрофлотации, степень извлечения снижается до 23%, что свидетельствует о более сильном влиянии Ca^{2+} , чем Mg^{2+} . Введение в систему поверхностно-активных веществ позволяет достичь степени извлечения алюминия 90–95%. Указанный результат связан с гидрофобизацией поверхности вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ на свежеформированном гидроксида алюминия.

Ионы бария используются для удаления анионов SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} из сточных вод гальванического производства, однако Ba^{2+} остаются в растворах и могут оказывать влияние на процессы флотации и седиментации осадков. Степень извлечения $Al(OH)_3$ снижается в присутствии ионов Ba^{2+} и не превышает 28% за 20 мин электрофлотации. При добавлении в раствор катионного и неионогенного поверхностно-активных веществ процесс электрофлотационного извлечения гидроксида алюминия интенсифицируется и степень извлечения достигает 96%. Положительное влияние анионного поверхностно-активного вещества на извлечение $Al(OH)_3$ связано с гидрофобизацией частиц вследствие вытеснения воды с поверхности дисперсной фазы, при этом уже в первые 5 мин обработки степень извлечения превышает 90% (рис. 1).

При отсутствии в системе ионов щелочноземельных металлов процесс извлечения гидроксида алю-

Таблица 2

Влияние катиона щелочного металла и природы поверхностно-активного вещества на степень электрофлотационного извлечения гидроксида алюминия

Катион щелочноземельного металла	Продолжительность электрофлотации, мин	Степень извлечения $Al(OH)_3$, %			
		в отсутствие поверхностно-активных веществ	катионное поверхностно-активное вещество	анионное поверхностно-активное вещество	неионогенное поверхностно-активное вещество
Отсутствует	5	75	80	82	74
	10	80	85	90	85
	20	92	94	96	90
Mg^{2+}	5	11	28	40	35
	10	27	40	43	52
	20	31	54	51	64
Ca^{2+}	5	17	65	80	72
	10	18	80	82	80
	20	23	92	92	93
Ba^{2+}	5	18	80	90	81
	10	20	84	92	85
	20	28	90	93	96

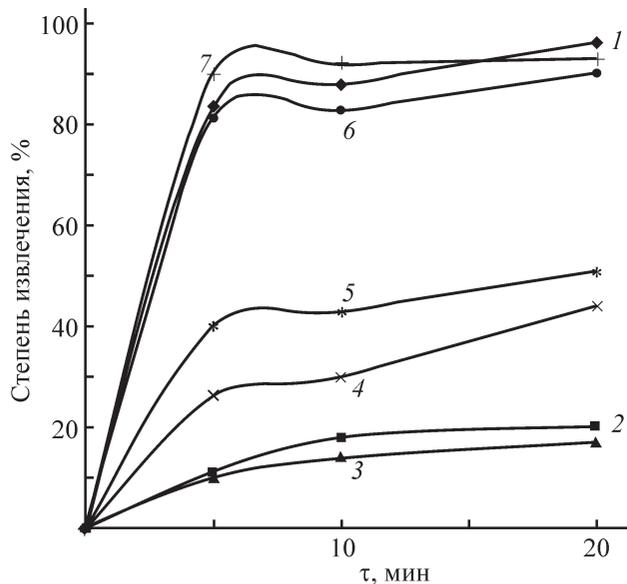


Рис. 1. Влияние анионного поверхностно-активного вещества на кинетику электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений Al^{3+} в присутствии Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

1 — $Al(OH)_3$ + анионное поверхностно-активное вещество, 2 — $Al(OH)_3$ + Mg^{2+} , 3 — $Al(OH)_3$ + Ca^{2+} , 4 — $Al(OH)_3$ + Ba^{2+} , 5 — $Al(OH)_3$ + Mg^{2+} + анионное поверхностно-активное вещество, 6 — $Al(OH)_3$ + Ca^{2+} + анионное поверхностно-активное вещество, 7 — $Al(OH)_3$ + Ba^{2+} + анионное поверхностно-активное вещество.

миния протекает эффективно независимо от природы поверхностно-активных веществ, что связано с большим размером частиц дисперсной фазы (30–40 мкм). При введении ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} в раствор процесс подавляется, степень извлечения снижается (рис. 2).

Установлено, что в растворах $NaCl$ и Na_2SO_4 в щелочной среде дисперсная фаза $Al(OH)_3$ противоположно заряжена: в растворах $NaCl$ величина ζ -потенциала положительная, в растворах Na_2SO_4 — отрицательная. В сульфатных растворах в кислой среде за счет адсорбции ионов SO_4^{2-} величина ζ -потенциала $Al(OH)_3$ значительно меньше по сравнению с таковым в хлоридном растворе. С ростом pH происходит снижение величины ζ -потенциала, и при pH 7.0 в растворе Na_2SO_4 происходит изменение знака ζ -потенциала с «+» на «-». Добавление ионов Mg^{2+} в раствор приводит к незначительному росту величины ζ -потенциала частиц $Al(OH)_3$ независимо от состава системы (рис. 3, кривые 3 и 4). Влияние ионов Mg^{2+} возрастает в хлоридном растворе в щелочной области pH.

Величина адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности частиц $Al(OH)_3$ зависит от их природы и концентрации в растворе. Наибольшее

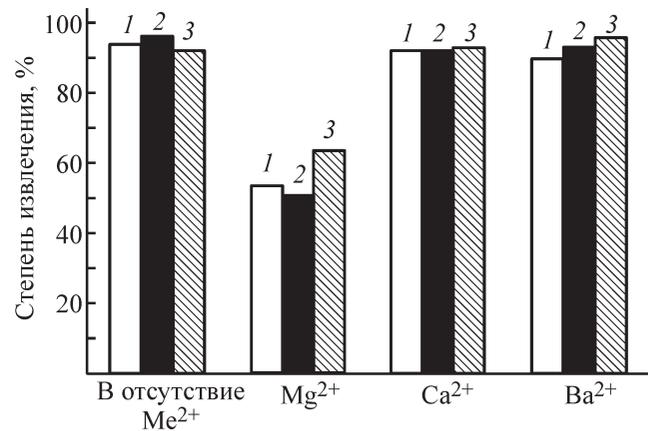


Рис. 2. Влияние Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксида Al^{3+} в присутствии различных поверхностно-активных веществ.

1 — катионное поверхностно-активное вещество, 2 — анионное, 3 — неионогенное.

значение адсорбции наблюдается в системах, содержащих катионное поверхностно-активное вещество, поскольку поверхность частиц $Al(OH)_3$ заряжена отрицательно (табл. 3). В растворе, содержащем анионное поверхностно-активное вещество концентрацией более $100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, происходят процессы мицелло-

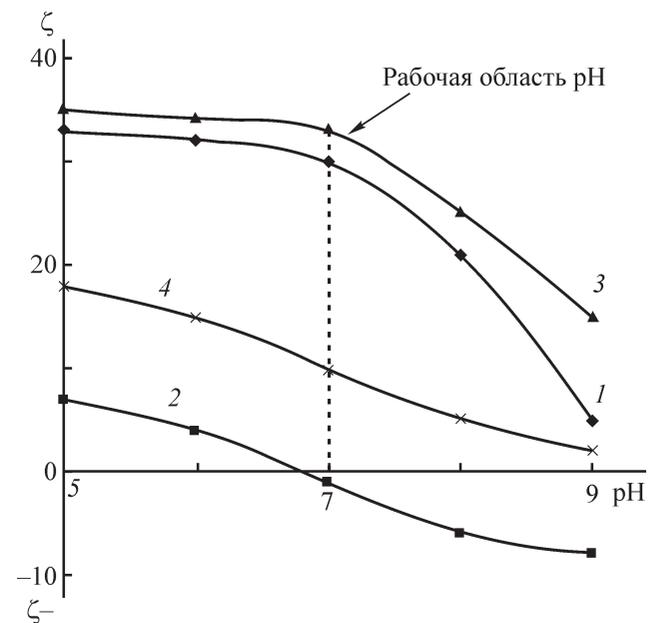


Рис. 3. Влияние pH раствора и природы электролита на электрокинетический потенциал поверхности частиц гидроксида алюминия.

Состав систем: 1 — $NaCl$ + $Al(OH)_3$, 2 — Na_2SO_4 + $Al(OH)_3$, 3 — $NaCl$ + $Al(OH)_3$ + Mg^{2+} , 4 — Na_2SO_4 + Mg^{2+} .

Таблица 3

Влияние концентрации и природы поверхностно-активного вещества на величину его адсорбции гидроксидом алюминия

Условия эксперимента: $\text{Al}(\text{OH})_3$ — $200 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, pH 7,0, τ = 60 мин, NaCl — $0.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$

Концентрация поверхностно-активного вещества, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	Адсорбция, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$		
	анионное поверхностно-активное вещество	катионное поверхностно-активное вещество	неионогенное поверхностно-активное вещество
10	10	25	40
50	40	120	200
100	100	220	370
250	180	920	940
500	400	2400	1170

образования, величина критической концентрации мицеллообразования составляет $150\text{--}200 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ [9].

На основании проведенных исследований предложена принципиальная схема электрофлотационной очистки сточных вод от труднорастворимых соеди-

нений Al^{3+} в присутствии ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} и поверхностно-активных веществ (рис. 4). Степень извлечения в электрофлотационной установке составляет $90\text{--}95\%$. Оставшаяся часть дисперсной фазы извлекается на микрофльтрационном модуле.

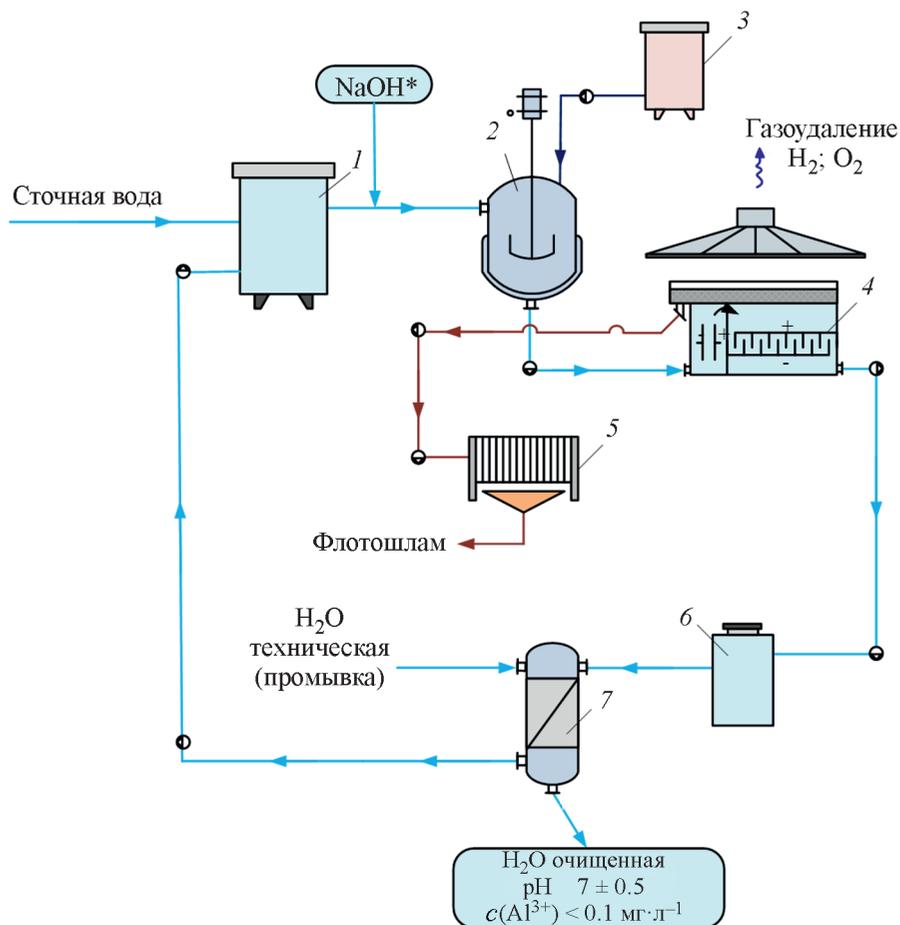


Рис. 4. Принципиальная схема электрофлотационной очистки сточных вод от труднорастворимых соединений Al^{3+} .

1 — накопитель сточной воды, 2 — реактор, 3 — емкость с анионным поверхностно-активным веществом, 4 — электрофлотатор, 5 — фильтр-пресс, 6 — промежуточная емкость, 7 — механический фильтр.

Добавление анионного поверхностно-активного вещества из расчета 5–10 мг·л⁻¹ на 100–200 мг·л⁻¹ Al³⁺ при наличии в растворе Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ необходимо для достижения высоких значений степени извлечения.

Процесс очистки воды протекает следующим образом. Сточная вода, загрязненная труднорастворимыми соединениями алюминия и ионами Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, поступает в емкость для приема сточной воды 1 (рис. 4). Далее очищаемая вода насосом подается в реактор 2, куда из емкости 3 дозируется анионное поверхностно-активное вещество. В реакторе происходит подщелачивание раствора до pH 6–7, формирование и укрупнение дисперсной фазы, представленной в основном взвешенными веществами и адсорбированными органическими компонентами.

Вода, содержащая дисперсную фазу, с помощью насоса подается в электрофлотационный модуль 4, где при pH 7 ± 0.5 происходит извлечение загрязнений в виде флотокомплексов в пенный продукт флотошлам, который далее отправляется на обезвоживание на рамный фильтр-пресс 5. В результате работы фильтр-пресса образуется сухой осадок, содержащий гидроксиды алюминия, магния, кальция и бария, органические примеси в виде анионного поверхностно-активного вещества. Полученный осадок утилизируется как твердый отход II класса опасности.

После ступени электрофлотации осветленная вода направляется на доочистку через промежуточную емкость 6 на механический фильтр 7 для доочистки от взвешенных веществ (размером до 1 мкм) и гарантии отсутствия «проскока» по ионам металлов.

Выводы

Ионы щелочно-земельных металлов, присутствующие в растворе, снижают степень электрофлотационного извлечения гидроксида алюминия в 3–4 раза, что обусловлено адсорбцией Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ на поверхности частиц Al(OH)₃.

Введение в раствор поверхностно-активных веществ независимо от их природы повышает степень извлечения дисперсной фазы. Максимальный эффект достигается при использовании анионного поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия, что связано с гидрофобизацией поверхности частиц Al(OH)₃.

Конфликт интересов

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

Благодарности

Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования им. Д. М. Менделеева на базе Российского химико-технологического университета за анализ растворов на содержание алюминия.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-24010.

Информация об авторах

Тхан Зо Хтай, ORCID: 0000-0002-6526-9751

Колесников Владимир Александрович (5.07.1952–3.08.2021), д.т.н., проф., ORCID: 0000-0002-3965-4728

Конькова Татьяна Владимировна, д.т.н., проф., ORCID: 0000-0002-7151-6317

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0002-4586-6612

Хейн Тху Аунг, к.т.н., ORCID: 0000-0002-7998-5599

Список литературы

- [1] *Ганиев И. Н., Алиев Д. Н., Нарзуллоев З. Ф.* Влияние добавок никеля на анодное поведение цинково-алюминиевых сплавов Zn₅Al, Zn₅₅Al в среде электролита NaCl // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 11. С. 1420–1426. <https://doi.org/10.1134/S0044461819110082> [*Ganiev I. N., Aliev J. N., Narzulloev Z. F.* An effect of nickel additives on anode behavior of zinc-aluminum alloys Zn₅Al, Zn₅₅Al in NaCl electrolyte // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 11. P. 1517–1523. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110089>].
- [2] *Скопинцев В. Д.* Оксидирование алюминия и его сплавов. М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. С. 113–120.
- [3] *Виноградов С. С.* Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. С. 165–172.
- [4] *Колесников В. А., Ильин В. И., Бродский В. А., Колесников А. В.* Электрофлотация в процессах доочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор. Часть 1 // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 4. С. 361–375. <https://doi.org/10.7868/S0040357117040054> [*Kolesnikov V. A., Il'in V. I., Brodskiy V. A., Kolesnikov A. V.* Electroflotation during wastewater treatment and extraction of valuable compounds from liquid technogenic waste: A review // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. N 4. P. 369–383. <https://doi.org/10.1134/S0040579517040200>].

- [5] Колесников А. В., Милютина А. Д., Ладыгина Ю. Ш., Колесников В. А. Разработка электрофлотационной технологии извлечения анионных поверхностно-активных веществ и ионов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 7. С. 939–948. <https://doi.org/10.1134/S0044461818070046> [Kolesnikov A. V., Milyutina A. D., Ladygina Y. S., Kolesnikov V. A. Development of electroflotation technology for extraction of anionic surfactants and nonferrous metal ions from wastewater produced at electroplating industries // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 7. P. 1081–1089. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070042>].
- [6] Aly Z., Graulet A., Scales N., Hanley T. Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: Characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. N 12. P. 3972–3986. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2305-6>
- [7] Ксенофонтов Б. С. Очистка сточных вод: кинетика флотации и флотокомбайны: М.: ИД «ФОРУМ»: ИНФРА-М, 2020. С. 128–140.
- [8] Kyzas G. Z., Matis K. A. Flotation in water and wastewater treatment // Processes. 2018. V. 6 (116). P. 1–16. <https://doi.org/10.3390/pr6080116>
- [9] Feket É., Lengyel B., Cserfalv T., Pajkossy T. Electrochemical dissolution of aluminium in electrocoagulation experiments // J. Solid State Electrochem. 2016. V. 20 (11). N 04. P. 3107–3114. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3195-6>
- [10] Hmidi K., Ksentini I., Mansour L. B. Treatment of olive-pomace oil refinery wastewater using combined coagulation-electroflotation process // J. Water Chem. Technol. 2017. V. 39. N 11. P. 275–280. <https://doi.org/10.3103/S1063455X17050046>
- [11] Mohtashami R., Shang J. Q. Electroflotation for treatment of industrial wastewaters // Environmental Processes. 2019. V. 6 (2). N 1. P. 325–353. <https://doi.org/10.1007/s40710-019-00348-z>
- [12] Paulista L. O., Presumido P. H., Theodoro J. D. P., Pinheiro A. L. N. Efficiency analysis of the electrocoagulation and electroflotation treatment of poultry slaughterhouse wastewater using aluminum and graphite anodes // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 25. N 05. P. 19790–19800. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2184-y>
- [13] Малькова Ю. О., Бродский В. А., Колесников В. А. Повышение эффективности электрофлотационного извлечения ионов Pb(II) из водных растворов в присутствии ионов Al(III) и Fe(III) в качестве коагулянтов // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. 2020. Т. 61. № 2. С. 166–173 [Malkova Y. O., Brodskiy V. A., Kolesnikov V. A. Increased efficiency of electroflotational extraction of lead(II) ions from water solutions in the presence of ions of aluminum(III) and iron(III) as coagulants // Mosc. Univ. Chem. Bull. 2020. V. 75. N 05. P. 135–141. <https://doi.org/10.3103/S002713142002008X>].
- [14] Филатова Е. Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2015. № 2 (13). С. 97–109.
- [15] Skender A., Moulai-Mostefa N., Tir M. Effects of operational parameters on the removal efficiency of non-ionic surfactant by electroflotation // Desalination Water Treat. 2012. V. 13 (1–3). P. 213–216. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.992>
-

СИНТЕЗ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ТАЛЛИЙ

© Д. С. Калягин^{1,2}, И. В. Смирнов^{1,2}, М. Д. Караван^{1,2}, В. В. Еремин¹,
Е. А. Верховская^{1,2}, Е. О. Калинин¹, Ю. Е. Ермоленко^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
193313, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

² Радиевый институт им. В. Г. Хлопина,
94021, г. Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

* E-mail: y.ermolenko@spbu.ru

Поступила в Редакцию 3 декабря 2020 г.
После доработки 17 сентября 2021 г.
Принята к публикации 17 сентября 2021 г.

Выполнен синтез, тестирование и выбор наиболее оптимальных образцов мембран, а также проведено комплексное исследование транспортных и аналитических характеристик мембранных материалов для потенциометрических сенсоров на основе халькогенидных стекол в системе $\text{TlI}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$. Установлено, что образцы таллий-селективных сенсоров с мембранами состава 20 мол% $\text{TlI}-30$ мол% $\text{Ag}_2\text{Se}-50$ мол% As_2Se_3 и 25 мол% $\text{TlI}-25$ мол% $\text{Ag}_2\text{Se}-50$ мол% As_2Se_3 характеризуются лучшими параметрами электродной функции (57–58 мВ/рТл), пределом обнаружения $3 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ и лучшими характеристиками селективности по отношению к ряду катионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: сенсоры на ионы таллия; предел обнаружения; селективность; экспресс-метод; электрохимическая ячейка; потенциометрическое определение

DOI: 10.31857/S0044461821090048

Метод химического анализа с использованием потенциометрических сенсоров (ионоселективных электродов) нашел широкое распространение в аналитической практике, так как позволяет решать основные задачи анализа смесей или индивидуальных веществ на содержание как макрокомпонентов, так и микроколичеств примесей с достаточной быстротой и надежностью [1], в частности, задачу экспресс-определения токсичных металлов, например таких, как ртуть, свинец, кадмий, медь, цинк, в технологических жидкостях [2, 3].

Потенциометрические сенсоры на ионы тяжелых металлов представляют собой обширный класс датчиков с мембранами на основе органических ионообменников, халькогенидных стекол и кристаллических ионных проводников. Важным требованием, предъявляемым к материалу мембраны высокоселективного потенциометрического сенсора, является высокая величина ионной проводимости потенциалопределяющего или химически связанного с ним иона в мем-

бранной матрице. Такими характеристиками обладают некоторые из применяемых в сенсорах материалы, в частности ряд халькогенидных стекол различного состава [4, 5], величина ионной проводимости которых составляет $10^{-5}-10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при комнатной температуре. Халькогенидные стекла также имеют хорошую механическую прочность и химическую стойкость в сильноокислых средах.

Цель работы — изготовление и выбор оптимальных составов образцов мембран для таллий-селективных сенсоров на основе комплексного исследования электропроводности и аналитических характеристик образцов халькогенидных стекол в системе $\text{TlI}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Экспериментальная часть

Стекла системы $\text{TlI}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ были синтезированы из исходных реактивов Ag_2Se и TlI квалификации х.ч. и полученного нами As_2Se_3 , чистота

мышьяка и селена, используемых для синтеза, — квалификации х.ч., все реактивы производства АО «ЛенРеактив».

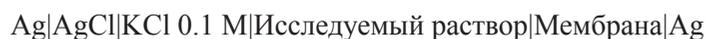
Синтез As_2Se_3 выполнен по разработанной нами методике. Ампулу с навесками мышьяка и селена в стехиометрическом соотношении общей массой 10–35 г медленно нагревали до 400–450°C. При этой температуре расплав выдерживали не менее 1 сут для прохождения гетерогенной реакции взаимодействия мышьяка с селеном. Затем температуру повышали до 850–900°C, при этой температуре расплав выдерживали в течение 10–12 ч. Охлаждение расплава проводили на воздухе.

Все стекла шести составов (навески по 3–5 г смесей TlI , Ag_2Se , As_2Se_3) в заданных соотношениях (10, 15, 20, 25, 30, 40 мол% TlI –40, 35, 30, 25, 20, 10 мол% Ag_2Se –50 мол% As_2Se_3) помещали в кварцевые ампулы при остаточном давлении воздуха ~0.1 Па. Синтез образцов стекол проводили в следующем режиме: температуру печи с образцами медленно поднимали до 450°C, ампулы выдерживали 6–8 ч, после чего температуру повышали до 950°C, при которой расплав выдерживали около 1 сут и перемешивали через каждые 2 ч; далее температуру снижали до 600°C и расплав выдерживали в ампулах в течение 4–5 ч. Затем расплав охлаждали до 50°C со скоростью 80–100 град·с⁻¹. Контроль стеклообразного состояния осуществляли с помощью рентгенофазового анализа

(ДРОН-6, НПО «Буревестник»). Таким образом были получены как образцы стекла As_2Se_3 (в дальнейшем они использовались как стеклообразователь), так и многокомпонентные таллийсодержащие халькогенидные стекла шести составов со следующим содержанием TlI , Ag_2Se и As_2Se_3 (мол%) соответственно: 10–40–50, 15–35–50, 20–30–50, 25–25–50, 30–20–50, 40–10–50.

Исследование температурных зависимостей электропроводности образцов выполнено методом импедансной спектроскопии на установке Novocontrol Concept 40 (Novocontrol Technologies) в диапазоне частот 20 МГц–10 Гц в интервале температур 18–115°C.

В работе были изготовлены три потенциометрические ячейки, каждая из которых состояла из шести мембран на основе халькогенидных стекол различных составов, что позволяло тестировать одновременно все образцы в режиме реального времени для определения их чувствительности, селективности, быстродействия, стабильности электродной функции. Конструкция ячеек представляла собой общий пластиковый корпус с шестью отверстиями под мембраны диаметром 6 мм и толщиной от 1.5 до 2.0 мм с твердым серебряным контактом, халькогенидные стеклянные мембраны были вклеены в пластиковый корпус с помощью эпоксидного клея ЭДП (ООО «НПК Синтек»). В работе была использована следующая гальваническая схема измерительной цепи:



Потенциалы ячейки измеряли с помощью иономера Mettler Toledo S40 (Mettler Toledo) с входным сопротивлением 10^{11} Ом. В качестве растворов для построения градуировочных графиков применяли: растворы 10^{-1} – 10^{-6} моль·л⁻¹ $TlNO_3$ и растворы 10^{-1} – 10^{-6} моль·л⁻¹ $TlNO_3$ с постоянной ионной силой (использовался раствор 0.1 моль·л⁻¹ KNO_3). Реактивы и кислоту HCl (все марки ч.д.а. производства АО «ЛенРеактив») применяли без дополнительной очистки.

Сенсоры присоединяли к иономеру через специальный коммутатор, что позволяло последовательно снимать показания значений потенциалов с шести сенсоров. Измерения проводили до установления постоянного значения потенциала, когда его изменения не превышали ± 0.2 мВ·мин⁻¹. Контроль за изменением поверхности мембран после влияния агрессивных сред проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре полного отражения Rigaku Nanohunter II (Rigaku Corp.).

Для подтверждения отсутствия травления поверхности материала образцы стекол были исследованы с помощью электронного микроскопа Evex Mini-SEM

SX-3000 (Carl Zeiss). В качестве образцов мембран для таллий-селективных сенсоров были исследованы все шесть составов халькогенидных стекол 10, 15, 20, 25, 30, 40 мол% TlI –40, 35, 30, 25, 20, 10 мол% Ag_2Se –50 мол% As_2Se_3 . Определение коэффициентов селективности для таллий-селективных сенсоров было выполнено методом смешанных растворов. Для этого использовались растворы 10^{-5} – 10^{-2} М $TlNO_3$ и 0.1–0.01 М растворы, содержащие мешающие ионы тяжелых металлов: $Cd(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ (все реактивы марки ч.д.а. АО «ЛенРеактив» использовались без дополнительной очистки). Потенциометрические измерения селективности проводили в электродных ячейках с мембранами трех составов, содержащих 15, 25, 40 мол% TlI (см. таблицу).

Обсуждение результатов

При комнатной температуре величина общей проводимости стекол, содержащих 10 мол%

Коэффициенты селективности сенсоров на ионы таллия с халькогенидными стеклянными мембранами на основе ТII–Ag₂Se–As₂Se₃ с различным содержанием ТII

Коэффициент селективности $K_{A/B}$	15 мол% ТII	25 мол% ТII	40 мол% ТII
$K_{Tl^+/Cu^{2+}}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$
$K_{Tl^+/Ni^{2+}}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
$K_{Tl^+/Cd^{2+}}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
$K_{Tl^+/Pb^{2+}}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$

ТII–40 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, составляет $3.2 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹, а энергия активации проводимости $E_{акт} = 0.60$ эВ; для стекол с содержанием 40 мол% ТII–10 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ общая проводимость составляет $9.6 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹, $E_{акт} = 0.62$ эВ. Существенное увеличение проводимости стекол (приблизительно в 30 раз) с увеличением содержания селенида серебра от 10 до 40 мол% в области температур 0–115°C можно объяснить не только увеличением концентрации ионов серебра или их подвижности. Такая существенная зависимость, на наш взгляд, связана со значительными изменениями зонной структуры образцов стекла и возрастающим влиянием вклада электронной составляющей проводимости. Из полученных данных по электропроводности образцов стекол различного состава можно предположить, что лучшими составами для использования в качестве мембран таллий-селективных сенсоров будут образцы с содержанием 10–25 мол% ТII–40–25 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, которые характеризуются максимальной электропроводностью (рис. 1).

Принципиально важной характеристикой мембранных материалов химических сенсоров является

их химическая устойчивость в сильноокислых средах. Исследование состава поверхности всех мембранных материалов было осуществлено с целью контроля влияния агрессивных сред на рабочие характеристики химических сенсоров. Состав поверхности трех типов образцов стекла исследовали на примере двух мембранных композиций 15 мол% ТII–35 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ и 30 мол% ТII–20 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ (новые полированные образцы стекла; образцы после длительного выдерживания в 10⁻¹ М растворе HCl; образцы после длительного взаимодействия с 10⁻¹ М раствором TiNO₃).

Анализ полученных спектральных характеристик позволяет заключить, что состав поверхности исследуемых образцов не изменяется при взаимодействии с растворами соляной кислоты (отсутствуют и следы травления), также не было обнаружено и адсорбции потенциалоопределяющего иона таллия. Образцы с мембранами состава 20 мол% ТII–30 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ и 25 мол% ТII–25 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ характеризуются лучшими параметрами электродной функции (57–58 мВ/рТl) и пределом обнаружения ионов таллия $3 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ (рис. 2).

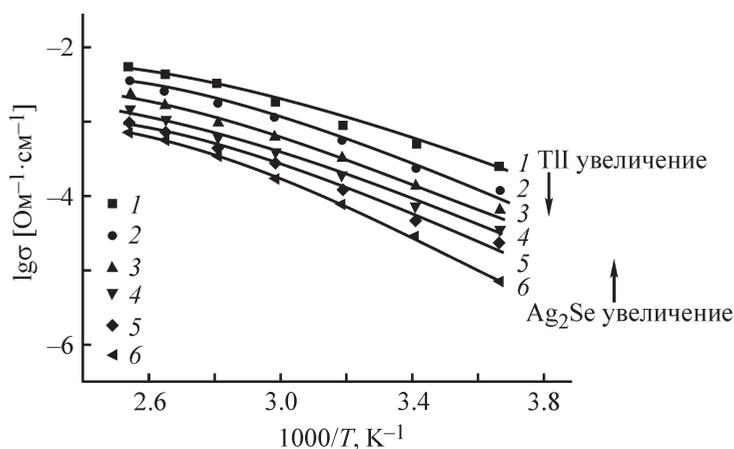


Рис. 1. Общая удельная электропроводность мембран химических сенсоров в системе ТII–Ag₂Se–As₂Se₃.

1 — 10 мол% ТII–40 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, 2 — 15 мол% ТII–35 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, 3 — 20 мол% ТII–30 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, 4 — 25 мол% ТII–25 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, 5 — 30 мол% ТII–20 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃, 6 — 40 мол% ТII–10 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃.

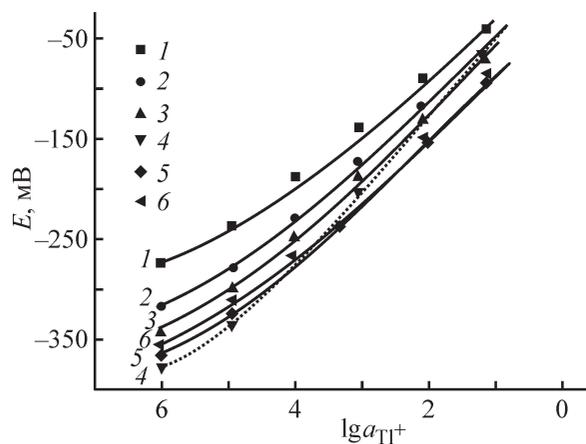


Рис. 2. Электродные функции таллий-селективных сенсоров с различным составом халькогенидных стеклянных мембран.

- 1 — 10 мол% TlI–40 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃,
 2 — 15 мол% TlI–35 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃,
 3 — 20 мол% TlI–30 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃,
 4 — 25 мол% TlI–25 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃,
 5 — 30 мол% TlI–20 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃,
 6 — 40 мол% TlI–10 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃.

Выводы

На основе изученных параметров проводимости и аналитических характеристик мембранных материалов в системе TlI–Ag₂Se–As₂Se₃ установлено, что образцы таллий-селективных сенсоров с мембранами состава 20 мол% TlI–30 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ и 25 мол% TlI–25 мол% Ag₂Se–50 мол% As₂Se₃ характеризуются лучшими параметрами электродной функции (57–58 мВ/рТl), пределом обнаружения по ионам таллия $3 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ и лучшими характеристиками селективности по отношению к ряду катионов тяжелых металлов.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00143).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Ю. Е. Ермоленко, И. В. Смирнов предложили цель работы и методику эксперимента; Д. С. Калягин и М. Д. Караван синтезировали образцы и провели потенциометрические исследования; Е.А. Верховская и В. В. Еремин провели исследования методом им-

педанской спектроскопии на установке Novoscontrol Concept 40; Д. С. Калягин и Е. О. Калинин проводили эксперименты по рентгенофазовому анализу и электронной микроскопии.

Информация об авторах

- Калягин Дмитрий Сергеевич,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9749-1445>
 Смирнов Игорь Валентинович, д.х.н., проф.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0082-8524>
 Караван Мария Дмитриевна, к.х.н., доцент,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0290-4324>
 Еремин Вячеслав Валентинович, к.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0511-3173>
 Верховская Екатерина Андреевна,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2668-117X>
 Калинин Евгений Олегович,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7894-3055>
 Ермоленко Юрий Евгеньевич, д.х.н., проф.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6478-2214>

Список литературы

- [1] Zdrachek E., Bakker E. Potentiometric Sensing // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. P. 2–26. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04681>
- [2] Faridan A., Bahmaei M., Sharif A. M. Simultaneous determination of Hg(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) by anodic stripping voltammetry using modified carbon paste ionic liquid electrode // *Anal. Biochem. Electrochem.* 2020. V. 12. N 6. P. 810–827. http://www.abechem.com/article_43204.html
- [3] Wang N., Zhao W., Shen Z., Sun S., Dai H., Ma H., Lin M. Sensitive and selective detection of Pb (II) and Cu (II) using a metal-organic framework/polypyrrole nanocomposite functionalized electrode // *Sens. Actuators B.* 2020. V. 304. P. 1342–1348. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127286>
- [4] Privett B. J., Shin J. H., Schoenfisch M. H. Electrochemical sensors // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 4723–4741. <https://doi.org/10.1021/ac101075n>
- [5] Калягин Д. С., Ермоленко Ю. Е., Алексеев И. Е., Бычков Е. А., Кротов С. А., Мельникова Н. А., Мурин И. В., Власов Ю. Г. Халькогенидные стекла на основе Ag₂S–As₂S₃–TlI как перспективный материал для твердофазных химических сенсоров // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. № 8. С. 1059–1063. [Kalyagin D. S., Ermolenko Yu. E., Alekseev I. E., Bychkov E. A., Krotov S. A., Mel'nikova N. A., Murin I. V., Vlasov Yu. G. Ag₂S–As₂S₃–TlI chalcogenide glasses as perspective material for solid-state chemical sensors // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 8. P. 1044–1048. <https://doi.org/10.1134/S1070427214080060>].

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСИЛАЗАНА ПУТЕМ АММОНОЛИЗА ДИХЛОРСИЛАНА В НУКЛЕОФИЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

© А. В. Барышева^{1,2}, Г. М. Мочалов^{1,2}, С. С. Суворов²

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24

² ООО «Фирма «ХОРСТ»,
117534, г. Москва, ул. Академика Янгеля, д.14, к. 2, кв. 257
E-mail: alex.barysheva@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 июня 2021 г.
После доработки 23 сентября 2021 г.
Принята к публикации 23 сентября 2021 г.

Исследован процесс получения неорганического полисилазана аммонолизом дихлорсилана в пиридине. При увеличении потока аммиака в реактор молярная масса полисилазана уменьшается, а структура полимерной молекулы становится более линейной. Уменьшение потока приводит не только к росту молярной массы продукта, но и к появлению разветвленных участков полимерной цепи. Минимальное необходимое количество пиридина, обеспечивающее высокий выход продукта, составило 2.6 моль на 1 моль дихлорсилана. Снижение температуры синтеза приводит к повышению выхода продукта.

Ключевые слова: неорганический полисилазан; пиридин; поликонденсация; ИК-спектры; аммонолиз
DOI: 10.31857/S004446182109005X

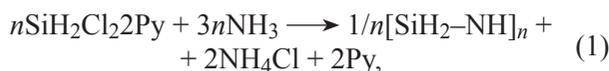
Неорганический полисилазан является перспективным материалом для получения пленок оксида и нитрида кремния [1, 2]. Полученные из полисилазана пленки обладают высокой твердостью (9Н), устойчивостью к высоким температурам и истиранию, кислотостойкостью и устойчивостью к влиянию атмосферного воздуха [1–4].

При использовании неорганического полисилазана для формирования пленок оксида и нитрида кремния становится возможным создание прозрачного покрытия толщиной от десятков до десятых долей микрометра. Полисилазан обладает хорошей адгезией ко многим материалам, таким как стекло, поликарбонат, полиметилметакрилат, полиэтилен, металлы и сплавы, мрамор, лаки и т. д. По адгезионным свойствам полисилазан превосходит многие другие прекурсоры пленок нитрида или оксида кремния, такие

как эфиры кремниевой кислоты, хлориды кремния, алкоксисиланы и др. Сочетание адгезионных свойств с возможностью нанесения очень тонких покрытий делает полисилазан перспективным материалом для микроэлектроники, автомобильной и авиационной промышленности.

Наиболее применяемым на практике методом синтеза неорганического полисилазана является реакция аммонолиза раствора дихлорсилана в пиридине. Также известны способы синтеза полисилазана в других растворителях — ксилоле, дихлорметане, бензоле, тетрагидрофуране [5–9]. Во всех публикациях образование полисилазана проводили по реакции поликонденсации аммиака с дихлорсиланом в соответствии с уравнением (1) в среде растворителя. Использование нуклеофильного растворителя существенно повышает выход полисилазана за счет

связывания хлорида водорода, выделяющегося при поликонденсации. Кроме того, реакция аммонолиза дихлорсилана в нуклеофильном растворителе проходит через промежуточную стадию образования аддукта дихлорсилана с растворителем по реакции (2) [10]. Использование аддукта позволяет существенно снизить реакционную способность дихлорсилана при взаимодействии с аммиаком. Это способствует контролируемому протеканию реакции с образованием полимерных молекул. Авторами публикаций было установлено, что наилучшим нуклеофильным растворителем является пиридин.



Использование пиридина в качестве растворителя для длительного хранения полисилазана нежелательно, так как пиридин обладает высокой гидрофильностью и активно поглощает воду из атмосферы, а хранение раствора полисилазана в загрязненной водой пиридине приводит к постепенному гидролизу полисилазана и его гелированию. Кроме того, пиридин катализирует реакцию конденсации полисилазана с выделением водорода и образованием разветвленных структур с более высокой молярной массой, что также приводит к гелированию раствора. В связи с этим при производстве товарного раствора полисилазана пиридин заменяют на инертный растворитель, чаще всего на дибутиловый эфир или ксилол. Это связано с тем, что ксилол и дибутиловый эфир ингибируют реакцию конденсации полисилазана [5].

Пленки, получаемые из неорганического полисилазана, характеризуются достаточно высоким значением усадки (20% при температуре пиролиза 400°C) [1, 6]. Такое высокое значение усадки приводит к напряжениям в полученной пленке и затем к образованию дефектов. Усадка зависит от структуры полимерной молекулы, а низкая усадка характерна для неорганического полисилазана с разветвленной структурой, которая формируется за счет замещения атома водорода в группе N—H атомом кремния. При этом отношение количества атомов кремния в молекуле полисилазана к атомам азота возрастает и приближается к 3:1. Поскольку при пиролизе идет реакция дегидрирования, уменьшение количества атомов водорода в молекуле исходного полисилазана приводит к формированию более плотной структуры при пиролизе и уменьшению значения усадки. Однако увеличение отношения кремния к азоту в

молекуле полисилазана приводит к образованию при пиролизе пленки смешанного состава, состоящей из кремния и нитрида кремния. На практике пространственно-разветвленный полисилазан используют для формирования оксидных или оксидно-нитридных пленок при полимеризации во влажной среде.

Возможно также изменение структуры полисилазана за счет реакции поликонденсации с образованием пространственно-сшитых цепей и увеличением молекулярной массы полимера. Влияние этой реакции на структуру и молярную массу полисилазана исследовано в [5]. Пиридин и особенно аммиак стимулируют реакцию поликонденсации, которую проводили отдельной стадией после синтеза олигомера линейного полисилазана в пиридине. Методика синтеза заключалась в длительном (4 ч) нагревании раствора полисилазана в пиридине в присутствии избытка аммиака. Реакция взаимодействия полисилазана с аммиаком приводила к пространственной сшивке молекул полисилазана за счет образования связей между двумя атомами кремния через имидную группу с выделением водорода, при этом отношение Si:N в молекуле неорганического полисилазана уменьшалось. Отмечено, что ксилол и другие инертные растворители ингибируют реакцию между полисилазаном и аммиаком. Уменьшение отношения Si:N благоприятствует получению нитридокремниевых пленок при пиролизе пространственно-сшитого полисилазана.

Цель работы — выяснение влияния условий протекания реакции аммонолиза дихлорсилана (температура проведения процесса, концентрация реагентов в реакционной смеси и скорость прибавления реагентов в реакционную зону) на структуру полученного полисилазана, а также на выход продукта и производительность этого процесса.

Экспериментальная часть

Для экспериментов использовали дихлорсилан с содержанием основного компонента не менее 99.9% (ООО «Фирма «ХОРСТ»), безводный аммиак 99.9999% (ООО «Фирма «ХОРСТ»), дибутиловый эфир (Acros Organics) с содержанием основного компонента 99+% и пиридин (АО «Вектон») с содержанием основного компонента 99.99%. Газообразный азот 5.0 (99.999%) производства АО «Линде Газ Рус» для продувки реактора, влажность контролировали анализатором влажности ИВГ-1, МК-С, содержание воды в азоте не превышало 0.5 ppm.

Синтез проводили в трехгорлой колбе емкостью 2 л, оснащенной верхнеприводной мешалкой, входом для газообразного азота, дихлорсилана и аммиака,

а также обратным теплообменником для улавливания паров растворителя. Из-за того что неорганический полисилазан и дихлорсилан чувствительны к воде, синтез проводили при непрерывной продувке реактора потоком газообразного азота с расходом $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Колбу помещали в ванну, заполненную теплоносителем (рис. 1). Для поддержания заданной температуры теплоносителя использовали термостат.

В реактор вводили пиридин и устанавливали требуемую температуру теплоносителя в ванне с реактором. При перемешивании в реактор вводили 110 г дихлорсилана, расход дихлорсилана составлял $2.2 \text{ г} \cdot \text{мин}^{-1}$. Значение расхода дихлорсилана было выбрано максимально возможным при условии отсутствия проскока из реактора. В результате реакции был получен твердый белый аддукт состава $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Py}$. Аммонолиз аддукта проводили путем введения в систему 73 г газообразного аммиака при расходе $0.5\text{--}4 \text{ г} \cdot \text{мин}^{-1}$.

В результате реакции аммиака с аддуктом получали растворенный в пиридине полисилазан и твердый нерастворимый в пиридине хлорид аммония. Нерастворимый осадок NH_4Cl отделяли от раствора фильтрованием в атмосфере азота.

ИК-спектрометрический анализ образцов неорганического полисилазана (в таблетках с KBr) проводили на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu FTIR-8400S. На осмометре Osmomat 070 (Gonotec GmbH) определяли молярную массу полисилазана, полученного с различным расходом аммиака. Для калибровки осмометра использовали четыре калибровочных раствора с концентрациями фенолфталеина 2, 4, 8, 12 $\text{ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$ в пиридине. Измерение проводили при температуре 80°C .

Количество синтезированного полисилазана вычисляли по его массовой доле в пиридине, которую определяли гравиметрическим методом после фильтрации синтез-продукта путем испарения растворителя в вакууме из навески раствора.

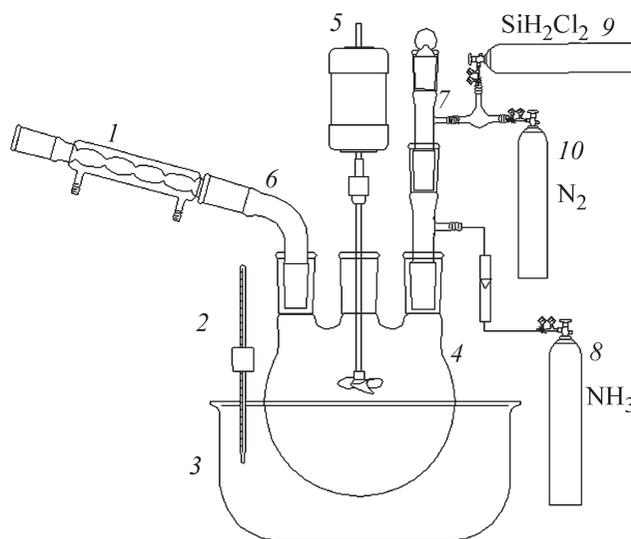


Рис. 1. Схема установки для синтеза полисилазана.

1 — обратный холодильник; 2 — термометр; 3 — охлаждаемый термостат; 4 — трехгорлая колба (реактор); 5 — верхнеприводная мешалка; 6, 7 — аллонж; 8 — баллон с аммиаком; 9 — баллон с дихлорсиланом; 10 — баллон с азотом.

Обсуждение результатов

Для экономии ресурсов целесообразно проводить синтез с использованием минимального количества растворителей. Пошаговое уменьшение массы пиридина с 982 до 228 г не приводило к изменению выхода продукта (табл. 1). При количестве пиридина 228 г отношение его количества к количеству дихлорсилана составляет 2.6 моль/моль, что на 23% превышает стехиометрически необходимое количество пиридина для образования аддукта с дихлорсиланом. При 147 г (1.7 моль/моль) пиридина выход полисилазана ожидаемо снизился, что связано с неполным связыванием дихлорсилана в аддукт.

Таблица 1

Влияние отношения мольного количества пиридина к дихлорсилану на выход полисилазана в реакции аммонолиза дихлорсилана

Масса пиридина, г	Масса дихлорсилана, г	Отношение мольного количества пиридина к дихлорсилану	Выход полисилазана, %
982	110	11.4	65 ± 6
621	110	7.2	69 ± 6
326	110	3.8	70 ± 6
228	110	2.6	72 ± 6
147	110	1.7	49 ± 4

Максимальный достигнутый в экспериментах выход полисилазана 69% не является количественным, что объясняется частичной потерей дихлорсилана из-за реакции его диспропорционирования до силана, монохлорсилана, трихлорсилана и тетрахлорида кремния, которая катализируется пиридином [11], а также его неполным связыванием в аддукт.

При проведении синтеза при температуре 20°C в реакторе образовывался высокомолекулярный полимер, который представляет собой желеобразный раствор полисилазана в пиридине со взвесью хлорида аммония. Отделить раствор полисилазана в пиридине от взвеси хлорида аммония не удалось ни отстаиванием, ни фильтрованием. Попытка селективного растворения полисилазана в дибутиловом эфире также не удалась, что может свидетельствовать о слишком высокой молекулярной массе полимера. Следовательно,

при температуре 20°C реакция поликонденсации приводит к получению продукта с высокой молярной массой. Снижение температуры синтеза до -30°C [6] позволило получить продукт, хорошо растворимый в пиридине и дибутиловом эфире.

В ИК-спектре образца, полученного при максимальном расходе аммиака в реакции аммонолиза дихлорсилана, регистрируется область, соответствующая поглощению связей N—H (3380 см⁻¹) (рис. 2). В ИК-спектре образца, полученного с минимальным расходом аммиака, эта область практически не фиксируется. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что при малом расходе аммиака в реакционной зоне возникает избыток дихлорсилана, который приводит к протеканию аммонолиза по уравнению (3) с образованием разветвленных цепей путем замены связей N—H на N—Si:

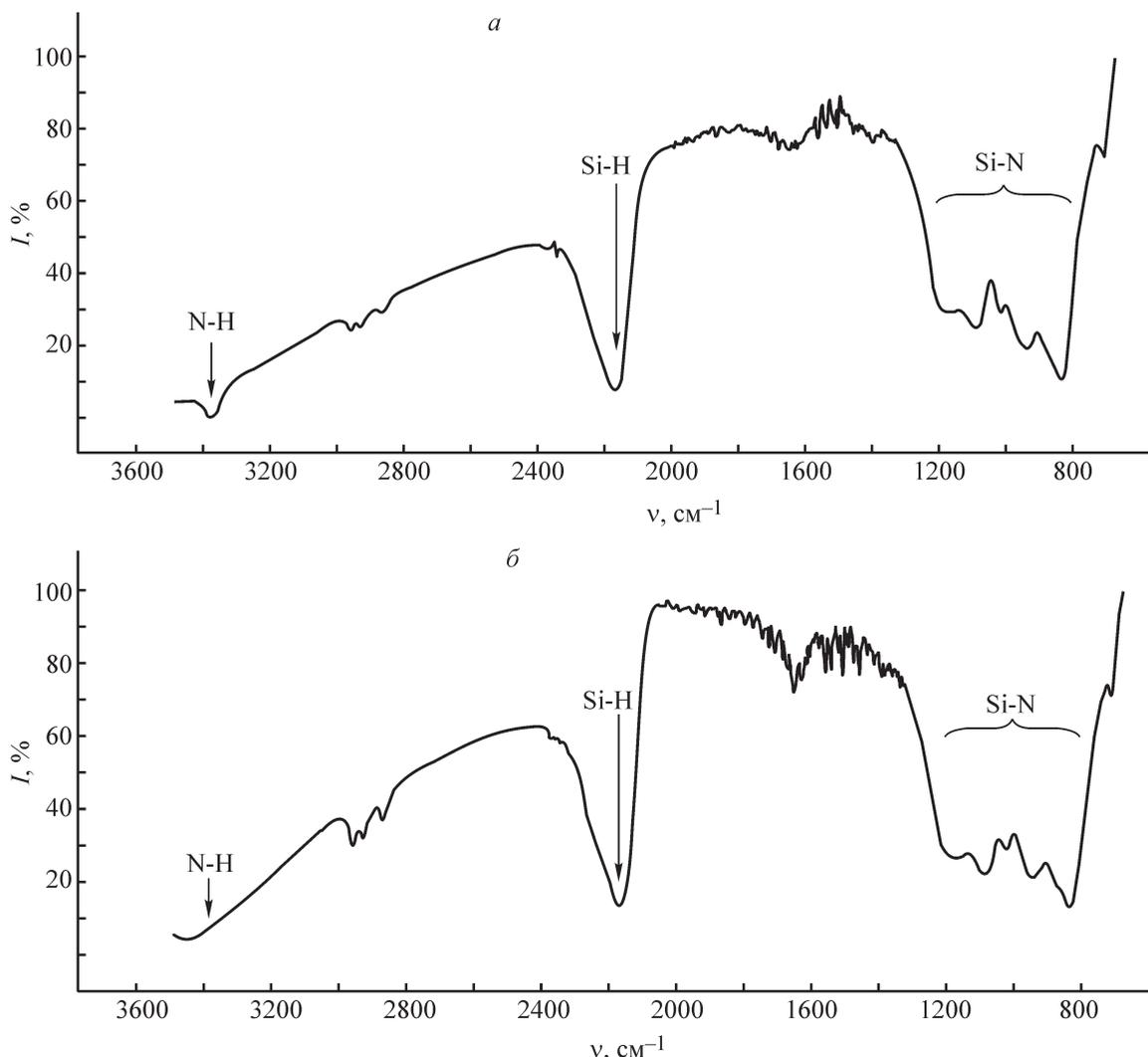
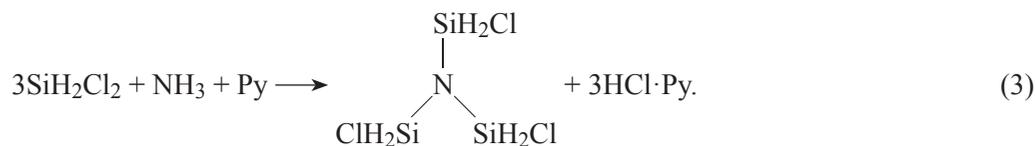


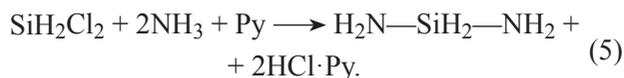
Рис. 2. ИК-спектры образцов неорганического полисилазана, полученного аммонолизом дихлорсилана при максимальном (а) и минимальном (б) расходе аммиака.



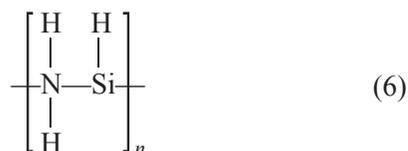
При протекании реакции по данному механизму структура получаемого полисилазана соответствует



Таким образом, при малом расходе аммиака образуются молекулы полисилазана с высокой степенью разветвления. При большом расходе аммиака в зоне ввода формируется локальная область его повышенной концентрации, что приводит к протеканию реакции в этой области по уравнению (5) с образованием силандиамина:



При протекании реакции по данному механизму предположительно образуется линейная цепь с полимерной структурой:



Эти предположения позволяют объяснить причину сохранения связей N—H в образце, полученном при максимальном расходе аммиака, и их практическое отсутствие в образце, полученном при минимальном расходе аммиака.

Таблица 2

Молярная масса полисилазана при различном массовом расходе аммиака в реакции аммонолиза дихлорсилана

Массовый расход NH ₃ , г·мин ⁻¹	Молярная масса полисилазана, г·моль ⁻¹
0.5	3000 ± 400
1.0	2000 ± 300
1.2	1500 ± 200
1.8	1000 ± 100
2.5	900 ± 100
4.0	610 ± 80

Силандиамин [SiH₂(NH₂)₂] постепенно реагирует с дихлорсиланом с образованием линейного полисилазана и с сохранением связей N—H. Можно предположить, что в случае высокого расхода аммиака образуется большое количество молекул силандиамина, которые являются точкой роста большого количества коротких цепей полисилазана. Для подтверждения этого предположения были определены молярные массы полисилазана при различных массовых расходах NH₃ (табл. 2).

При увеличении расхода аммиака молярная масса полисилазана уменьшается. Это подтверждает приведенное выше предположение о синтезе большого количества силандиамина в локальной зоне избыточной концентрации аммиака с дальнейшим образованием короткоцепочечного линейного полисилазана, в котором связи N—H сохранены. Уменьшение расхода аммиака приводит не только к росту молярной массы продукта, но и к появлению разветвленных участков полимерной цепи с уменьшением количества связей N—H в полимерной цепи.

Выводы

Руководствуясь принципами ресурсосбережения, целесообразно проводить синтез полисилазана при мольном соотношении растворителя пиридина и дихлорсилана 3:1. При реакции аммонолиза полученного аддукта высокий расход аммиака приводит к формированию большого количества линейных молекул полисилазана с относительно небольшой молярной массой — 610 ± 80 г·моль⁻¹ и предположительным соотношением кремния и азота 1:1. Малый расход аммиака приводит к формированию молекул полисилазана с высокой степенью разветвления и относительно высокой молярной массой — 3000 ± 400 г·моль⁻¹. В этом случае соотношение кремния и азота приближается к 3:1.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке грант-программы «УМНИК» 2019 Фонда Бортника в рамках реализации научного проекта «Разработка технологии получения товарного раствора полисилазана для формирования защитных покрытий».

Конфликт интересов

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

Благодарности

Авторы статьи благодарят Матвеева Александра Константиновича, директора ООО «Фирма «ХОРСТ», за предоставленные материалы и оборудование.

Информация об авторах

Барышева Александра Владимировна, инженер
ООО «Фирма «ХОРСТ»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4890-5194>

Мочалов Георгий Михайлович, д.т.н., доцент, профессор кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» НГТУ им. П. Е. Алексеева, начальник аналитического отдела ООО «Фирма «ХОРСТ»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6391-5564>

Суворов Сергей Сергеевич, к.х.н., технический директор ООО «Фирма «ХОРСТ»,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1913-0764>

Список литературы

- [1] Günthner M., Wang K., Bordia R. K., Motz G. Conversion behaviour and resulting mechanical properties of polysilazane-based coatings // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. N 9. P. 1883–1892. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.005>
- [2] Zhan Y., Grottenmüller R., Li W., Javaid F., Riedel R. Evaluation of mechanical properties and hydrophobicity of room-temperature, moisture-curable polysilazane coatings // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. N 21. P. 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.50469>
- [3] Morlier A., Cros S., Garandet J. P., Alberola N. Structural properties of ultraviolet cured polysilazane gas barrier layers on polymer substrates // *Thin Solid Films.* 2014. V. 550. P. 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.140>
- [4] Ohishi T., Yanagida K. Preparation and gas barrier characteristics of polysilazane derived multi-layered silica thin films formed on alicyclic poly imide film using ultraviolet irradiation // *Mater. Sci. Appl.* 2014. V. 5. N 3. P. 105–111. <https://doi.org/10.15761/FNN.1000131>
- [5] Isoda T., Kaya H., Nishii H., Funayama O., Suzuki T., Tashiro Y. Perhydropolysilazane precursors to silicon nitride ceramic // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1992. V. 2. P. 151–160. <https://doi.org/10.1007/BF00696542>
- [6] Pat. US 0004421 A1 (publ. 2015). Inorganic polysilazane resin.
- [7] Funayama O., Tashiro Y., Kamo A., Okumura M., Isoda T. Conversion mechanism of perhydropolysilazane into silicon nitride-basic ceramics // *J. Mater. Sci.* 1994. V. 29. P. 4883–4888. <https://doi.org/10.1007/BF00356538>
- [8] Seyferth D., Wiseman G. H., Prud'homme. A liquid silazane precursor to silicon nitride // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. V. 66. P. C-13–C-14. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09979.x>
- [9] Pat. US 4950381 A (publ. 1990). Polysilazane and method for synthesis thereof.
- [10] Seyferth D., Wiseman G. H. High-yield synthesis of Si₃N₄/SiC ceramic materials by pyrolysis of a novel polyorganosilazane // *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. V. 67. P. C-132–C-133. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19620.x>
- [11] Campbell-Ferguson H. J., Ebsworth E. A. V. Adducts formed between some halogenosilanes and the organic bases pyridine, trimethylamine, and tetramethylethylenediamine. Part I. Stoichiometry // *J. Chem. Soc. A.* 1966. P. 1508–1514. <https://doi.org/10.1039/J19660001508>
- [12] Pat. US 0106576 A1 (publ. 2014). Inorganic polysilazane, silica film-forming coating liquid containing same, and method for forming silica film.
- [13] Гришнова Н. Д., Мочалов Г. М., Гусев А. В., Моисеев А. Н., Балановский Н. В., Харина Т. П. Каталитическая активность анионообменных смол в реакции диспропорционирования трихлорсилана // *ЖПХ.* 1999. Т. 72. № 10. С. 1667–1672 [Grishnova N. D., Gusev A. V., Moiseev A. N., Mochalov G. M., Balanovsky N. V., Harina T. P. Catalytic activity of anion-exchange resins in disproportionation of trichlorosilane // *Russ. J. Appl. Chem.* 1999. V. 72. N 10. P. 1761–1766].

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ МЕДЬ И АСКОРБИНОВУЮ КИСЛОТУ

© Е. В. Воробьева

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

Поступила в Редакцию 9 ноября 2020 г.
После доработки 8 сентября 2021 г.
Принята к публикации 8 сентября 2021 г.

Методом ИК-спектроскопии изучена термоокислительная стойкость полиэтиленовых пленок, содержащих аскорбиновую кислоту и дисперсную медь. Экспериментально показано, что при совместном введении в полиэтилен аскорбиновой кислоты и дисперсной меди наблюдается небольшой синергический эффект увеличения термоокислительной стойкости в полученном композите. Предложена схема, объясняющая причины наблюдаемого эффекта увеличения термоокислительной стойкости полиэтилена. Выявлено оптимальное соотношение концентраций меди и аскорбиновой кислоты, приводящее к эффективному увеличению термоокислительной стойкости полимерной пленки. Выбор модификаторов и их концентраций в полимере произведен в соответствии с основными требованиями к составу оксо-добавок для полиолефинов.

Ключевые слова: полиэтилен; термоокисление; индукционный период окисления; аскорбиновая кислота; медь; синергический эффект; оксо-добавки

DOI: 10.31857/S0044461821090061

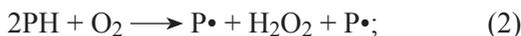
Последние десятилетия промышленность постоянно наращивала объемы производства полимерных материалов, в том числе и полиолефинов (Р). Однако биоразложение отработанных полимеров в отличие от других материалов протекает очень медленно, поэтому количество полимерных отходов постоянно растет. В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды полимерными отходами является одной из самых острых. Сложившаяся экологическая ситуация требует разработки и внедрения новых материалов, способных к быстрой биодegradации или биоразложению. В настоящее время рынок биоразлагаемых пластиков на основе полигидроксиалканатов, поликапролактона, полилактида очень невелик по сравнению с рынком, номенклатурой и объемами производств традиционных углеводородных полимерных материалов. Лучшим выходом из этой ситуации является разработка специальных оксо-добавок для полимеров, которые обеспечивают их быструю деградацию в биотической среде после периода эксплуатации и стадии абиотического окисления [1, 2].

Одна из стратегий создания оксо-добавок и соответственно оксо-биодegradируемых полиолефинов заключается в следующем. В состав комплексной оксо-добавки вводят антиоксидант, ингибирующий процесс окисления и способствующий сохранению потребительских свойств во время заявляемого периода эксплуатации, и катализатор процесса окисления, обеспечивающий быстрый процесс стадии абиотического окисления и деструкции полимера [3–5]. Варьируя соотношение этих двух компонентов в составе добавки или в составе самого полимера, можно регулировать срок эксплуатации получаемого оксо-биоразлагаемого материала. Обычно в качестве катализатора окисления используют соединения металлов переменной валентности, реже фотосенсибилизирующие вещества. Например, применяемая для полиолефинов оксо-добавка D₂W (Symphony Environmental Technologies plc.) содержит несколько соединений переходных металлов (кобальта, железа, марганца, меди, цинка, церия, никеля) [5]. Антиоксидантами в составе оксо-добавок

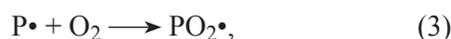
могут быть как синтетические продукты, так и органические соединения природного происхождения. Природные антиоксиданты в составе оксо-добавок являются приоритетными, так как они нетоксичны, повышают вероятность успешной ассимиляции полимера микроорганизмами [6]. В составе запатентованных оксо-биоразлагающих добавок [7, 8] присутствуют стеарат кобальта и лимонная кислота; в [9] оксо-биоразлагаемые изделия из пластика содержат соли металлов (Fe, Se, Co, Mn, Cu) и стерически затрудненный амин; многослойная биоразлагаемая пленка, описанная в [10], содержит оксо-добавку, состоящую из карбоксилата металла и алифатической полигидроксикарбоновой кислоты в качестве антиокислительного агента. В предлагаемой работе изучена термоокислительная стойкость полиэтилена, содержащего медь в качестве катализатора окисления и аскорбиновую кислоту в качестве малотоксичного, природного антиоксиданта.

Процесс окисления полиолефинов хорошо изучен, он протекает по свободнорадикальному механизму и включает стадии зарождения, развития, вырожденно-разветвления и обрыва цепи [1, 11]:

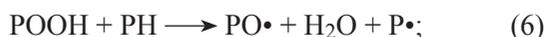
Зарождение цепей



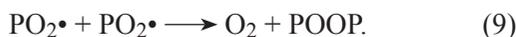
Развитие (продолжение) цепи



Вырожденное разветвление цепи



Обрыв цепей

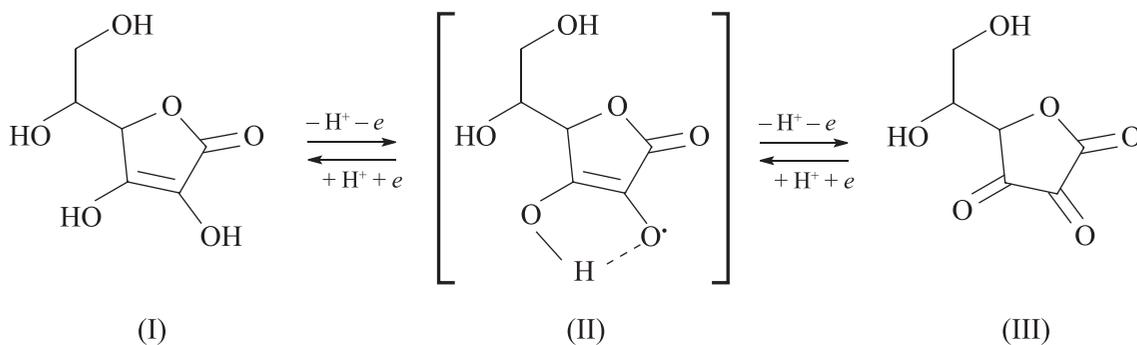


Образующийся на стадии развития цепи (4) гидропероксид ROOH является главным разветвляющим агентом. Гидропероксид нестабилен, распадается (5), (6) с образованием новых свободных радикалов RO•, HO•, R•, ROO•, которые также отрывают атомы водорода от молекулы полимера и начинают новые цепи окислительных превращений. По этой причине основные механизмы антиокислительной защиты полимеров сводятся либо к подавлению реакции распада гидропероксида ROOH (вещества с подвижным водородом в составе молекул), либо к его разрушению без образования активных радикалов. При дальнейшем течении процесса окисления вследствие распада гидропероксидных групп и алкоксирадикалов в полимере появляются карбонильные, карбоксильные и другие кислородсодержащие группы, которые регистрируются методом ИК-спектроскопии.

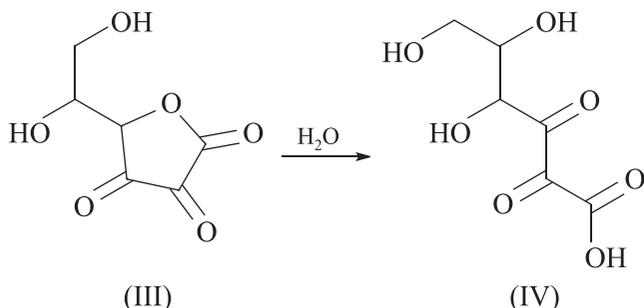
Каталитическое влияние дисперсной меди на процесс окисления полиэтилена описано в работе [12]. Для этого металла в отличие от других металлов переменной валентности характерно явление перехода от катализа окислительных процессов к ингибированию при накоплении металлосодержащих веществ в объеме полимера, называемое автоингибированием. Ионы металлов переменной валентности инициируют окисление, но их основное каталитическое воздействие на окисление полимера реализуется через циклическое разложение образующихся в полимере гидропероксидов [11]:



Антиокислительные свойства аскорбиновой кислоты основаны на ее способности к реакциям дегидрирования за счет подвижных водородных атомов эндиолевой группировки [13]. При дегидрировании аскорбиновая кислота (I) обратимо окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты (III) через стадию образования неустойчивого радикала монодегидроаскорбиновой кислоты (II):

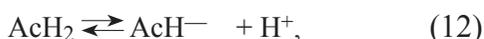


Дегидроаскорбиновая кислота (III) способна к гидролитической дециклизации с получением 2,3-дигулоновой кислоты (IV), данная реакция протекает необратимо:



Обычно, если модификаторы независимы друг от друга в своем влиянии на термоокислительную стойкость полимера, то их совместное введение в его состав приводит к аддитивному эффекту, который представляет собой усредненный результат от введения каждого из этих модификаторов по отдельности. При аддитивном эффекте аскорбиновой кислоты и меди в полиэтилене термоокислительная стойкость полимерного образца должна быть ниже, чем термоокислительная стойкость двухкомпонентного композита полиэтилен–аскорбиновая кислота (антиоксидант), но выше, чем термоокислительная стойкость композита полиэтилен–медь (катализатор окисления). Однако на практике выявлены случаи, когда введение нескольких модификаторов в полимер приводит к неожиданным результатам. Термоокислительная стойкость многокомпонентных образцов может либо неаддитивно снижаться — антагонистический эффект, либо неаддитивно возрастать — синергический эффект. Такие явления имеют сложный механизм, связанный с физико-химическими взаимодействиями модификаторов или продуктов их превращений друг с другом или с полимером. Например, в [14] описан антагонистический эффект для системы полиэтилен–медь–фенольный антиоксидант и синергический эффект для системы полиэтилен–медь–аминный антиоксидант.

Потенциально медь и аскорбиновая кислота способны к взаимодействию, окислительно-восстановительные взаимодействия ионов меди и молекул аскорбиновой кислоты могут быть описаны схемой [15, 16]



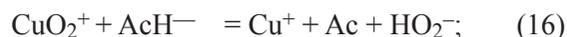
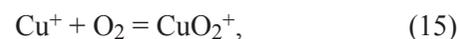
где AsH_2 — аскорбиновая кислота.

В работе [17] предложен цепной механизм каталитического окисления аскорбиновой кислоты кислородом в присутствии меди:

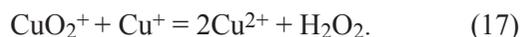
Стадия иницирования



Стадия роста цепи



Стадия обрыва цепи



Реакции взаимодействия меди и аскорбиновой кислоты приводят к ее окислению, а значит, можно предположить антагонистический эффект модификаторов в композите полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота и не рекомендовать их совместное использование в составе оксо-добавок к полиолефинам. Однако приведенные взаимодействия меди и аскорбиновой кислоты характерны для растворов, а в полимере, где молекулярная подвижность среды существенно ниже, их взаимодействия не изучены. Также нужно отметить, что вводимая в полимер дисперсная медь является восстановленной формой металла, что также ставит под сомнение реализацию приведенной схемы реакций в полимерном композите полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота. Таким образом, существуют доводы, подтверждающие гипотезу антагонизма модификаторов аскорбиновой кислоты и меди в полиэтилене, приводящего к резкому снижению термоокислительной стойкости полимера, также приведены аргументы в пользу аддитивного изменения термоокислительной стойкости полиэтиленовых пленок, содержащих медь и аскорбиновую кислоту.

Цель работы — изучить изменение термоокислительной стойкости полиэтиленовых пленок при совместном введении двух модификаторов дисперсной меди (катализатор окисления) и аскорбиновой кислоты (ингибитор окисления).

Экспериментальная часть

Основным объектом исследования является порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления (марка 277-73, ООО «Ставролен»), в который вводили слабый антиоксидант аскорбиновую кислоту — $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (гамма-лактон-2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты, ООО «Уралхиминвест») и дисперсную медь (размер частиц 5–10 мкм, ОАО «Уралэлектромедь»).

Для приготовления образцов к навескам порошков полимера и металлического наполнителя (медь) добавляли растворитель (ацетон, ч.д.а., ООО «Экохимтех»), суспензию тщательно перемешивали на магнитной мешалке. После испарения растворителя к сухим смесям добавляли определенное количество порошка аскорбиновой кислоты и повторяли процедуру введения модификатора с использованием растворителя.

Пленочные образцы толщиной 100 мкм получали методом термического прессования (температура 150°C, продолжительность 15–20 с), контроль толщины проводили микрометром (микрометр рычажный с наружным индикатором МРИ-100 75-100 0.01, Челябинский инструментальный завод); пленки, не отвечающие заданной толщине, выбраковывались. Полученные образцы наплавляли на неактивные к окислению подложки из КВг (прозрачные в ИК-области спектра) и проводили их термоиспытания в термошкафах (при свободном доступе кислорода) при температуре 150°C. Через 0.5–1.0 ч термовоздействия образцы доставали из термошкафа, охлаждали до комнатной температуры, затем регистрировали ИК-спектры. После проведенного ИК-анализа образцы опять помещали в термошкаф и продолжали термоокисление.

Процесс окисления контролировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрофотометре Vertex 70 (Brüker). Степень окисления определяли по оптической плотности полосы поглощения 1720 см⁻¹, относящейся к карбонильным группам, стандартной выбрана полоса 1465 см⁻¹. Оптическая плотность (D) рассчитывалась как отношение площадей пиков 1720 см⁻¹ (границы пика 1840–1670 см⁻¹) и 1465 см⁻¹ (границы пика 1505–1390 см⁻¹), что позволяло зафиксировать поглощение карбонила (C=O) в составе альдегидных, кетонных, карбоксильных и сложноэфирных групп. В ИК-спектрах испытуемых образцов рассчитывали площадь (S) полосы поглощения 3550 см⁻¹ (границы пика 3570–3525 см⁻¹), относящуюся к валентным колебаниям связи O—H гидропероксидных групп [18, 19]. Значения площади полосы поглощения 3550 см⁻¹ не стандартизировались по аналитической полосе, так как в этой области поглощают молекулы паров воды.

Все расчеты площадей полос поглощения выполнены с помощью программы OPUS 7.0.

Термоокислительную стойкость полимерных образцов оценивали продолжительностью индукционного периода окисления — временем от начала термовоздействия до активного накопления карбонильных групп. В течение индукционного периода

окисления оптическая плотность полосы 1720 см⁻¹ в ИК-спектрах образцов изменялась от нулевых значений до 0.04–0.05 ед.

Обсуждение результатов

При окислении образца полиэтиленовой пленки без модификаторов накопление карбонильных групп начинается спустя 1 ч после начала термообработки при 150°C (рис. 1, *a*, кривая 1). При дополнительном введении в полиэтилен дисперсной меди индукционный период окисления пленки полиэтилена сокращается. Отметим, что индукционный период окисления пленки, содержащей 1% меди, составляет всего 0.5 ч (рис. 1, кривая 5), а периоды индукции пленок, содержащих от 3 до 10 мас% дисперсной меди, характеризуются практически нулевыми значениями (рис. 1, *a*, кривые 6–8).

Уменьшение продолжительности индукционного периода окисления образцов полиэтиленовых пленок вызвано каталитическим влиянием меди на процессы окисления полимерного материала [12]. При высоких концентрациях меди в пленках, например 5 или 7 мас%, ускорение окисления сменяется ингибированием этого процесса: оптическая плотность полосы 1720 см⁻¹ в ИК-спектрах таких пленок достигает предельных значений и не изменяется при дальнейшей термообработке (рис. 1, *a*, конечные участки кривых 9, 8). Отметим, что чем выше концентрация меди в пленке, тем скорее наступает стадия ингибирования и тем ниже уровень окисленности пленки на этой стадии.

Аскорбиновая кислота при введении в полиэтилен ингибирует окислительный процесс и увеличивает индукционный период окисления полиэтиленовых пленок: при концентрации аскорбиновой кислоты 1 мас% индукционный период окисления пленки составляет 2 ч (рис. 1, *a*, кривая 3), а при концентрации 3% — 5.5 ч (рис. 1, *a*, кривая 5).

При сравнении хода кривых окисления образцов полиэтиленовых пленок с медью и образцов с аскорбиновой кислотой можно отметить, что пленки, содержащие аскорбиновую кислоту, характеризуются более плавным переходом из стадии индукционного периода в стадию активного накопления карбонильных групп по показателю D_{1720} . Это объясняется тем, что не только сама аскорбиновая кислота, но и ее окисленные молекулы (дегидроаскорбиновая кислота) обладают антиокислительными свойствами. Такие последовательные превращения аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот растягивают во времени процесс накопления карбонильных групп.

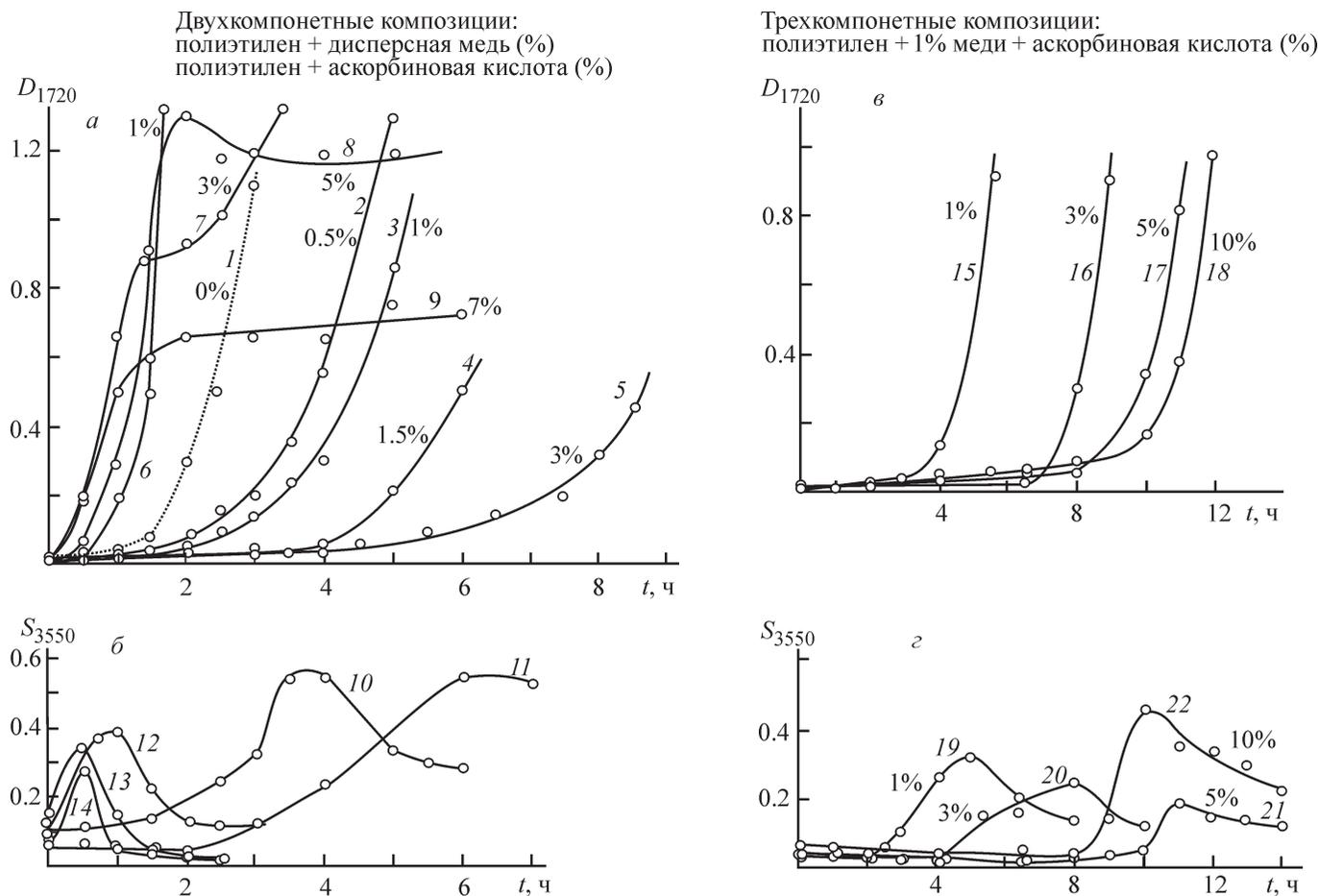


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} (а, в) и площади полосы поглощения 3550 см^{-1} (б, г) в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих аскорбиновую кислоту 0.5 (2), 1.0 (3, 10), 1.5 (4), 3 мас% (5, 11) или дисперсную медь 1 (6, 12), 3 (7, 13), 5 (8), 7 мас% (9, 14), а также в полиэтиленовых пленках, содержащих дисперсную медь (1%) и аскорбиновую кислоту в количестве 1 (15, 19), 3 (16, 20), 5 (17, 21), 10 мас% (18, 22), при термоокислении.

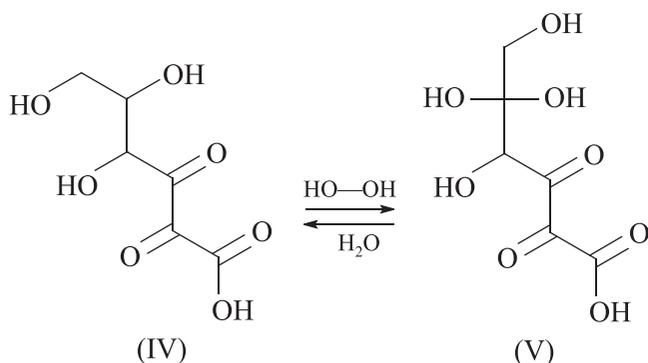
1 — полиэтиленовая пленка без модификаторов.

Толщина пленок 100 мкм, температура термоокисления 150°C .

Изменение площади полосы поглощения 3550 см^{-1} в ИК-спектрах пленочных образцов (рис. 1, б) показывает, что накопление гидропероксидных групп начинается значительно раньше времени окончания индукционного периода окисления. Это является ожидаемым, так как при окислении органических веществ, в том числе и полиэтилена, первичными кислородсодержащими соединениями являются гидропероксиды (4), которые при дальнейшем развитии процесса окисления приводят к вырожденному разветвлению цепей превращений (5), (6). В образцах, содержащих медь, резкий рост концентрации гидропероксидов (площадь полосы поглощения 3550 см^{-1}) соответствует стадии катализа окисления полимера, а переход к стадии ингибирования окисления сопровождается снижением содержания гидропероксидов и выходом значений площади

полосы поглощения 3550 см^{-1} на уровень низких значений (рис. 1, б, кривые 12–14). ИК-спектры образцов, содержащих аскорбиновую кислоту, в целом характеризуются плавным ростом значений площади полосы 3550 см^{-1} , который начинается еще на стадии индукционного периода окисления (рис. 1, б, кривые 10, 11). Аскорбиновая кислота и ее окисленные формы способны к взаимодействию с гидропероксидами, это обстоятельство не позволяет гидропероксидам быстро достигать высоких концентраций в полимере. В [20] утверждается, что частично окисленные формы аскорбиновой кислоты, дегидроаскорбиновая (III) и 2,3-дикетогулоновая кислоты (IV) более активны во взаимодействии с пероксидом водорода, чем собственно аскорбиновая кислота. Приведена схема взаимодействия 2,3-дикетогулоновой кислоты (IV) с пероксидом водорода с

образованием 4,5,5,6-тетрагидрокси-2,3-дикетогексановой кислоты (V):



В [20] высказано мнение, что в ряде исследований за антиокислительное действие аскорбиновой кислоты принимают совокупный результат антиокислительного действия не только аскорбиновой кислоты и ее окисленных форм. Такой недетализированный подход обусловлен тем, что окисленные формы кислоты обычно образуются в очень малых количествах. При этом ингибирующее действие 2,3-дикетогулоновой кислоты (IV) в процессах разрушения гидропероксидных соединений значительно превышает действие собственно аскорбиновой кислоты, т. е. можно увеличить антиокислительные или ингибирующие свойства добавки аскорбиновой кислоты, если создать условия для дополнительного образования ее окисленных форм.

Рассмотрим изменение термоокислительной стойкости образцов трехкомпонентных композиций полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота (рис. 1, в). В качестве рабочей выбрана концентрация меди 1%, так как для такого количества металла отсутствует стадия ингибирования окисления, что необходимо для быстрого протекания стадии абиогенного разрушения оксо-биоразлагаемых полимеров. Введение аскорбиновой кислоты приводит к росту термоокислительной стойкости, однако с ростом ее концентрации эффективность добавки аскорбиновой кислоты снижается. Так, индукционный период окисления пленки, содержащей 1% меди и 5% аскорбиновой кислоты, — 8 ч (рис. 1, в, кривая 17), пленка, содержащая в 2 раза больше аскорбиновой кислоты, увеличивает свой индукционный период всего на 1 ч (рис. 1, в, кривая 18), т. е. оптимальное соотношение концентраций меди и аскорбиновой кислоты примерно 1:5, а при соотношении модификаторов выше 1:10 значимого повышения термоокислительной стойкости композитов полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота не происходит.

Согласно экспериментальным данным и вопреки ожиданиям, при совместном введении меди и аскорбиновой кислоты в полиэтилен обнаруживается синергический эффект термоокислительной стойкости. Для сравнения: индукционный период окисления пленок, содержащих только 1% аскорбиновой кислоты, — 2 ч, а для пленок, содержащих 1% меди, индукционный период окисления составляет менее 0.5 ч, но при введении 1% меди и 1% аскорбиновой кислоты в полиэтилен образец характеризуется периодом индукции продолжительностью 3 ч (рис. 1, в, кривая 15). Синергический эффект этих модификаторов отмечен и для образцов, содержащих 3 мас% аскорбиновой кислоты и 1 мас% меди, индукционный период окисления такой пленки составил 6.5 ч (рис. 1, в, кривая 16), что на 1 ч больше, чем индукционный период пленки, содержащей такое же количество аскорбиновой кислоты без меди.

По нашему мнению, полученный синергический эффект можно объяснить следующим образом. Как известно, медь выполняет свою каталитическую роль, только находясь в ионной форме [11], перейти в которую она может только при условии образования в полимерном образце окисленных продуктов. С началом термовоздействия на трехкомпонентную композицию аскорбиновая кислота ингибирует окислительные процессы в полимере и не дает возможности металлу перейти в ионное состояние и выполнить каталитическую функцию. Следы карбоксилатов металла (малоинтенсивная полоса поглощения в области 1620–1630 см⁻¹) фиксируются в ИК-спектрах пленок только спустя несколько часов после окончания индукционного периода окисления (рис. 2). При развитии процесса термоокисления полимерного композита аскорбиновая кислота расходуется, накапливаются ее окисленные формы, а в полимере появляются первые гидропероксидные группы (полоса поглощения 3550 см⁻¹) (рис. 2). С образовавшимися гидропероксидными группами могут вступать во взаимодействие ионы меди, неизрасходованные молекулы аскорбиновой кислоты и окисленные продукты аскорбиновой кислоты. Из трех перечисленных реагентов к этому времени в окисляющейся системе больше всего содержится окисленных молекул аскорбиновой кислоты. Как мы уже отмечали выше, окисленные формы аскорбиновой кислоты активнее аскорбиновой кислоты в реакциях дезактивации гидропероксидов. Таким образом, дезактивация гидропероксидов окисленными формами аскорбиновой кислоты дополнительно тормозит процесс окисления полиэтилена и увеличивает индукционный период окисления трехкомпонентных образцов пленок по

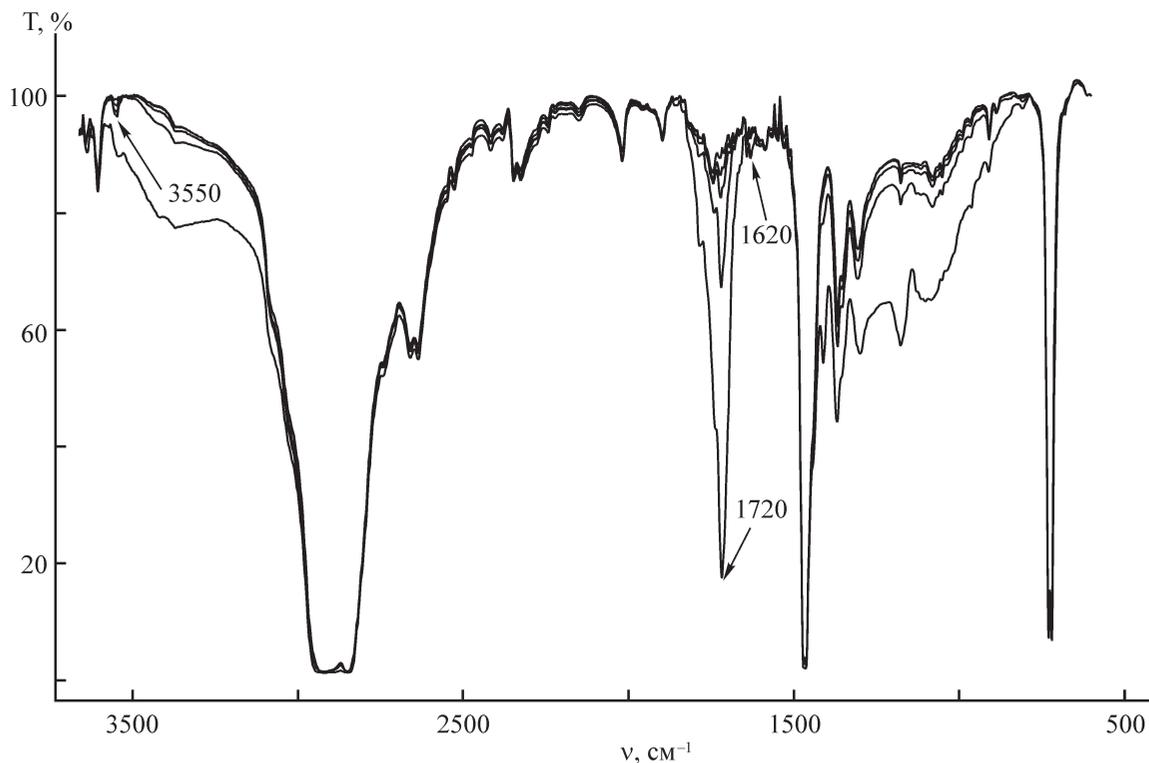


Рис. 2. ИК-спектры образца полиэтиленовой пленки, содержащей 1% дисперсной меди и 1% аскорбиновой кислоты, окисленного в течение 1–5 ч при температуре 150°C.

сравнению с двухкомпонентными образцами полиэтилен–аскорбиновая кислота. Дополнительное образование окисленных форм аскорбиновой кислоты по сравнению с двухкомпонентными пленками полиэтилен–аскорбиновая кислота обеспечивает медь.

Порошок дисперсной меди в трехкомпонентной системе полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота катализирует процесс окисления обоих органических компонентов системы. Каталитическое воздействие меди на полимер малозаметно, так как ее основное влияние реализуется только при достаточном количестве гидропероксидов, отсутствующих на начальной стадии окисления композита. Каталитическое влияние меди на процесс окисления аскорбиновой кислоты ускоряет образование ее окисленных форм, которые более эффективны в ингибировании окислительных процессов, чем сама аскорбиновая кислота, т. е. синергический эффект представляет собой результат более выраженного образования окисленных форм аскорбиновой кислоты (катализатор медь) и их ингибирующего действия на процесс окисления полиэтилена.

Обнаруженный синергический эффект требует дальнейшего детального изучения, что планируется в дальнейшем. Однако в рамках проведенной работы

можно привести доказательства предложенной схемы взаимодействия компонентов системы полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота. Если образующиеся в расплаве композита гидропероксиды дезактивируются аскорбиновой кислотой и ее окисленными формами, образованными в результате контактного каталитического действия меди, то с ростом концентрации аскорбиновой кислоты увеличивается вероятность контакта медь–аскорбиновая кислота в расплаве полиэтилена. Таким образом, количество гидропероксидов на стадии окончания индукционного периода окисления должно уменьшаться с увеличением концентрации аскорбиновой кислоты, что мы и наблюдаем в действительности (рис. 1, 2, кривые 19–21). При большой разнице в концентрациях компонентов медь–аскорбиновая кислота, например 1:10, некоторая часть аскорбиновой кислоты не имеет контакта с медью, а следовательно, ведет себя как в двухкомпонентном композите полиэтилен–аскорбиновая кислота. В результате при термоокислении таких образцов отмечается более значительное накопление гидропероксидных групп еще на стадии индукционного периода окисления, а затем их более высокое содержание к окончанию индукционного периода окисления композита (рис. 1, 2, кривая 22). По этой причине индукционные периоды окисления

образцов, содержащих 5 и 10% аскорбиновой кислоты, различаются всего на 1 ч (при концентрации меди 1%).

Выводы

Исследования показали, что при совместном введении аскорбиновой кислоты и дисперсной меди в полиэтилен модификаторы не проявляют ожидаемого аддитивного или антагонистического влияния на термоокислительную стойкость полимера. Напротив, обнаружено синергическое увеличение термоокислительной стойкости полимерного материала трехкомпонентной композиции полиэтилен–медь–аскорбиновая кислота по сравнению с образцами, содержащими только антиокислительный модификатор аскорбиновую кислоту. Установлено, что синергизм проявляется при определенном соотношении компонентов в составе полиэтиленовой пленки: если содержание меди 1%, то рекомендуемая концентрация аскорбиновой кислоты 1–3%; при массовом соотношении дисперсная медь:аскорбиновая кислота 1:10 и выше значимого повышения термоокислительной стойкости не происходит. В работе предложена схема взаимодействия модификаторов и продуктов окисления полимера, объясняющая синергический рост термоокислительной стойкости материала.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Полимерные материалы и технологии», задание 6.77; 2019–2020 гг., подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы», задание № 4.1.4, 2021–2025 гг.).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Воробьева Елена Валерьевна, к.х.н., доцент, профиль в Scopus: Vorobyova, E. V.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5580-6990>

Список литературы

- [1] Ammala A., Bateman S., Dean K., Petinakis E., Sangwan P., Wong S., Yuan Q., Long Y., Colin P., Leong K. H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins // *Prog. Polym. Sci.* 2011. V. 36. N 8. P.1015–1049.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>
- [2] Chiellini E., Corti A., D'Antone S., Wiles D. M. Oxo-biodegradable polymers: present status and future perspectives // *Handbook of biodegradable polymers* / Eds A. Lendlein, A. Sisson. Wiley Online Library, 2011. P. 376–398.
<https://doi.org/10.1002/9783527635818.ch16>
- [3] Wiles D. M., Scott G. Polyolefins with controlled environmental degradability // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. N 7. P. 1581–1592. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.010>
- [4] Nikolić M. A., Gauthier E., Colwell J. M., Halley P., Bottle S. E., Laycock B., Truss R. The challenges in lifetime prediction of oxodegradable polyolefin and biodegradable polymer films // *Polym. Degrad. Stab.* 2017. V. 145. P. 102–119. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.018>
- [5] Луканина Ю. К., Колесникова Н. Н., Попов А. А., Хватов А. В. Металлосодержащие добавки для оксо-разложения полиэтилена // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. Вып. 4. С. 69–73.
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19040095>
[Lukanina Y. K., Kolesnikova N. N., Popov A. A., Khvatov A. V. Metal-containing additives for polyethylene oxo-degradation // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2019 V. 13. P. 369–373.
<https://doi.org/10.1134/S1990793119020209>].
- [6] Григорьева Е. А., Попов А. А., Ольхов А. А., Колесникова Н. Н. Биодegradация пористых материалов на основе полиэтилена и природных наполнителей // *Биохим. физика: Тр. XVI Междунар. молодеж. конф. ИБХФ РАН-ВУЗы. М.: РУДН, 2017. С. 7–9.*
- [7] Pat. US 5854304A (publ. 1998). Degradable/compostable concentrates, process for making degradable/compostable packaging materials and the products thereof.
- [8] Пат. РФ 2352597 С1 (опубл. 2009). Биоразлагаемая гранулированная полиолефиновая композиция и способ ее получения.
- [9] Pat. US 20050154097 (publ. 2005) Stabilized articles.
- [10] Pat. US 20060280923 (publ. 2006). Controlled multilayer degradable film.
- [11] Денисов Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 147.
- [12] Lin D. G., Vorobieva E. V. On oxidation and adhesion of copper-filled PE // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 80. N 11. P. 2047–2052. <https://doi.org/10.1002/app.1303>
- [13] Nimse S. B., Pal D. Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms // *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 35. P. 27986–28006.
<https://doi.org/10.1039/C4RA13315C>
- [14] Лин Д. Г., Воробьева Е. В., Марченко Н. В. Влияние меди на окисление полиэтилена, содержащего ан-

- тиоксиданты // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 9. С. 1527–1532 [Lin D. G., Vorob'eva E. V., Marchenko N. V. Influence of copper on oxidation of polyethylene containing antioxidants // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. N 9. P. 1503–1507. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0547-x>].
- [15] Xu J., Jordan R. B. Kinetics and mechanism of the reaction of aqueous copper (II) with ascorbic acid // Inorg. Chem. 1990. V. 29. N 16. P. 2933–2936.
- [16] Кадырова Р. Г., Кабиров Г. Ф., Муллахметов Р. Р. Изучение реакции комплексообразования аскорбиновой кислоты с ионами цинка и меди (II) // Учен. зап. Казан. гос. акад. ветеринарной медицины им. Н. Э. Баумана. 2015. Т. 222. № 2. С. 118–123.
- [17] Shtamm E. V., Purmal A. P., Skurlatov Y. I. Mechanism of catalytic ascorbic acid oxidation system Cu^{2+} –ascorbic acid– O_2 // Int. J. Chem. Kinet. 1979. V. 11. P. 461–494. <https://doi.org/10.1002/kin.550110503>
- [18] Lacoste J., Carlsson D. J. Gamma-, photo- and thermally- initiated oxidation of linear low-density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1992. V. 30. N 3. P. 493–500. <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300316>
- [19] Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. С. 163.
- [20] Deutsch J. C. Ascorbic acid oxidation by hydrogen peroxide // Anal. Biochem. 1998. V. 255. N 1. P. 1–7.
-

СИНТЕЗ, ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СШИТЫХ (УРЕТАН-ИМИДНЫХ) СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ БЛОКИ ДВУХ РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ПО СТРОЕНИЮ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

© А. Л. Диденко¹, А. Г. Иванов¹, Е. А. Богданова², В. Е. Смирнова¹, Г. В. Ваганов¹,
Е. Н. Попова¹, Д. А. Кузнецов¹, И. А. Кобычно², Е. С. Васильева², О. В. Толочко²,
В. М. Светличный¹, В. Е. Юдин¹, В. В. Кудрявцев¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
E-mail: vanilin72@yandex.ru

Поступила в Редакцию 11 июня 2021 г.

После доработки 19 сентября 2021 г.

Принята к публикации 19 сентября 2021 г.

С использованием в качестве мономеров терминированных 2,4-толуилендиизоцианатом алифатических полиэфиров — поли(пропиленгликоля) и поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты), ароматических диаминов — 1,4-бис-(4'-аминофенокси)дифенилсульфона и 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)бифенила соответственно в смеси с 3,5-диаминобензойной кислотой и диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокси)бензола синтезированы мультиблочные (сегментные) сополи(уретан-имиды). Сополимеры содержат в своей структуре по два гибких полиэфирных сегмента, различающихся по строению, и по два идентичных жестких имидных сегмента, причем в один из двух имидных сегментов введена реакционноспособная карбоксильная группа. По реакциям карбоксильных групп с ароматическими диизоцианатами — 2,4-толуилендиизоцианатом и 4,4'-дифенилметандиизоцианатом и 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном осуществлена ковалентная сшивка сополимеров. Полученное семейство сшитых полимерных систем исследовано методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа. Показано влияние природы сшивающих агентов на свойства сшитых сополи(уретан-имидов). Проведен анализ изменений тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ и ширины температурной области перехода от стеклообразного к высокоэластическому состоянию в зависимости от химического строения сополи(уретан-имидов). Для исследованных полимеров максимальные значения $\tan \delta > 0.3$, что свидетельствует о демпфирующей способности этих полимеров.

Ключевые слова: сополи(уретан-имиды); архитектура полимеров; мультиблочные сополимеры; сшитые полимеры; синтез; свойства; термогравиметрический анализ; дифференциальная сканирующая калориметрия; динамический механический анализ; коэффициент механических потерь; вибродемпфирование

DOI: 10.31857/S0044461821090073

Для успешной разработки полимерных композиционных материалов требуются четкие представления об архитектуре (топологии), составе и функциональных свойствах входящих в композит полимеров. Известно, что функциональные свойства полимеров зависят от их архитектуры. С этой точки зрения

представляются актуальными исследования влияния фактора архитектуры сополи(уретан-имидов) на термические и механические свойства пленок этих полимеров и, как следствие, вибродемпфирующие свойства полимеров.

В общем случае молекулярное строение мультиблочных (сегментных) сополи(уретан-имид)ов выражается формулой $[B-(A)_k]_n$ [1]. В каждом повторяющемся звене полимеров содержится жесткий блок мономера В (ароматического имида, обрамленного уретановыми группами) и гибкий блок $(A)_k$ алифатического полиэфира, входящего в полиуретан. Следует указать на термодинамическую несовместимость доменов, образованных жесткими и гибкими блоками [2]. В представленной работе исследуются мультиблочные (сегментные) сополи(уретан-имиды), архитектура которых усложнена введением в структуру макромолекул двух гибких блоков на основе разных полиэфиров и наличием в структуре макромолекул узлов сшивки в составе жестких имидных блоков.

Наше внимание привлечено к проблеме получения современных вибродемпфирующих полимерных материалов на основе новых теплостойких термопластичных эластомеров — сополи(уретан-имидов), получаемых в результате химической модификации термопластичных полиимидов с помощью терминированных изоцианатами полиэфиров.

Цель работы — синтез сополи(уретан-имидов) усложненной архитектуры и оценка влияния структуры полимеров на механические свойства, конкретно величину механических потерь в условиях динамических испытаний.

Экспериментальная часть

В синтезах линейных сополиполи(уретан-имидов) использовали полиэфиры — терминированный 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) поли(пропиленгликоль) (ППГ) с молекулярной массой $2300 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ (Sigma-Aldrich, кат. номер 433497) и поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновую кислоту) (АЛТ) (Sigma-Aldrich, кат. номер 458422); диангидрид 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола (Р) с т. пл. $163\text{--}165^\circ\text{C}$ (ООО «Теххимпром»); диамины — 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенил (ОДФО) с т. пл. $132\text{--}135^\circ\text{C}$ (MOLEKULA, Product ID 89981179); 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфон (СОД) с т. пл. $194\text{--}196^\circ\text{C}$ (TCI, Product Number B1682) и 3,5-диаминобензойную кислоту (ДАБГ). Для формирования узла сшивания в структуре линейных сополи(уретан-имидов) использовали 3,5-диаминобензойную кислоту с т. пл. $235\text{--}238^\circ\text{C}$ (TCI, Product Number D0294). В качестве сшивающих агентов использовали 2,4-толуилендиизоцианат (Sigma-Aldrich, кат. номер 33427), 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ) (Sigma-Aldrich, кат. номер 06693), 1,2,5,6-диэпоксициклооктан (ДЭО) (Sigma-Aldrich, кат. номер

160466). Растворитель N-метил-2-пирролидон (МП) (ЭКОС1, х.ч., 99.6%) осушали над гидридом кальция и перегоняли.

ИК-спектры пленок регистрировали на Фурье-спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu) в средней ИК-области ($4000\text{--}700 \text{ см}^{-1}$) с использованием микроприставки MIRacle (PIKE Technologies) однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Спектры ЯМР ^1H регистрировали в дейтерированном диметилсульфоксиде ($\text{DMCO-}d_6$) на ЯМР-спектрометре высокого разрешения AVANCE II-500 WB (Bruker) на рабочей частоте прибора 500 МГц при комнатной температуре. Диапазон измерений 1–10 м. д.

Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) регистрировали на термомикровесах TG 209 F1 (Netzsch) в интервале температур $30\text{--}800^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в инертной среде (аргон). Вес образцов составлял 2–3 мг.

Температурные переходы стеклования и плавления пленочных образцов сополимеров определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (Netzsch) при скорости нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в интервале температур $-60\text{--}300^\circ\text{C}$ в инертной среде (аргон). Вес образцов 4–5 мг. Применительно к исследуемым сополимерам метод ДСК характеризует процессы плавления микрокристаллической фазы, образованной блоками алифатических полиэфиров.

Температурные зависимости динамических величин: модуля упругости E' , модуля потерь E'' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ — пленочных образцов были получены методом динамического механического анализа (ДМА) на установке DMA 242 C (Netzsch). Измерения проводили на частоте 1 Гц в процессе подъема температуры от -100 до 300°C , скорость подъема температуры $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$, амплитуда деформации 0.1%. Температуру стеклования пленочных образцов определяли по температуре максимума $\tan \delta$.

Синтез линейного сополимера E9-2. В трехгорлую колбу, снабженную верхнеприводной мешалкой и трубкой для подачи и вывода аргона, загружали 3 г (1.3044 ммоль) поли(пропиленгликоля), терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом, и 1.0487 г (2.6086 ммоль) диангидрида-1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола в виде тонкоизмельченного порошка. В токе аргона реакционную смесь медленно нагревали до температуры 190°C и выдерживали при этой температуре и интенсивном перемешивании до полной гомогенизации полученного расплава и пре-

кращения выделения пузырьков образующегося в ходе реакции углекислого газа (около 3 ч). Содержимое колбы охлаждали и в нее добавляли 5 мл N-метил-2-пирролидона. Получали в растворе первый макрономер с концевыми ангидридными группами.

Во вторую колбу загружали 1.1739 г (1.3044 ммоль) поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) ($M_n = 900$) (полиэфир с концевыми гидроксильными группами), затем 0.4545 г (2.6086 ммоль) 2,4-толуилендиизоцианата, поднимали температуру до 90°C и перемешивали в течение 30 мин, что обуславливало образование полиэфира поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты), терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом. После чего в реакционную смесь прибавляли 1.0487 г (2.6086 ммоль) диангирида Р в виде тонкоизмельченного порошка. Образовавшийся раствор макромономера нагревали в инертной среде до 190°C в течение 3 ч, интенсивно перемешивая верхнеприводной мешалкой. Содержимое колбы охлаждали и в нее добавляли 5 мл N-метил-2-пирролидона. Получали в растворе второй макрономер с концевыми ангидридными группами.

Обе колбы охлаждали до комнатной температуры, содержимое колб смешивали. После чего в колбу, содержащую первый и второй макромономеры, добавляли заранее приготовленный раствор смеси двух диаминов 0.7689 г (2.0868 ммоль) 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)бифенила и 0.0793 г (0.5217 ммоль) 3,5-диаминобензойной кислоты в 14 мл N-метил-2-пирролидона и продолжали перемешивание в течение нескольких часов. Затем колбу снабжали насадкой Дина-Старка и образовавшуюся сополи(уретан-амидокислоту) подвергали термической имидизации в растворе N-метил-2-пирролидона с азеотропной отгонкой с толуолом выделяющейся при этом воды. Полученный раствор сополи(уретан-имида) отливали на гидрофобизированные стекла и высушивали, получая прочные эластичные пленки. Характеристическая вязкость сополимера Е9-2 составила $[\eta] = 0.90 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. ИК-спектр (НПВО), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3324, 3065, 2970, 2931, 2896, 2870, 1778, 1722, 1693, 1594, 1509, 1475, 1373, 1274, 1262, 1233, 1117, 1104, 745. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) $\delta, \text{м. д.}$: 9.75, 9.47, 9.01, 8.95, 8.71, 8.09, 7.96, 7.75–6.92, 4.86, 4.09–3.74, 3.70–3.14, 2.26, 2.09, 2.01, 1.51, 1.28, 1.18, 1.01, 0.92, 0.88.

Синтез сшитого сополимера Е9-1. В реакционную колбу, содержащую приготовленный в приведенных выше условиях раствор линейного сополи(уретанимида) Е9-2, при комнатной температуре вносили 0.0366 г (0.3558 ммоль) сшивателя 1,2,5,6-диэпоксициклооктана. Количество 1,2,5,6-ди-

эпоксициклооктана (сшивающий реагент) определялось необходимостью соблюдения мольного соотношения Р:СОД:ДАБК:ДЭО = 1.0:0.8:0.2:0.1.

Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, после чего из полученного формовочного раствора на гидрофобизованных стеклах отливали пленки, которые высушивали при постепенном нагревании до 160°C. Пленки снимали, погружая в горячую воду. ИК-спектр (НПВО), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3327, 3073, 2970, 2930, 2894, 2868; 1779, 1721, 1691, 1594, 1508, 1475, 1372, 1275, 1263, 1233, 1117, 1104, 745.

В случаях сшивки сополи(уретан-имида) Е9-2 с помощью 2,4-толуилендиизоцианата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (сшивающие реагенты) процессы сшивания проводили в тех же условиях, что и в случае 1,2,5,6-диэпоксициклооктана. При этом также выдерживалось мольное соотношение Р:СОД:ДАБК:сшивающий реагент = 1.0:0.8:0.2:0.1.

Синтез сшитого сополи(уретан-имида) Е9-3. Получение полимера Е9-3 осуществляли по методике синтеза полимера Е9-1, используя в качестве сшивающего реагента 2,4-толуилендиизоцианат. ИК-спектр (НПВО), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3330, 3070, 2970, 2932, 2897, 2870, 1778, 1721, 1695, 1595, 1509, 1476, 1371, 1273, 1263, 1234, 1117, 1105, 747.

Синтез сшитого сополи(уретан-имида) Е9-4. Получение полимера Е9-4 проводили по методике синтеза полимера Е9-1, используя в качестве сшивающего реагента 4,4'-дифенилметандиизоцианат. ИК-спектр (НПВО), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3330, 3070, 2970, 2931, 2896, 2870, 1778, 1721, 1695, 1595, 1509, 1476, 1373, 1275, 1273, 1234, 1147, 1105, 746.

Синтез линейного сополимера Е10-2. Синтез сополимера Е10-2 проводили в условиях, идентичных условиям получения сополимера Е9-2, за тем исключением, что диамин 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)-бифенил заменили на диамин 1,4-бис-(4'-аминофенокси)дифенилсульфон. Характеристическая вязкость сополимера Е10-2 составила $[\eta] = 0.86 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. ИК-спектр (НПВО), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3346, 3297, 3069, 2996, 2914, 2849, 1778, 1718, 1687, 1591, 1507, 1473, 1370, 1275, 1260, 1238, 1166, 1147, 1102, 1077, 745.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) $\delta, \text{м. д.}$: 9.71, 9.48, 9.02, 8.95, 8.71, 7.96, 7.63–6.92, 4.86, 4.09–3.74, 3.70–3.14, 2.26, 2.09, 2.01, 1.51, 1.28, 1.18, 1.02, 0.92, 0.88.

Во всех случаях получения сшитых сополимеров Е10-1, Е10-3 и Е10-4 выдерживалось мольное соотношение Р:ОДФО:ДАБК:сшивающий реагент = 1.0:0.8:0.2:0.1.

Синтез сшитого сополимера Е10-1. Получение сополимера Е10-1 проводили в условиях, идентичных условиям получения сополимера Е9-1. ИК-спектр

(НПВО), ν , см^{-1} : 3348, 3068, 2970, 2931, 2869, 1778, 1718, 1687, 1591, 1506, 1473, 1370, 1275, 1262, 1239, 1165, 1147, 1101, 1074, 745.

Синтез шитого сополи(уретан-имида) E10-3. Получение полимера E10-3 осуществляли по методике синтеза полимера E10-1, используя в качестве сшивающего реагента 2,4-толуилендиизоцианат. ИК-спектр (НПВО), ν , см^{-1} : 3342, 3068, 2969, 2932, 2868, 1778, 1717, 1687, 1592, 1507, 1474, 1370, 1275, 1262, 1238, 1166, 1148, 1105, 1077, 745.

Синтез шитого сополи(уретан-имида) E10-4. Получение полимера E10-4 проводили по методике синтеза полимера E10-1, используя в качестве сшивающего реагента 4,4'-дифенилметандиизоцианат. ИК-спектр (НПВО), ν , см^{-1} : 3352, 3068, 2969, 2930, 2869, 1778, 1717, 1687, 1591, 1507, 1473, 1369, 1275, 1262, 1239, 1166, 1146, 1101, 1073, 745.

Обсуждение результатов

При выполнении работы был использован опыт, полученный при синтезе и исследовании линейных сополи(уретан-имидов). Примененные методики синтеза полимеров опробованы ранее [3, 4]. Механизм реакции образования сополи(уретан-имидов) включает стадию образования макромономеров с концевыми ангидридными группами [5]. Ниже представлена структура макромономера (Р-ТДИ-ППГ-ТДИ-Р) на основе диангирида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола и полипропиленгликоля, а также (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р) на основе диангирида-1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола и поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) (схема 1).

На следующей стадии промежуточно образующиеся макромомеры с концевыми ангидридными группами реагируют с молекулами диаминов, давая сополи(уретан-имиды). В представленной работе в качестве диаминов использованы 4,4'-бис-(4'-аминофеноксид)бифенил и 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфон (схема 2). Выбор указанных диаминов обусловлен тем, что при их сочетании с диангиридом 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола получают имеющие техническую значимость термопластичные полиимиды [6]. В связи с задачей сшивки исследуемых сополи(уретан-имидов) по жестким имидным блокам диамины 4,4'-бис-(4'-аминофеноксид)бифенил и 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфон использовались в работе вместе с сомономером 3,5-диаминобензойной кислотой, что позволяло ввести в имидные блоки реакционноспособные карбоксильные группы.

В процессе синтеза целевых сополи(уретан-имидов) в качестве сомономеров выступали не реагирующие между собой макромомеры (Р-ТДИ-ППГ-ТДИ-Р) и (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р) и 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфон [или 4,4'-бис-(4'-аминофеноксид)бифенил] совместно с 3,5-диаминобензойной кислотой в качестве двух интермономеров. Вследствие этого процесс синтеза был проведен с использованием приемов неравновесной интерсополиконденсации [7]. Следует отметить, что в реакциях макромономеров с концевыми ангидридными группами при синтезе поли(уретан-имидов) ранее уже использовали смеси лишь одного диамина с 3,5-диаминобензойной кислотой [8].

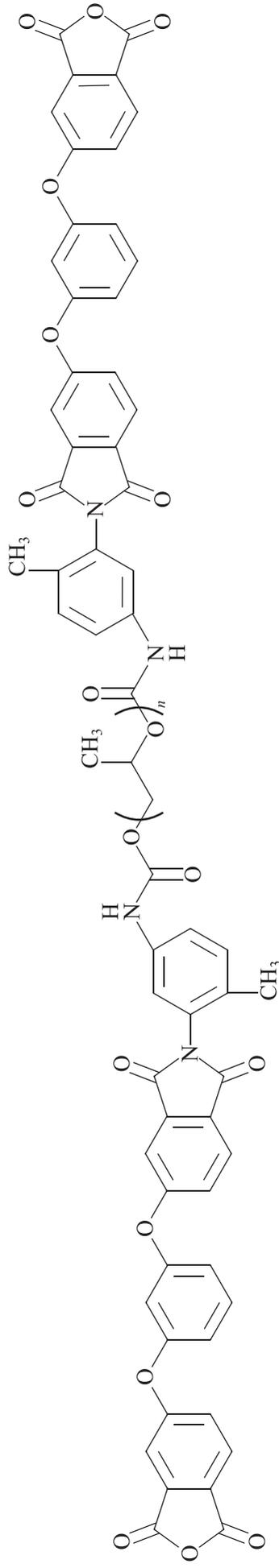
Заключительные процессы ковалентной сшивки сополи(уретан-имидов) проводили, осуществляя реакции взаимодействия введенных в боковые цепи сополимеров карбоксильных групп с 2,4-толуилендиизоцианатом, 4,4'-дифенилметандиизоцианатом, 1,2,5,6-дизепоксициклооктаном соответственно. Во всех случаях выполнялось молярное соотношение исходных веществ терминированный диизоцианатом полиэфир:диангидрид ароматической тетракарбоновой кислоты:первый ароматический диамин:второй ароматический диамин:диаминобензойная кислота:бифункциональный сшивающий реагент = 1.0:1.0:0.4:0.4:0.2:0.1.

При постановке работы учитывались результаты исследования свойств родоначальных сополи(уретан-имидов): (Р-ТДИ-ППГ-ТДИ-Р)(СОД), (Р-ТДИ-ППГ-ТДИ-Р)(ОДФО) и (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р)(СОД), (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р)(ОДФО), полученных на основе полиэфира поли(пропиленгликоля) [3] и полиэфира поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) [9] соответственно. Поли(уретан-имиды) на основе поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-альт-адипиновой кислоты) стеклуются в области от 70 до 100°C, а поли(уретан-имиды) на основе полипропиленгликоля — от -40 до -10°C. Кроме того, сополи(уретан-имиды) на основе разных полиолов характеризуются разными величинами коэффициентов механических потерь: 0.29 в случае полиэфира поли(пропиленгликоля) и 0.43 в случае полиэфира поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты).

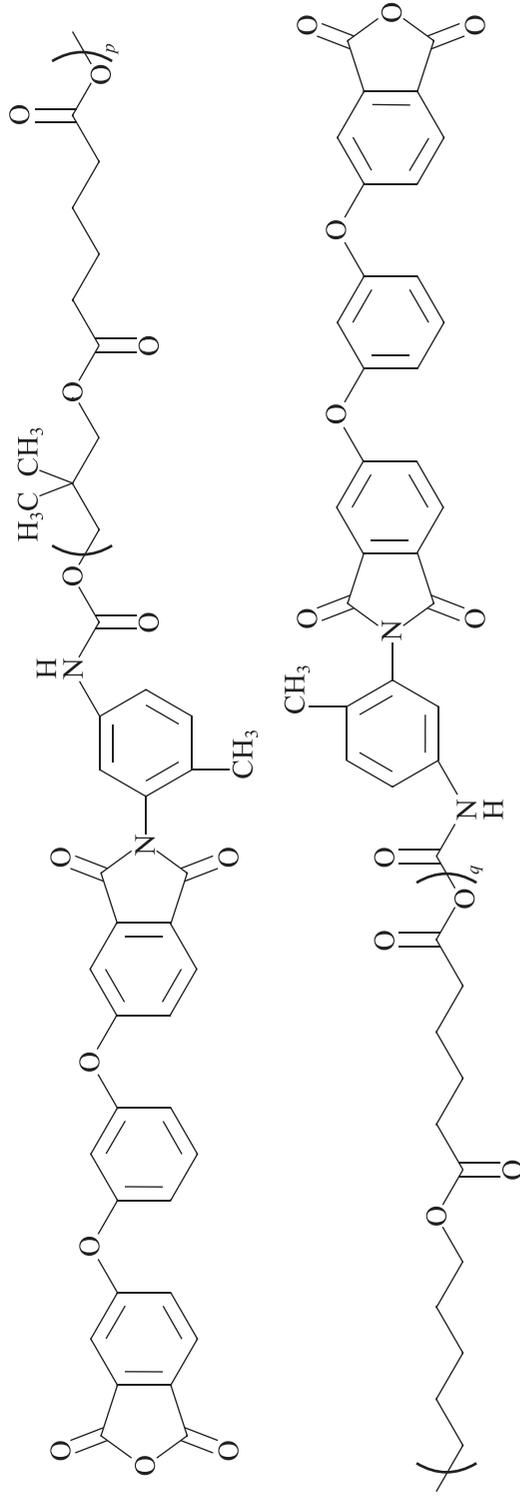
Элемент новизны в химической структуре объектов исследования, выбранных в настоящей работе, по сравнению с [8] заключается в том, что эти объекты представляют собой статистические сополимеры типа: {[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира ППГ и диамина ОДФО]_k-[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира ППГ и ди-

Схема 1

Химическая структура макрономеров с концевыми ангидридными группами



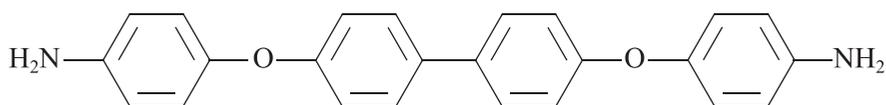
Макрономер на основе полипропиленгликоля, 2,4-толуилنديзоцианата и 1,3-бис-(3',4-дихаркоксифенокси)бензола



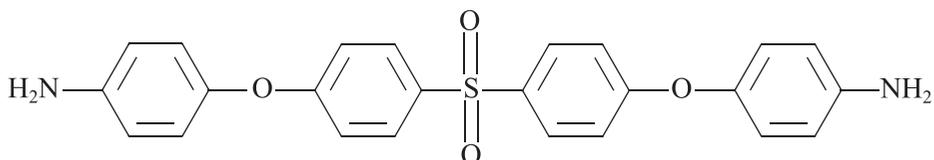
Макрономер на основе поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-ε-капроновой кислоты), 2,4-толуилنديзоцианата и 1,3-бис-(3',4-дихаркоксифенокси)бензола

Схема 2

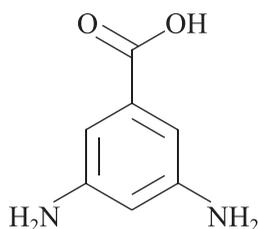
Химическая структура использованных в синтезе диаминов



4,4'-Бис-(4''-аминофенокси)бифенил



1,4-Бис-(4'-аминофенокси)дифенилсульфон



3,5-Диаминобензойная кислота

амина ДАБК $\}_{m}\}_{s}$ —{[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира АЛТ и диамин ОДФО] $\}_{k}$ —[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира АЛТ и диамин ДАБК $\}_{m}\}_{t}$ и {[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира ППГ и диамин СОД] $\}_{m}$ —[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира ППГ и диамин ДАБК] $\}_{k}\}_{s}$ —{[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира АЛТ и диамин СОД] $\}_{m}$ —[сегментный сополи(уретан-имид) на основе полиэфира АЛТ и диамин ДАБК] $\}_{k}\}_{t}$. Первый из указанных сополимеров является родоначальным в серии сополи(уретан-имидов) Е9, второй — в серии сополи(уретан-имидов) Е10.

На схеме 3 представлена химическая структура синтезированных сополимеров общей формулы АВС, где А — фрагмент (радикал), содержащий гибкую полиэфирную вставку, В — жесткий фрагмент (радикал) ароматического диамин, С — фрагмент (радикал) диаминобензойной кислоты для несшитых полимеров или элемент узла сшивки на основе диаминобензойной кислоты в случае сшитых полимеров.

В работе синтезированы две серии сополи(уретан-имидов) Е9 и Е10, по четыре образца в каждой серии (табл. 1).

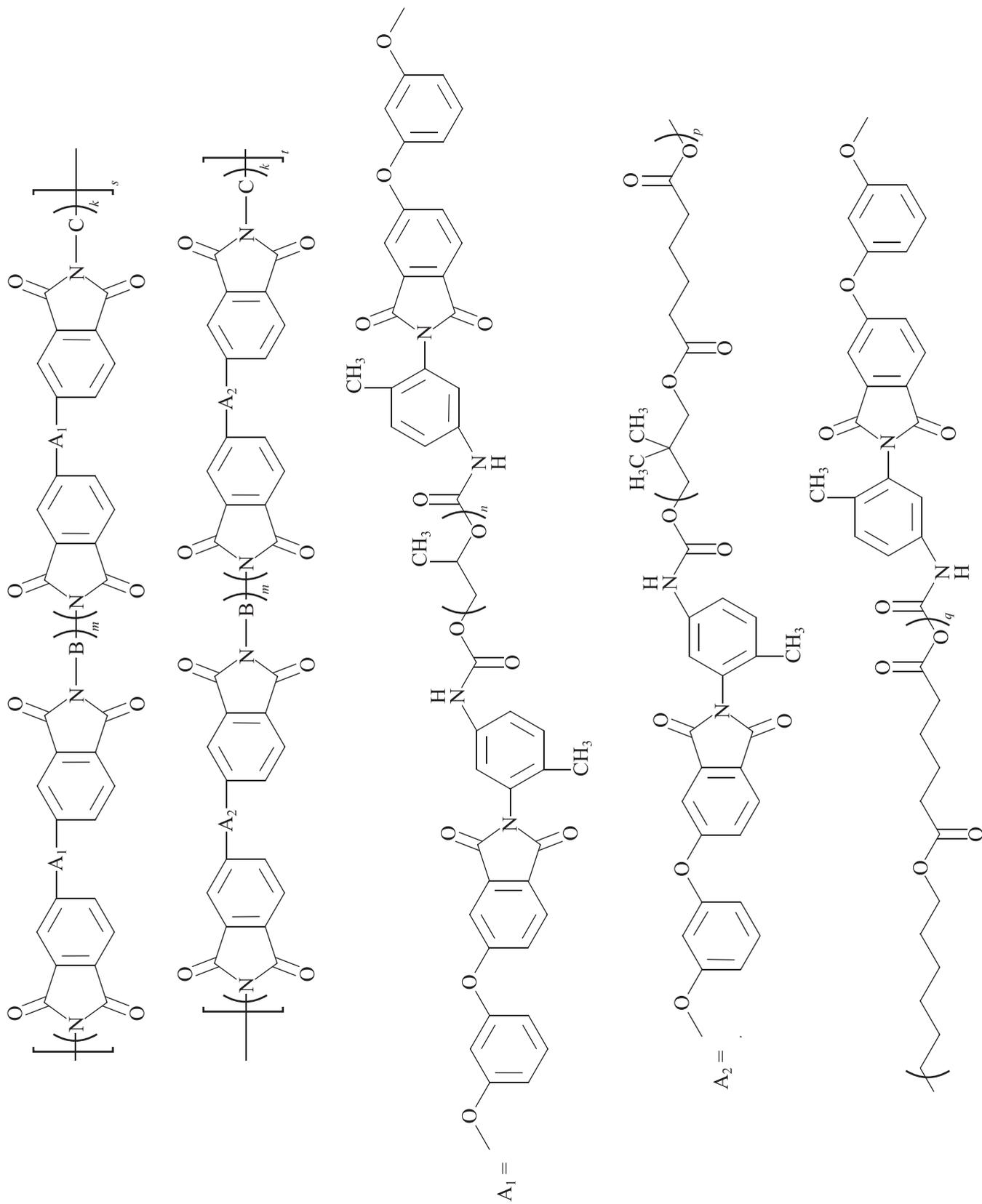
Структура синтезированных полимеров подтверждалась методами ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии.

В спектрах ЯМР ^1H несшитых полимеров Е9-2 и Е10-2 присутствуют сигналы при 9.75, 9.01 м. д. соответственно, отвечающие протонам уретановой группы. Гибкому полиэфирному сегменту отвечают широкие мультиплетные сигналы в области 3.45 м. д. метиленовых и метиновых протонов, а также сигнал при 1.02 м. д., относящийся к протонам метильной группы. В области 2.01 м. д. находятся сигналы метильной группы 2,4-толуилендиизоцианата, входящего в состав макромономеров, широкий мультиплет в слабом поле 7–8 м. д. характерен для ароматических протонов фрагментов ОДФО, СОД, ДАБК полимерной цепи синтезированных сополи(уретан-имидов).

В области 3500–3300 cm^{-1} ИК-спектров образцов обеих серий (рис. 1) присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям N—H уретанового фрагмента [10, 11]. Уширенный характер этих полос свидетельствует о возможном участии этих групп в образовании водородных связей. В этой же области располагаются полосы N—H колебаний амидной связи в узлах сшивки полимеров Е9-3, Е10-3 и Е9-4, Е10-4, а также O—H колебаний карбоксильной группы несшитых полимеров Е9-2 и Е10-2. Однако низкая концентрация и перекрытие этих полос с полосой N—H уретана делает идентификацию этих полос затруднительной. В диапазоне 3130–3050 cm^{-1}

Схема 3

Структура синтезированных сополимеров



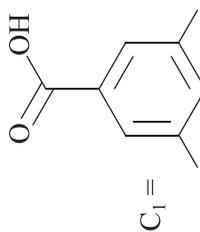
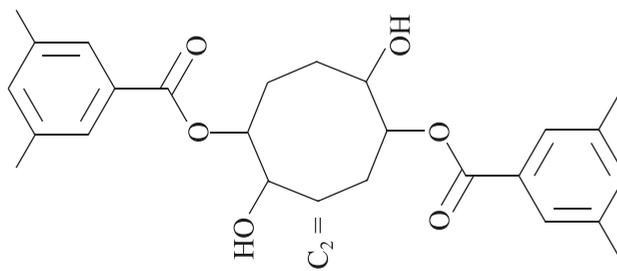
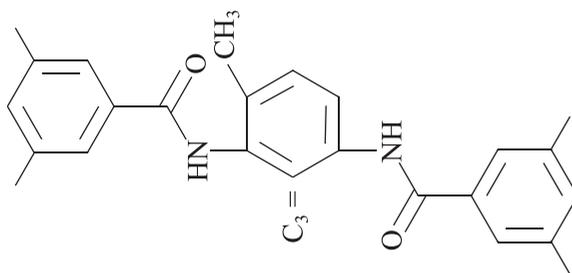
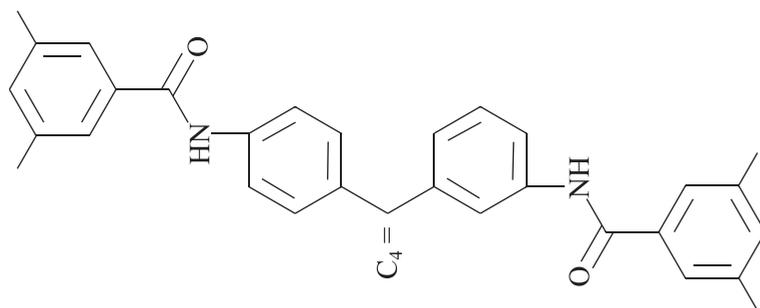
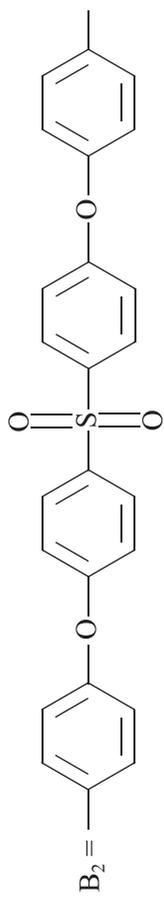
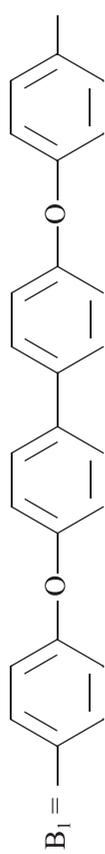


Таблица 1
Состав повторяющихся звеньев сополи(уретан-имидов) серий Е9 и Е10

Образец	Состав по радикалам	Образец	Состав по радикалам
Е9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4'-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой	$A_1A_2B_1C_2$	Е10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой	$A_1A_2B_2C_2$
Е9-2 — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидициклооктана	$A_1A_2B_1C_1$	Е10-2 — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидициклооктана	$A_1A_2B_2C_1$
Е9-3(ТДИ) — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	$A_1A_2B_1C_3$	Е10-3(ТДИ) — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	$A_1A_2B_2C_3$
Е9-4(МДИ) — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	$A_1A_2B_1C_4$	Е10-4(МДИ) — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	$A_1A_2B_2C_4$

Примечание. Радикалы А, В, С, составляющие повторяющиеся звенья сополимеров, обозначены на схеме 3.

в спектрах присутствуют полосы валентных С—Н колебаний ароматического диамина и диангидрида, ДАБК-фрагментов макроцепи, а также остатков 2,4-толуилендиизоцианата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата в узлах сшивки для образцов Е9-3, Е10-3 и Е9-4, Е10-4 соответственно. Валентные колебания не связанных водородной связью С=О-групп в уретановом фрагменте проявляются обычно в виде полосы в области 1740–1721 см⁻¹, а для связанных — в области 1711–1684 см⁻¹. В случае синтезированных полимеров полоса колебаний С=О-групп в уретановом фрагменте находится при 1687 см⁻¹ в виде плеча средней интенсивности. Полосы валентных С—Н колебаний алифатического фрагмента сополи(уретан-имидов) обнаруживаются в области 3000–2860 см⁻¹. Валентные С=О колебания в имидных циклах подтверждаются наличием полос 1776 и 1720 см⁻¹ (для полимеров серии Е9) и 1777 и 1717 см⁻¹ (для полимеров серии Е10), отвечающих симметричным и асимметричным колебаниям соответственно. Валентные колебания не связанных водородной связью С=О-групп в уретановом фрагменте проявляются обычно в виде полосы в области 1740–1721 см⁻¹, а для связанных — в области 1711–1684 см⁻¹. В случае синтезированных полимеров полоса колебаний

С=О-групп в уретановом фрагменте находится при 1687 см⁻¹ в виде плеча средней интенсивности. Присутствие этой полосы в низкочастотной области названного выше диапазона свидетельствует о высокой степени связанности уретановых С=О-групп за счет образования водородных связей. Отсутствие полос при 1660–1650 см⁻¹ свидетельствует об отсутствии свободных амидокислотных звеньев в полимерных цепях, а следовательно, о высокой степени имидизации синтезированных поли(уретан-имидов). Полосы средней интенсивности, лежащие в интервалах 1625–1575 и 1525–1475 см⁻¹, отвечают С—С колебаниям ароматических колец. Следует отметить, что интенсивность этих полос в спектрах полимеров Е9-3, Е10-3 и Е9-4, Е10-4 выше, чем для полимеров Е9-1, Е10-1 и Е9-2, Е10-2, что объясняется введением дополнительных ароматических фрагментов в узлы сшивки перечисленных полимеров. В области 1372 (Е9-2) и 1369 см⁻¹ (Е10-2) обнаруживаются полосы средней интенсивности С—N колебаний имидного цикла. Широкая полоса с максимумом в области 1100 см⁻¹ соответствует симметричным валентным колебаниям С—О простой эфирной связи алифатического сегмента, интенсивность которой для полимеров Е9-1 и Е10-1 выше, чем для других полиме-

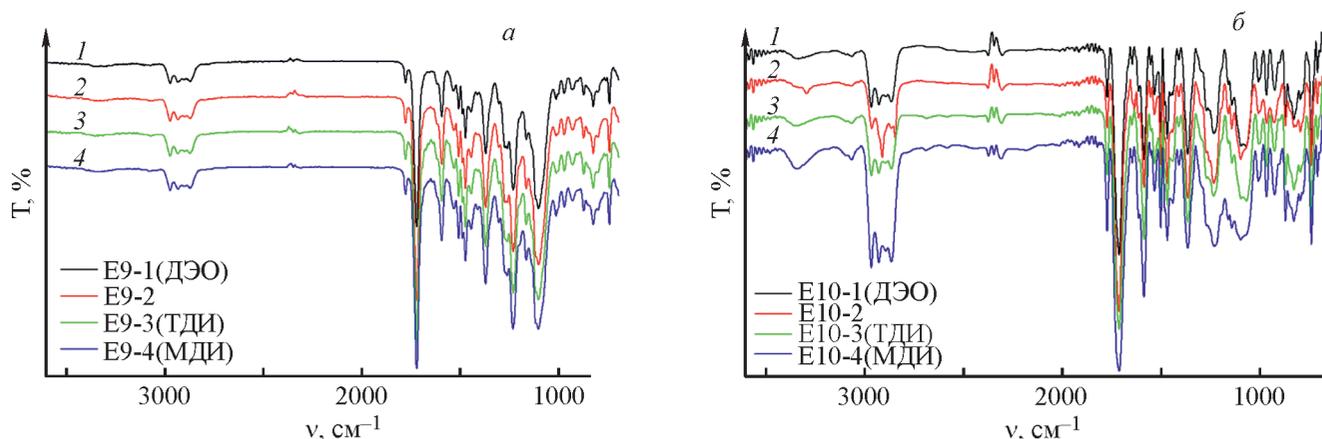


Рис. 1. ИК-спектры образцов полимеров серий E9 (а) и E10 (б).

E9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилنديизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилنديизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой.

ров, что свидетельствует о дополнительном вкладе в данный тип колебания. Существенным отличием сополи(уретан-имидов) исследуемых серий является наличие сульфоновой группы в структуре полимеров серии E10. Это обстоятельство обуславливает наличие в спектрах полимеров этой серии (рис. 1, б) пары полос в области 1280–1260 см^{-1} , отвечающих асимметричным валентным колебаниям S=O-связи, а также пары полос при 1180–1150 см^{-1} , отвечающих симметричным валентным колебаниям данной связи. Обращает на себя внимание невысокая относительная интенсивность этих полос в спектрах полимеров относительно спектра исходного диаминна 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона, что свидетельствует о возможном участии сульфоновой группы наряду с уретановой в межмолекулярных взаимодействиях.

Индексы терmostойкости τ_5 (5%-ная потеря массы) исследованных образцов лежат в пределах от 290 до 349°C (рис. 2), что позволяет отнести эти образцы к терmostойким полимерам. При сопоставлении двух серий образцов E9 и E10 на рис. 3 проявляется большая терmostойкость образцов серии E9, полученных на основе диаминна 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила и содержащих в структуре жестких имидных блоков бифениленовую группу. Образцы, представленные в каждой из серий, различаются химическим строением узлов шивки, которое в свою очередь определяется выбором сшивающего агента. При этом образцы E9-2 и E10-2, содержащие в своей структуре боковые карбоксильные группы, разумно отнести к физически сшитым образцам вследствие характерных для них межцепных взаимодействий

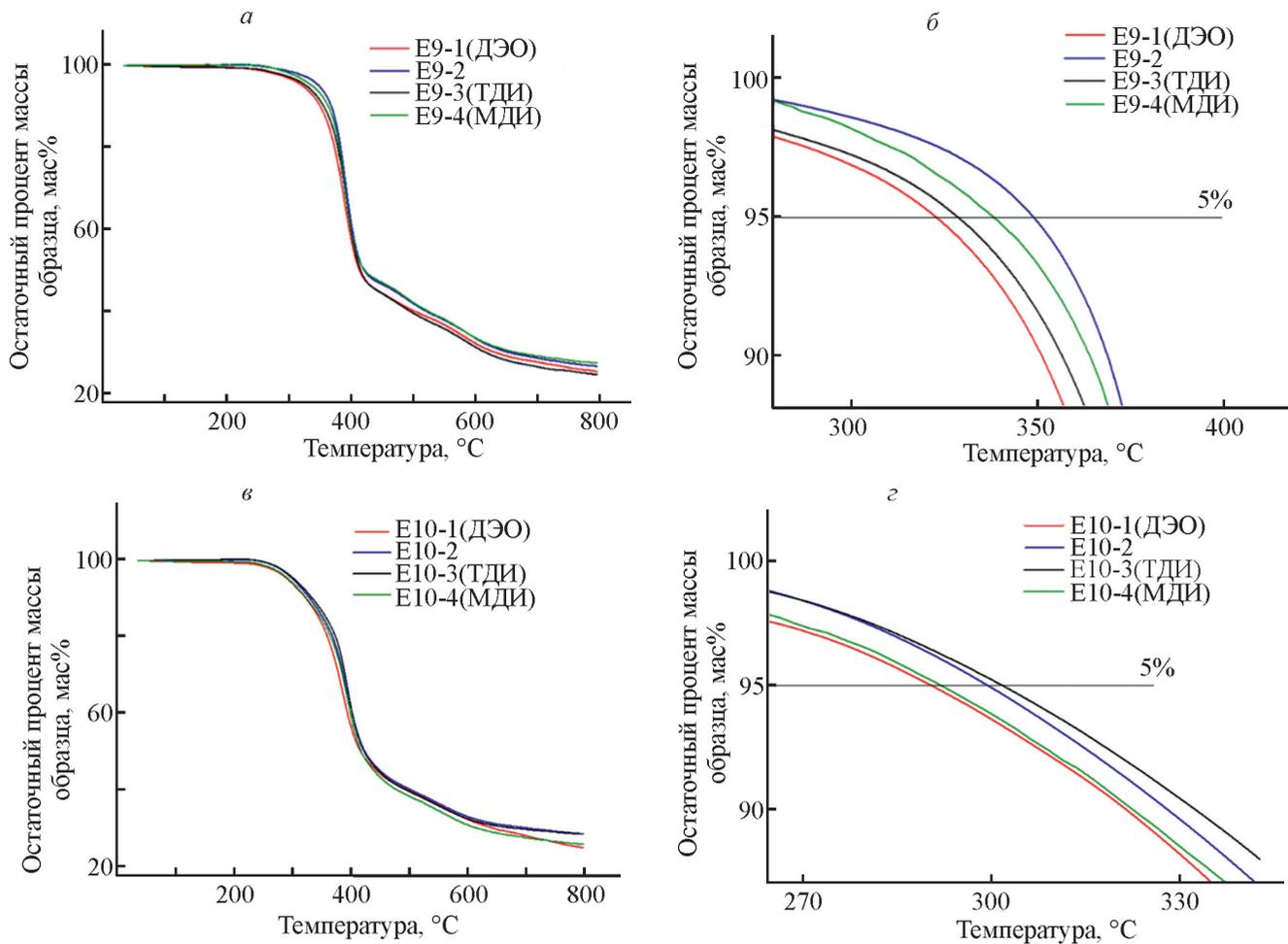


Рис.2. Кривые термогравиметрического анализа для образцов серий E9 (а, б) и E10 (в, г).

а, в — общий вид кривых; б, г — масштабированная часть кривых в области 5%-ной потери массы.

E9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокс)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофенокс)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокс)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофенокс)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокс)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофенокс)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис(3',4'-дикарбоксифенокс)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофенокс)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокс)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофенокс)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокс)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофенокс)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокс)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофенокс)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокс)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофенокс)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойную кислотой.

типа COOH-NH . По данным ТГА (табл. 2) в каждой из исследованных серий наибольшее значение имеет индекс терлостойкости, характеризующий физически сшитый образец, $\tau_5 = 349^\circ\text{C}$ в случае E9-2 и $\tau_5 = 300^\circ\text{C}$ в случае E10-2.

Физически сшитые образцы E9 и E10 стеклуются при несколько более низких температурах, чем их ковалентно сшитые аналоги. Температура плавления физически сшитых образцов E9-2 и E10-2 ($T_m = 55.3^\circ\text{C}$ и $T_m = 78.0^\circ\text{C}$, соответственно) выше, чем их аналогов, сшитых ковалентно с помощью 2,4-толуилендиизоцианата ($T_m = 50.1^\circ\text{C}$, $T_m = 57.1^\circ\text{C}$) и 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана ($T_m = 49.2^\circ\text{C}$,

$T_m = 54.1^\circ\text{C}$). Проведенные с использованием метода ДСК исследования сополи(уретан-имидов) со сшитыми жесткими имидными блоками интересны в том отношении, что показывают влияние сшивки жестких блоков на температуры переходов гибких полиэфирных блоков. По сравнению с описанными в литературе [3, 9] родоначальными сополи(уретан-имидами), в которых гибкие блоки включают остатки не двух, а одного алифатического полиэфира, отмеченное влияние меньше. Возможно, что указанное обстоятельство связано с имеющим место в наших случаях взаимодействием двух полиэфирных фаз.

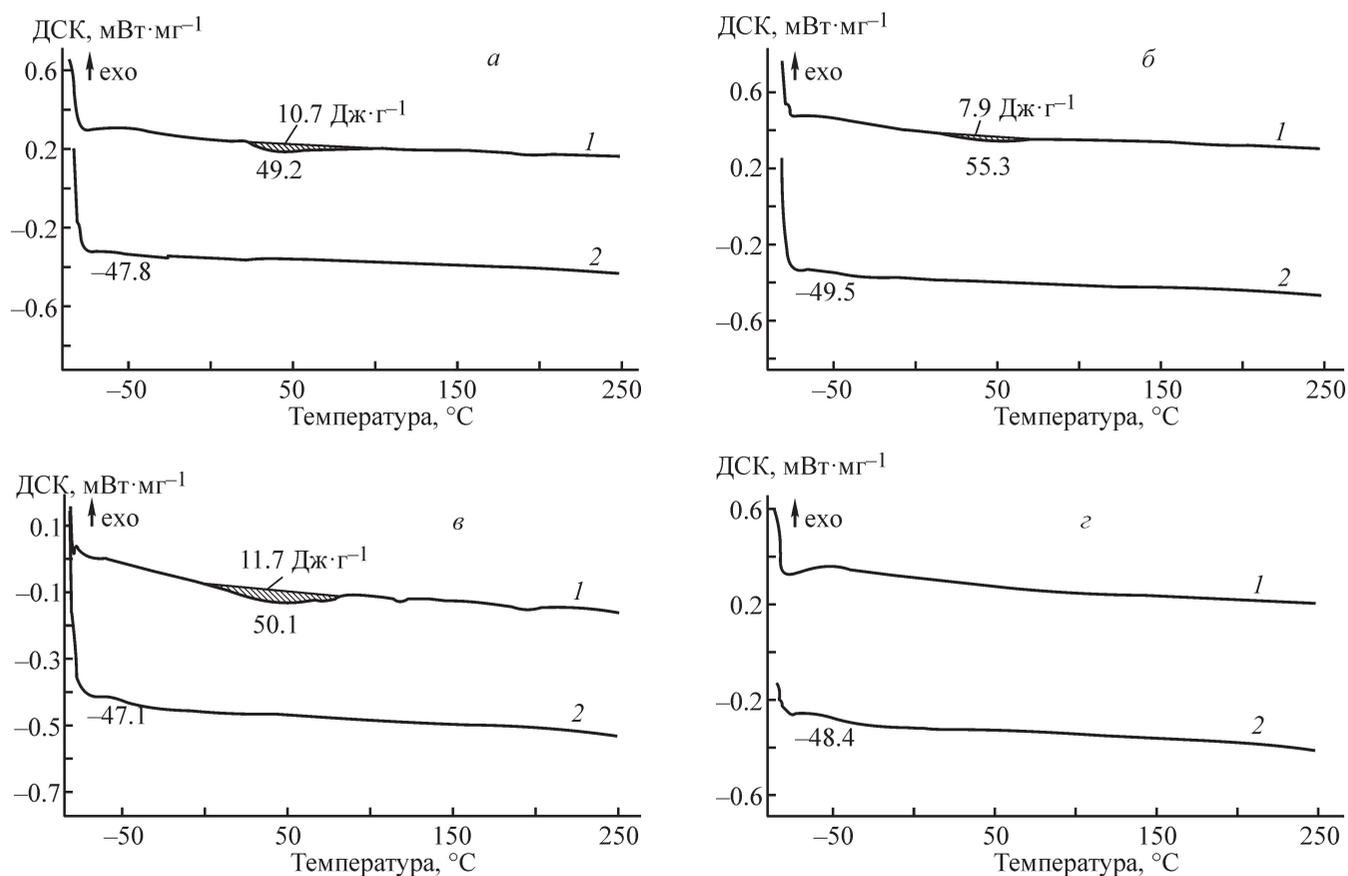


Рис. 3. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии серий образцов E9 (а-г) и E10 (д-з).

а — E9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; б — E9-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; в — E9-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; г — E9-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой.

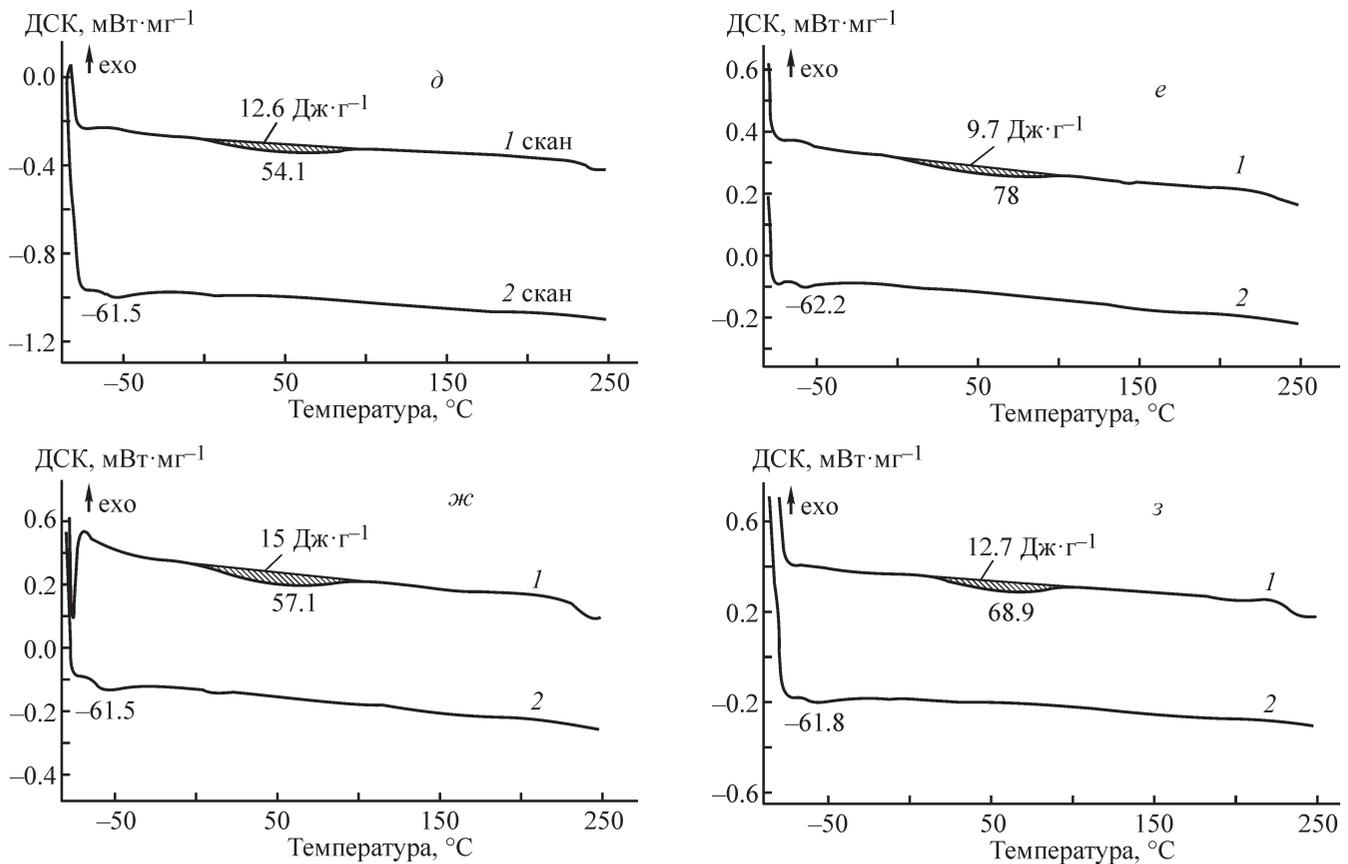


Рис. 3 (продолжение).

д — E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; е — E10-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; ж — E10-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; з — E10-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой.

Деформационно-прочностные свойства пленок, изготовленных из синтезированных сополи(уретан-имидов), оценены по результатам статических испытаний в режиме одноосного растяжения (табл. 3).

Исследованные полимеры образуют прочные эластичные пленки, характеризующиеся высокими значениями модуля упругости E и предела прочности σ_p . Образцы серии E9 имеют меньшие значения модуля упругости E и большие значения деформации ϵ_p при разрыве, тогда как образцы серии E10 характеризу-

ются более высокими величинами модуля упругости и меньшими величинами деформации при разрыве. Целесообразно отметить, что в случае родоначального сополи(уретан-имида) (P-ТДИ-АЛТ-ТДИ-P)(СОД) величина модуля упругости достигала значений 1200 МПа и 200% составлял деформационный ресурс (ϵ_p) [9]. При сравнении с образцами, полученными на основе двух полиэфигов (табл. 3), видно, что в серии образцов E10 оба значения (E и ϵ_p) снизились, а в серии E9 значительно увеличилась величина ϵ_p до значений порядка 400–450%.

Таблица 2
Термические свойства сополи(уретан-имидов) серий E9 и E10

Образец	Температура потери 5% массы τ_5 , °C	Температура плавления T_m , °C (первое сканирование)	Энтальпия плавления ΔH , Дж·г ⁻¹	Температура стеклования T_g , °C (второе сканирование)
E9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой	323	49.2	10.70	-47.8
E9-2 — состав аналогичен E9-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана	349	55.3	7.90	-49.5
E9-3(ТДИ) — состав аналогичен E9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	328	50.1	11.70	-47.1
E9-4(МДИ) — состав аналогичен E9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	338	—	—	-48.4
E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой	290	54.1	12.59	-61.5
E10-2 — состав аналогичен E10-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана	300	78.0	9.71	-62.2
E10-3(ТДИ) — состав аналогичен E10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	294	57.1	15.05	-62.2
E10-4(МДИ) — состав аналогичен E10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	292	68.9	12.70	-61.8

Кривые ДМА (рис. 4) имеют вид, характерный для теплостойких эластомеров: на всех кривых имеются участки практической независимости модуля накопления от температуры, так называемые плато каучукоподобной эластичности, причем по протяженности эти плато достигают температуры 250°C и выше. Температурные зависимости $\tan \delta$ в случае всех образцов серий E9 и E10 имеют перегибы и максимумы в отрицательной по шкале Цельсия области температур и выраженные максимумы при положительных температурах. Основываясь на результатах работы [3], разумно отнести низкотемпературные перегибы и максимумы к стеклованию сегментов полиэфира поли(пропиленгликоля) и к стеклованию

сегментов полиэфира поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) — высокотемпературные максимумы. Приведенные результаты свидетельствуют о несовместимости этих сегментов, но только в случае образцов E10-3 и E10-4 кривые температурной зависимости $\tan \delta$ имеют четко выраженный бимодальный (двухвершинный) характер, для всех остальных образцов наблюдаются в отрицательной области температур перегибы, что свидетельствует о более слабой сегрегации фаз, частичной их совместимости.

Таким образом, можно заключить, что сшивка жестких имидных блоков приводит в ряде случаев к ослаблению межфазной несовместимости гибких

Таблица 3
Результаты механических испытаний пленок на растяжение

Образец	Модуль упругости E , МПа	Прочность при разрыве σ_p , МПа	Деформация при разрыве ϵ_p , %
Е9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой	159 ± 9	38 ± 5	445 ± 35
Е9-2 — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана	177 ± 10	36 ± 2	400 ± 37
Е9-3(ТДИ) — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	212 ± 6	44 ± 5	416 ± 41
Е9-4(МДИ) — состав аналогичен Е9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	158 ± 9	47 ± 7	405 ± 62
Е10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой	309 ± 21	17 ± 1	168 ± 27
Е10-2 — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксидциклооктана	403 ± 25	16 ± 1	109 ± 26
Е10-3(ТДИ) — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилендиизоцианат	424 ± 24	16 ± 2	93 ± 32
Е10-4(МДИ) — состав аналогичен Е10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	415 ± 22	17 ± 1	130 ± 16

полиэфирных блоков и образованию совмещенных микрофаз, но в отдельных случаях этот феномен не наблюдается.

Представляется целесообразным соотнести показатели динамических механических свойств синтезированных сополи(уретан-имидов) с требованиями, предъявляемыми к демпфирующим полимерам [12–14]. Об эффективности вибропоглощающего полимера судят по высоте и ширине пика тангенса угла механических потерь и величине динамического модуля упругости. Ширина пика определяет температурную область эффективного демпфирования. Примем, что вибродемпирующие свойства полимеров проявляются при значениях $\tan \delta > 0.1$ и считаются эффективными при значениях $\tan \delta > 0.3$.

В случае сшитого физически образца Е9-2 ширина пика при значениях $\tan \delta > 0.1$ составляет

широкую область от -32.6 до 122.6°C (рис. 5, а). Температурный диапазон значений $\tan \delta > 0.1$ расширяется и несколько смещается в сторону больших температур в результате сшивания полимера с помощью 2,4-толуилендиизоцианата (образец Е9-3): от -21.9 до 146.2°C . Кривые зависимостей для образцов Е9-1 (сшитый 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном) и Е9-4 (сшитый 4,4'-дифенилметандиизоцианатом) различаются тем, что переход в высокоэластическое состояние в области $120\text{--}140^\circ\text{C}$ происходит при больших значениях $\tan \delta$, чем в случае Е9-2 и Е9-3. Как следствие, в случае образцов Е9-1 и Е9-4 значения $\tan \delta > 0.15$ остаются относительно более высокими на всей протяженности плато каучукоподобной эластичности.

Для серии образцов Е10 максимумам на температурных значениях $\tan \delta$ соответствуют большие значе-

ния, чем для серии образцов Е9 (рис. 5, б). Однако эти значения (табл. 4) меньше, чем для родоначальных сополи(уретан-имидов) (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р)(СОД-п) и (Р-ТДИ-АЛТ-ТДИ-Р)(ОДФО): $\tan \delta = 0.40$ и $\tan \delta = 0.35$ соответственно [3, 9].

Как показано выше (рис. 4), физически сшитый образец Е10-2 и сшитый ковалентно алициклическим сшивающим агентом ДЭО образец Е10-1 характеризуются широкими температурными областями демпфирования. Ширина пиков (температурных областей

между точками перегиба на температурных зависимостях $\tan \delta$) составляет 114°C для образца Е10-1 и 109°C для образца Е10-2.

Во всех исследованных случаях в температурных областях, относящихся к плато каучукоподобной эластичности, сохранялись значения $\tan \delta > 0.10$. Этот феномен отражает соотношение между вязкими и упругими свойствами исследованных образцов как термостойких полимеров. При этом для образцов Е10-3 и Е10-4 максимальное значение $\tan \delta$ и темпе-

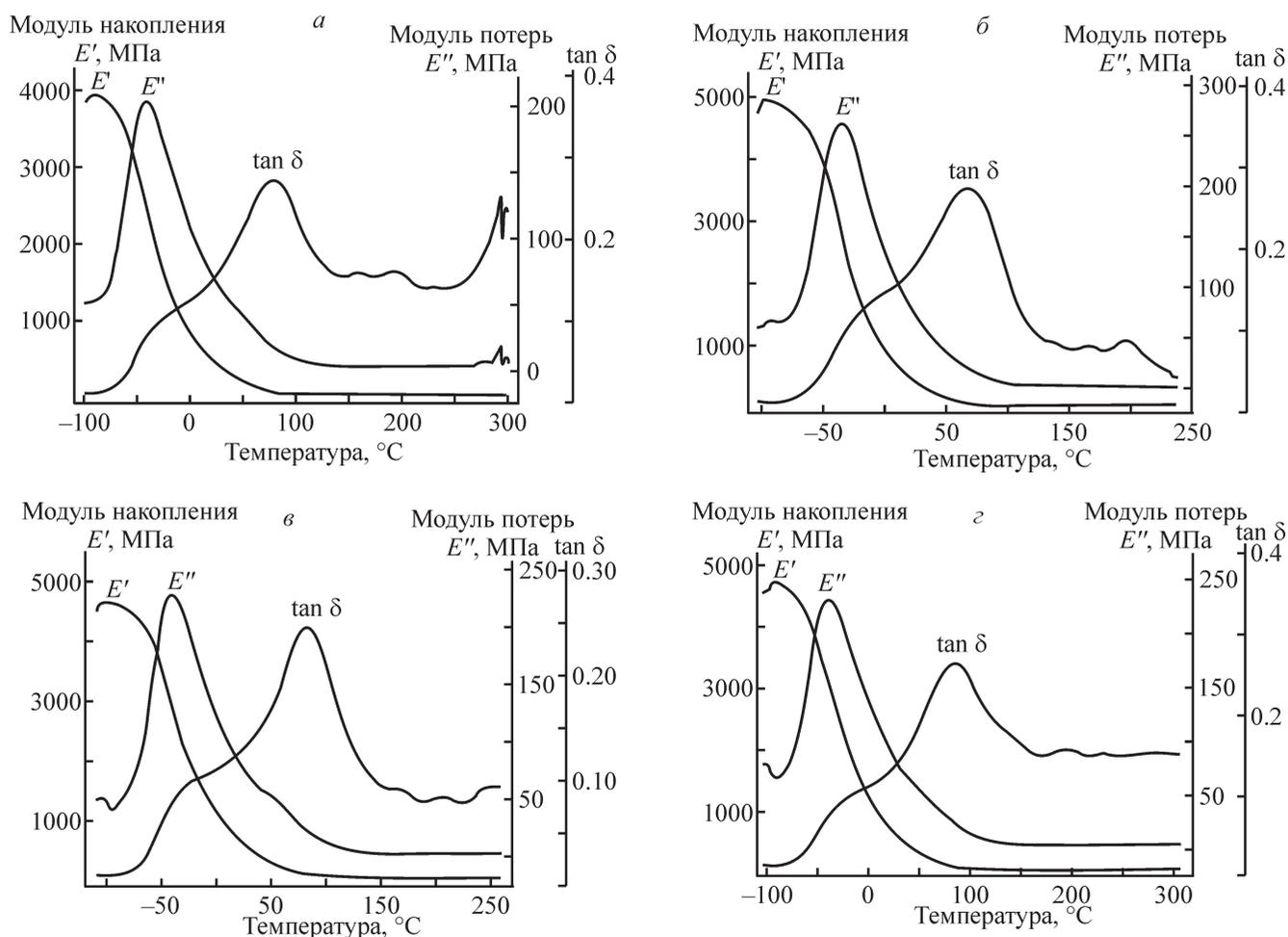


Рис. 4. Кривые динамического механического анализа серий образцов Е9 (а-г) и Е10 (д-з).

а — Е9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилеидиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; б — Е9-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилеидиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; в — Е9-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилеидиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилеидиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; г — Е9-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилеидиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой.

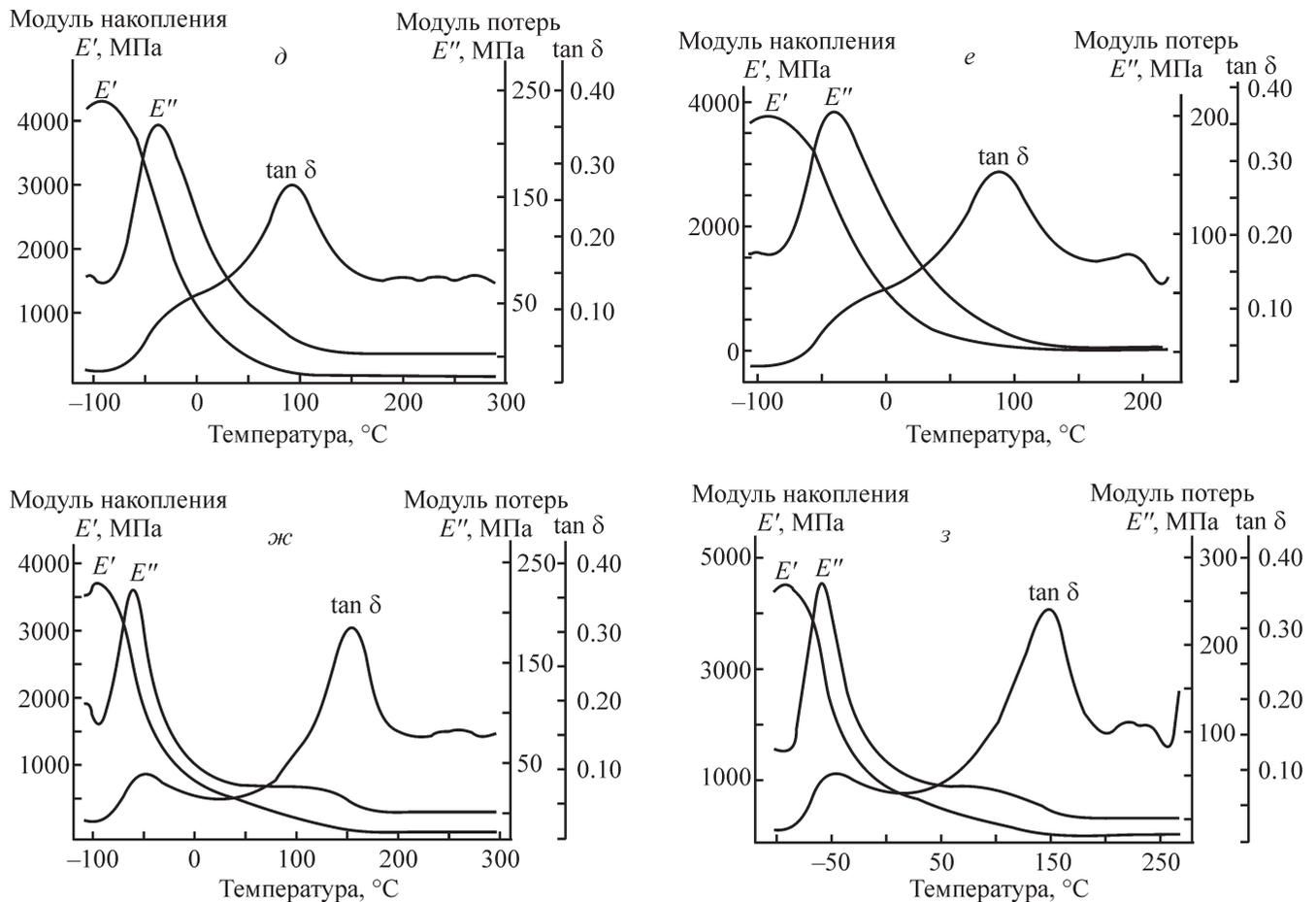


Рис. 4 (продолжение).

δ — E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксиклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; e — E10-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; $ж$ — E10-3(ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; $з$ — E10-4(МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой.

ратурный интервал, в котором $\tan \delta > 0.1$, располагаются в области повышенных температур.

Основываясь на результатах работы [15], в которой описаны свойства вибродемпфирующих металл-полимерных композитов на основе близких по строению сополи(уретан-амидо-имидов), можно

утверждать, что исследованные в работе сополи(уретан-имиды) со свойствами термопластичных эластомеров представляют практический интерес в качестве полимерной основы для приготовления вибродемпфирующих композиционных материалов.

Таблица 4

Характеристики образцов серий E9 и E10, полученные с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии

Образец	Модуль накопления E' при 100°C, МПа	Температура стеклования T_g (по $\tan \delta$), °C	Максимальное значение $\tan \delta$	Температурный диапазон значений $\tan \delta > 0.1$, °C
E9-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4"-аминофеноксид)-бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой	3966	-23.14 (перегиб) 78.26	0.27	-31 ~ 260
E9-2 — состав аналогичен E9-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксициклооктана	4982	-11.77 (перегиб) 67.57	0.27	-33 ~ 123
E9-3(ТДИ) — состав аналогичен E9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилنديизоцианат	4655	-13.00 (перегиб) 82.73	0.25	-22 ~ 146
E9-4(МДИ) — состав аналогичен E9-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	4716	-13.77 (перегиб) 83.70	0.26	-19 ~ 307
E10-1(ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксициклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилنديизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)-дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой	4323	-20.85 (перегиб) 92.76	0.27	-25 ~ 286
E10-2 — состав аналогичен E10-1(ДЭО), нет сшивающего реагента 1,2,5,6-диэпоксициклооктана	3798	-21.32 (перегиб) 87.62	0.29	-29 ~ 219
E10-3(ТДИ) — состав аналогичен E10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 2,4-толуилنديизоцианат	3697	-50.32 153.80	0.31	86 ~ 290
E10-4(МДИ) — состав аналогичен E10-1(ДЭО), но сшивающий реагент 4,4'-дифенилметандиизоцианат	4533	-49.07 146.84	0.33	69 ~ 260

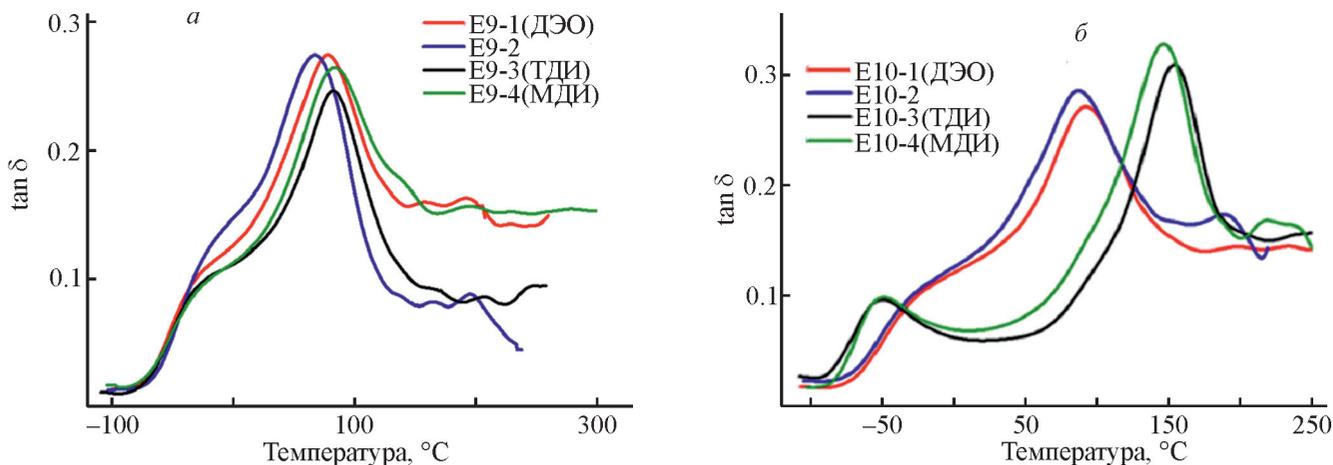


Рис. 5. Функции $\tan \delta - T (^{\circ}\text{C})$ для серий образцов E9 (а) и E10 (б).

E9-1 (ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-3 (ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E9-4 (МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-1 (ДЭО) — сшитый по ковалентной связи 1,2,5,6-диэпоксидциклооктаном сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-2 — сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-3 (ТДИ) — сшитый по ковалентной связи 2,4-толуилендиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой; E10-4 (МДИ) — сшитый по ковалентной связи 4,4'-дифенилметандиизоцианатом сополи(уретан-имид) на основе терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом поли(пропиленгликоля), 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола, поли(1,6-гександиол/неопентилгликоль-чер-адипиновой кислоты) и смеси 1,4-бис-(4'-аминофеноксид)дифенилсульфона с 3,5-диаминобензойной кислотой.

Выводы

Проведен синтез двух новых семейств сополи(уретан-имидов) усложненной архитектуры, отличающейся наличием в полимерных системах микрофаз, образованных двумя различающимися по строению гибкими полиэфирными блоками, и узлов сшивки, влияющих на подвижность гибких блоков в сополимерах. В результате получены высокотеплостойкие эластомеры, в которых за счет частичной совместимости полиэфирных микрофаз достигнута совмещенная область стеклования полимеров, а следовательно, широкая температурная область эффективного

демпфирования. Выполнен анализ температурных зависимостей тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ (высота и ширина пика тангенса, значения тангенса в области плато каучукоподобной эластичности) и оценены демпфирующие свойства полученных полимеров в условиях повышенных температур (до 250°C).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. Л. Диденко участвовал в постановке задачи исследования и интерпретации его результатов, отвечал за общее планирование исследования и координацию работы всех участников, в соответствии с заданной архитектурой полимеров предложил и опробовал модифицированные методики синтеза полимеров и формования из них пленочных образцов, принимал лидирующее участие в написании статьи; А. Г. Иванов провел инструментальное исследование химической структуры синтезированных полимеров методом ИК-спекторскопии, интерпретировал полученные результаты, написал соответствующую часть статьи; Е. А. Богданова провела синтез ковалентно сшитых полимеров, подготовила образцы пленок полимеров для исследования физическими методами, провела инструментальное исследование температурной зависимости коэффициента механических потерь пленочных образцов, интерпретировала полученные результаты, принимала участие в написании соответствующей части статьи; В. Е. Смирнова провела инструментальное исследование механических свойств полимеров в условиях динамических испытаний, интерпретировала полученные результаты, принимала участие в написании соответствующей части статьи; Г. В. Ваганов провел инструментальное исследование механических свойств полимеров в условиях динамических испытаний, интерпретировал полученные результаты, принимал участие в написании соответствующей части статьи; Е. Н. Попова провела инструментальное исследование термостойкости полимеров методом термогравиметрии и теплостойкости полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии, интерпретировала полученные результаты, принимала участие в написании соответствующей части статьи; Д. А. Кузнецов провел синтез физически сшитых полимеров, подготовил образцы пленок полимеров для исследования физическими методами, идентифицировал химическое строение всех синтезированных полимеров методом ЯМР, определил величины характеристической вязкости физически сшитых полимеров, написал экспериментальную часть статьи; И. А. Кобычно участвовал в постановке задачи исследования, провел на основе результатов исследования механических потерь полимеров оценку эффективности их в качестве вибродемпфирующих материалов, участвовал в написании статьи; Е. С. Васильева провела анализ изменений значений тангенса угла механических потерь в связи со строением (архитектурой) полимеров, принимала участие в написании статьи; О. В. Толочко поставил задачу

синтеза полимеров, сочетающих повышенную теплостойкость и высокий уровень значений коэффициента механических потерь, реализованную в статье, принимал участие в написании статьи; В. М. Светличный консультировал химиков-синтетиков по вопросам используемого в работе нетривиального поликонденсационного синтеза с участием в процессе двух сомономеров и двух интермономеров, участвовал в постановке задачи исследования и написании статьи; В. Е. Юдин корректировал методики исследования физических свойств вновь синтезированных полимеров с учетом специфики (архитектуры) их строения, суммировал результаты участников исследования, обеспечив целостный характер исследования, участвовал в постановке задачи исследования, написании статьи; В. В. Кудрявцев обосновал концепцию исследования, участвовал в постановке цели и задачи исследования, интерпретации результатов на всех этапах исследования, провел анализ и обобщил данные литературы по теме статьи, принимал участие в написании статьи; все соавторы принимали активное участие в обсуждении полученных результатов и формулировке выводов по работе.

Информация об авторах

Диденко Андрей Леонидович, к.х.н., с.н.с., ИВС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4285-7734>
Ваганов Глеб Вячеславович, к.т.н., с.н.с., ИВС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0210-7456>
Попова Елена Николаевна, н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8470-8994>
Смирнова Валентина Евгеньевна, к.ф.-м.н., с.н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5145-3083>
Кузнецов Данила Александрович, м.н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9868-134X>
Иванов Алексей Геннадьевич, к.х.н., н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4666-1333>
Толочко Олег Викторович, д.т.н., проф., в.н.с., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9623-4001>
Кобычно Илья Александрович, м.н.с., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3873-9316>
Светличный Валентин Михайлович, д.х.н., г.н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9657-082X>
Юдин Владимир Евгеньевич, д.ф.-м.н., г.н.с., ИВС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5517-476>

Кудрявцев Владислав Владимирович. д.х.н., проф., г.н.с., ИВС РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7392-4659>

Список литературы

- [1] Gerkin R. M., Hilker B. L. Block copolymers: Segmented // Encyclopedia of Materials: Science and Technology / Editors-in-Chief: K.H. Jürgen Buschow. Copyright © 2001 Elsevier Ltd, 2001. P. 730–732. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00140-6>
- [2] Eisenbach C. D., Cronschi W. Macromol. hydrogen bonding and phase separation in segmented polyurethane elastomers as studied by ¹³C NMR magic angle spinning and FT-IR spectroscop. // Chem. Rapid Commun. 1983. V. 4. P. 707–713. <https://doi.org/10.1002/marc.1983.030041103>
- [3] Диденко А. Л., Кузнецов Д. А., Смирнова В. Е., Ваганов Г. В., Иванов А. Г., Юдин В. Е., Светличный В. М., Кудрявцев В. В. Сополи(уретан-имиды) на основе поли(диэтиленгликоль)адипинатдиола и их композиции с термопластичным полиимидом: синтез и свойства // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 2. С. 369–377 [Didenko A. L., Kuznetsov D. A., Smirnova V. E., Popova E. N., Vaganov G. V., Ivanov A. G., Yudin V. E., Svetlichnyi V. M., Kudryavtsev V. V. Co-poly(urethane-imide)s based on poly[di(ethylene glycol) adipate] and their compositions with thermoplastic polyimide: Synthesis and properties / Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69 (2). P. 369–377. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2769-8>].
- [4] Xiao C., Bai Y., Pu Y., Luo H., Xiao S., He B. Effect of polymer architecture and hard/soft segment ratio on the surface morphology and mechanical properties of polyurethane films for potential orthodontic treatment // J. Appl. Polym. Sci. 2020. ID e49363. <https://doi.org/10.1002/app.49363>
- [5] Кузнецов Д. А., Светличный В. М., Диденко А. Л., Ваганов Г. В., Елоховский В. Ю., Кудрявцев В. В., Юдин В. Е. Исследование влияния моно- и диуретановых звеньев на деформационно-прочностные свойства полиуретанамидов // ЖПХ. 2020. Т. 62. № 10. С. 1418–1425. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100023> [Kuznetsov D. A., Svetlichnyi V. M., Didenko A. L., Vaganov G. V., Elokhovskii V. Yu., Kudryavtsev V. V., Yudin V. E. Investigation of the effect of mono- and diurethane units on the deformation and strength properties of polyurethanamides // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 10. P. 1491–1497. <https://doi.org/10.1134/S107042722010002X>].
- [6] Пат. РФ 2279452 (опубл. 2006). Частично кристаллическое плавкое полиимидное связующее и композиция для его получения.
- [7] Васнев В. А., Кучанов С. И. Совместная неравновесная поликонденсация в гомогенных системах // Успехи химии. 1973. Т. 42. Вып. 12. С. 2194–2220. https://www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?jrnid=rc&paperid=2782&year_id=1973 [Vasnev V. A., Kuchanov S. I. Non-equilibrium copolycondensation in homogeneous systems // Russ. Chem. Rev. 1973. V.42 (12). P.1020–1033. <https://doi.org/10.1070/RC1973v042n12ABEH002782>].
- [8] Диденко А. Л., Богданова Е. А., Иванов А. Г., Смирнова В. Е., Ваганов Г. В., Попова Е. Н., Кузнецов Д. А., Кобычно И. А., Васильева Е. С., Толочко О. В., Светличный В. М., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В. Синтез и динамические механические свойства сшитых мультимодальных сополи(уретан-имидов) // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 9. С. 1746–1756.
- [9] Диденко А. Л., Смирнова В. Е., Попова Е. Н., Ваганов Г. В., Кузнецов Д. А., Елоховский В. Ю., Иванов А. Г., Светличный В. М., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В. Теплостойкость, динамические механические и реологические свойства смесевой композиции на основе кристаллизующихся полиимидов и сополи(уретан-имид)а при одинаковом химическом строении имидных блоков в исходных полимерах // ЖПХ. 2020. Т. 93. Вып. 1. С. 54–65. <https://doi.org/10.31857/S0044461820010053> [Didenko A. L., Smirnova V. E., Popova E. N., Vaganov G. V., Kuznetsov D. A., Elokhovskiy V. Yu., Ivanov A. G., Svetlichnyi V. M., Yudin V. E., Kudryavtsev V. V. Heat resistance and dynamic mechanical and rheological properties of a blend of crystallizing polymers, polyimide and copoly(urethane–imide), at identical chemical structure of the imide blocks in the initial polymers // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 1. P. 45–56. <https://doi.org/10.1134/S107042722001005X>].
- [10] Thompson J. M. Infrared Spectroscopy. Pan Stanford Publishing Pt. Ltd, 2018. P. 195. https://vk.com/doc156083838_477352590?hash=64289c89be979a9813&dl=5dae9c5f9309d0eb82
- [11] Zimmer B., Nies C., Schmitt C., Possart W. Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethaneelastomer during and after crosslinking. Part I: Bry conditions // Polymer. 2017. V. 115. P.77–95. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.03.020>
- [12] Rasa A. Applying dynamic mechanical analysis to research & development for viscoelastic damping materials // Proc. Inter.Noise-2014. 2014. 16–19 November. Melbourne. https://www.acoustics.asn.au/conference_proceedings/INTERNOISE2014/papers/p426.pdf
- [13] Yurkin Yu. V., Mansurova I. A., Belozherov V. S., Zlobina A. Morphological and dynamic mechanical

- analysis of vibration damping composite material based on different elastomers // *Mater. Plastice*. 2018. V. 55. N 4. P. 469–473.
<https://doi.org/10.37358/MP.18.4.5055>
- [14] Волоцкой А. Н., Юркин Ю. В., Авдонин В. В. Исследование тангенса угла механических потерь и прочности вибропоглощающих материалов на основе этиленвинилацетата, модифицированных каучуками // *Электрон. науч. журн. «Инженерный вестник Дона»*. 2019. № 8. http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_77__7y2019_volotsoy_yurkin_avdonin_2.pdf_df6a067d49.pdf
- [15] Kobukhno I. I., Honcharenko D., Didenko A. L., Kudryavtsev V. V., Vasilyeva E., Tolochko O. Development thermoplastic elastomer-based fiber-metal laminate for vibration damping application // *Mater. Today: Proceedings*. 2020. V. 30. P. 393–397. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.383>
-

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОЛОНГИРОВАННОЙ ФОРМЫ ПРОСПИДИНА

© Х. Э. Юнусов¹, А. А. Сарымсаков¹, Ф. М. Туракулов¹, С. Ш. Рашидова¹,
Т. Л. Юркштович², А. В. Кохан², Н. К. Юркштович², В. А. Алиновская²,
П. М. Бычковский³, Н. В. Голуб², С. О. Соломевич^{2,*}

¹ Институт химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан,
700128, Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кадыри, д. 76

² Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета,
220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, д. 14

³ Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «Унитехпром БГУ»,
220045, Республика Беларусь, г. Минск ул. Курчатова, д. 1

* E-mail: sergeysolomevich@gmail.com

Поступила в Редакцию 5 мая 2021 г.

После доработки 26 октября 2021 г.

Принята к публикации 26 октября 2021 г.

Синтезированы стабильные наночастицы селена в растворе натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) со степенью замещения 0.85 и среднemasсовой молярной массой 250 000. Методами динамического рассеяния света и УФ-спектроскопии определены форма и размер наночастиц селена. Установлено, что покрытые Na-КМЦ наночастицы стабильны при хранении в течение 28 сут. Показано значительное пролонгирование высвобождения противоопухолевого вещества проспицина из стабилизированных наночастиц. Наночастицы селена, покрытые Na-КМЦ, могут быть использованы для создания на их основе лекарственных препаратов широкого спектра действия, в частности противоопухолевых препаратов и препаратов, компенсирующих дефицит селена в организме.

Ключевые слова: наночастицы селена; карбоксиметилцеллюлоза; проспидин; высвобождение

DOI: 10.31857/S0044461821090085

Создание новых лекарственных форм противоопухолевых препаратов является одним из важнейших направлений фармацевтических исследований по причине высокой распространенности злокачественных заболеваний, неудовлетворительных результатов общепринятых стандартных методов лечения, высокой токсичности и быстрого выведения из крови при внутривенном введении большинства противоопухолевых веществ [1, 2]. Возможными путями решения данной проблемы является получение новых систем доставки лекарственных веществ с пролонгированным высвобождением, таких как полимерные гидрогели, мицеллы, микрокапсулы и наночастицы [3]. Особое место среди наночастиц, разрабатываемых

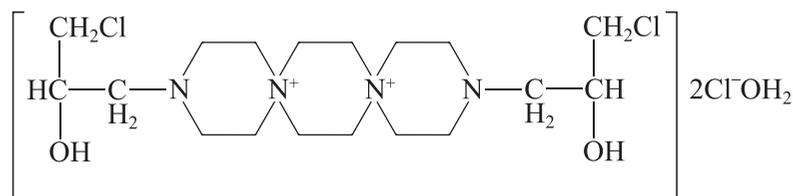
для лечения рака, занимают наночастицы селена, обладающие превосходной биодоступностью, высокой биологической активностью и низкой токсичностью [4]. Так, наноразмерный селен не только приостанавливает, но и предотвращает развитие злокачественных опухолей [5, 6].

Для получения наночастиц селена наиболее часто используется метод, в котором Na_2SeO_3 восстанавливается с помощью сильного восстановителя, в качестве которого обычно используются аскорбиновая кислота или цистеин [7, 8]. Для управления размерами образующихся в ходе восстановления наночастиц могут быть использованы обработка растворов ультразвуком, ультрафиолетовым, рентгеновским излу-

чением, токами высокой частоты, а также проведение процесса в присутствии полимерных стабилизаторов. [9, 10]. Среди большого разнообразия полимеров, которые могут использоваться для медико-биологических целей, наиболее перспективными являются полисахариды благодаря тому, что их макромолекулы не содержат структурных единиц, обуславливающих нежелательное воздействие на организм, достаточно легко модифицируются с образованием продуктов заданного состава и свойств, причем многие производные сами проявляют различные виды биологической активности [11–13]. В данной работе в качестве полимера для стабилизации наночастиц селена была выбрана натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, использование которой для данных целей практически не описано в литературе. Имеющиеся данные относятся к разбавленным растворам полисахари-

да и селенистой кислоты и не описывают физико-химических свойств получаемых наночастиц селена [14].

Системы, содержащие наночастицы селена, могут использоваться при создании противоопухолевых препаратов, характеризующихся пролонгированным действием и таргетной доставкой. Одним из действующих веществ, используемых в подобных препаратах, является проспидин — 3,12-бис(3-хлор-2-гидроксипропил)-3,12-диаза-6,9-дiazониадиспиро[5,2,5,2]-гексадекана дихлорид [15, 16]. Проспидин относится к классу полифункциональных молекул с тремя активными центрами: концевые парные радикалы γ -хлор- β -оксипропильные группы, диспиротрипиперазиниевая система и два четвертичных атома азота в диспиротрипиперазиниевой системе, служащей носителем концевых γ -хлор- β -оксипропильных групп:



Ранее нами были разработаны системы доставки проспидина пролонгированного действия на основе гидрогелей фосфата декстрана для местной терапии рака при лечении диссеминированных поражений брюшной полости [3]. Было показано, что сорбция проспидина модифицированным декстраном происходит как по распределительному механизму с образованием водородных связей, так и благодаря донорно-акцепторным взаимодействиям и ионному обмену [17].

Цель работы — формирование стабилизированных наночастиц селена в структуре полимерной матрицы — натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), изучение их структуры и стабильности при хранении, а также процесса высвобождения действующего вещества из тройной нанокомпозитной системы модифицированный полисахарид–селен–проспидин.

Экспериментальная часть

Исходными материалами для исследования являлись селенит натрия (кат. № 214485), аскорбиновая кислота (кат. № 255564), гидроксид натрия (кат. № S5881), соляная кислота (кат. № 320331, 37%), азотная кислота (кат. № 438073, 70%), хлорная кислота (кат. № 244252, 70%), серная кислота

(кат. № 258105, 95.0–98.0%), пероксид водорода (кат. № 95321, $\geq 30\%$), муравьиная кислота (кат. № 695076, $\geq 96\%$), молибдат аммония (кат. № A1343), ванадат натрия (Sigma-Aldrich, кат. № 72060) и фармакопейная субстанция проспидин (УП «УНИТЕХПРОМ БГУ»). В качестве стабилизатора были использованы образцы Na-КМЦ (Sigma-Aldrich, кат. № 419303) со степенью замещения 0.85 и среднemasсовой молярной массой 250 000.

Для формирования наночастиц селена были выбраны 2–4%-ные водные растворы Na-КМЦ после удаления гелевой фракции посредством их центрифугирования при скорости 6000 об·мин⁻¹ в течение 30 мин. В освобожденные от гелевой фракции растворы Na-КМЦ при перемешивании были добавлены расчетные количества 0.01–0.10 М водных растворов Na₂SeO₃. К полученным растворам добавляли расчетные количества 0.05 М водного раствора аскорбиновой кислоты при температуре 50°C. Соотношение селенита натрия и аскорбиновой кислоты составляло 1:2. Для получения дисперсий наночастиц селена использовали ультразвуковое диспергирование раствора в процессе реакции восстановления. В результате реакции образовывались наночастицы селена красновато-оранжевого цвета.

Исследования элементного анализа полученных пленок Na-КМЦ, содержащих стабилизирован-

ные наночастицы селена, проводили с помощью настольного растрового электронного микроскопа JCM-6000PLUS Neoscope с энергодисперсионным спектрометром (JEOL Ltd). (Рис. 1. Дополнительные материалы) Оптические спектры поглощения растворов регистрировали в диапазоне длин волн 200–600 нм. Морфологию поверхностных слоев пленок изучали с помощью атомно-силового микроскопа AFM-5500 (Agilent). Измерения проводили в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов серии NSG 01. Рентгенофазовый анализ лиофилизированных образцов проводили с помощью дифрактометра Carl Zeiss ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, HZGb-4A). Размер частиц и их стабильность при хранении определяли при 25°C с помощью Zetasizer Nano ZSP (Brookhaven Instruments Corporation).

Для изучения высвобождения проспирина из системы, состоящей из стабилизированных Na-КМЦ наночастиц селена, в фосфатный буферный раствор с pH 7.4 добавляли проспирин в массовом соотношении наночастицы:противоопухолевое вещество = 2:1. После добавления проспирина раствор перемешивали в течение 1 ч. Далее раствор центрифугировали 20 мин при 8000 об·мин⁻¹. Полученный осадок, представляющий собой стабилизированные наночастицы селена с сорбированным проспирин, количественно переносили в диализную целлофановую мембрану (Sigma-Aldrich, кат. № D9277), которая способна пропускать вещества с молекулярной массой менее 12 000 Да [15]. Мембрану помещали в 1 л фосфатного буферного раствора (pH 7.4, 20 мМ). Диализ проводили при постоянном перемешивании внешнего раствора (800 об·мин⁻¹). В контрольные промежутки

времени из емкости отбирали по 10 мл раствора с последующим добавлением эквивалентного объема фосфатного буфера. Отобранные пробы раствора использовали для определения количества высвободившегося проспирина методом Кьельдаля [17].

Обсуждение результатов

Восстановление селенита натрия аскорбиновой кислотой до наночастиц и их стабилизация в водных растворах полисахаридов на примере Na-КМЦ показаны на рис. 1. Проведение реакции без высокомолекулярного стабилизатора приводит к достаточно быстрому укрупнению частиц до микрометровых размеров [10].

Однородность формирующихся наночастиц по размерам достигается благодаря тому, что макромолекулы Na-КМЦ, обволакивая наночастицы селена, создают вокруг них заряженную оболочку, препятствующую их агрегации за счет сил электростатического отталкивания (рис. 1). При восстановлении оксида селена(IV) в присутствии водного раствора карбоксиметилцеллюлозы происходит изменение окраски коллоидного раствора от желтовато-оранжевого до красного, что свидетельствует о формировании наночастиц аморфного селена различных размеров.

Результаты исследования элементного анализа пленок Na-КМЦ (табл. 1), содержащих стабилизированные наночастицы селена, свидетельствуют о том, что повышение концентрации селенита натрия в исходном растворе приводит к увеличению содержания селена в образующихся стабилизированных наночастицах. Увеличение содержания селена может приводить к укрупнению наночастиц, что будет показано далее.

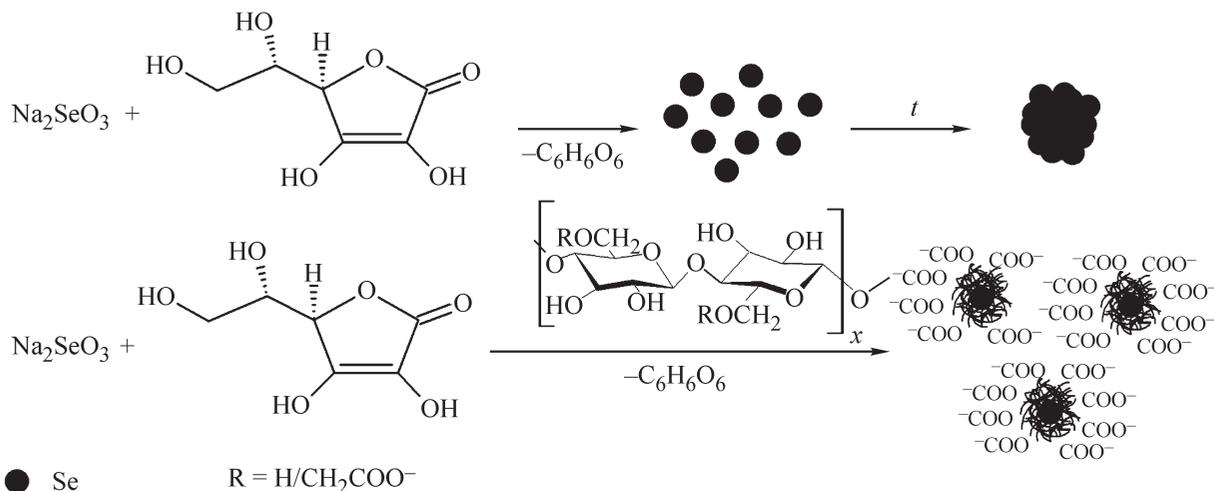


Рис. 1. Схема восстановления селенита натрия аскорбиновой кислотой и стабилизации образующихся наночастиц селена Na-карбоксиметилцеллюлозой.

Таблица 1

Данные элементного анализа пленки Na-КМЦ и стабилизированных наночастиц селена

Образец	Концентрация Na_2SeO_3 , ммоль·л ⁻¹	Массовое содержание элементов, %			
		C	O	Na	Se
Пленка Na-КМЦ	—	51.55	38.54	9.91	—
Наночастицы селена, стабилизированные Na-КМЦ	0.02	51.41	39.12	8.91	0.56
	0.05	51.76	39.44	8.13	0.67
	0.30	46.55	16.36	32.87	4.23

Однородность и размер полученных наночастиц селена оценивали с использованием УФ-спектроскопического метода (рис. 2). Аскорбиновая кислота имеет максимум поглощения при 245 нм, оксида селена(IV) — 205 нм [12, 13]. При введении в раствор 0.00079% наночастиц селена (рис. 2, кривая 3) в спектре появляется максимум при $\lambda = 266$ нм ($D = 2.02$), который свидетельствует о формировании кластеров димеризации частиц Se_8 , а в растворах, содержащих 0.00158% наночастиц селена (рис. 2, кривая 4), в спектре наблюдается резкое увеличение интенсивности полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 268$ нм ($D = 2.90$), относящимся к наночастицам селена с размерами 4–15 нм [18, 19]. С увеличением концентрации селена до 0.00237% в растворах, подвергнутых химическому восстановлению, наблюдается умень-

шение интенсивности полос поглощения с максимумом при $\lambda = 266$ нм ($D = 2.36$) (рис. 2, кривая 5), что объясняется уменьшением количества наночастиц селена с размерами 5–25 нм. При дальнейшем увеличении содержания наночастиц селена в растворах Na-КМЦ на спектрах наблюдается уменьшение и расширение интенсивности полосы поглощения, а также сдвиг максимумов (рис. 2, кривые 6–11). Полная ширина на полувысоте полосы для растворов в интервале концентраций 0.00079–0.00237% составляет всего около 50 нм. Это свидетельствует о том, что наночастицы относительно однородны [18].

Изучение топографии поверхности тонких пленок Na-КМЦ, содержащих стабилизированные наночастицы селена, проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). (Рис. 2. Дополнительные ма-

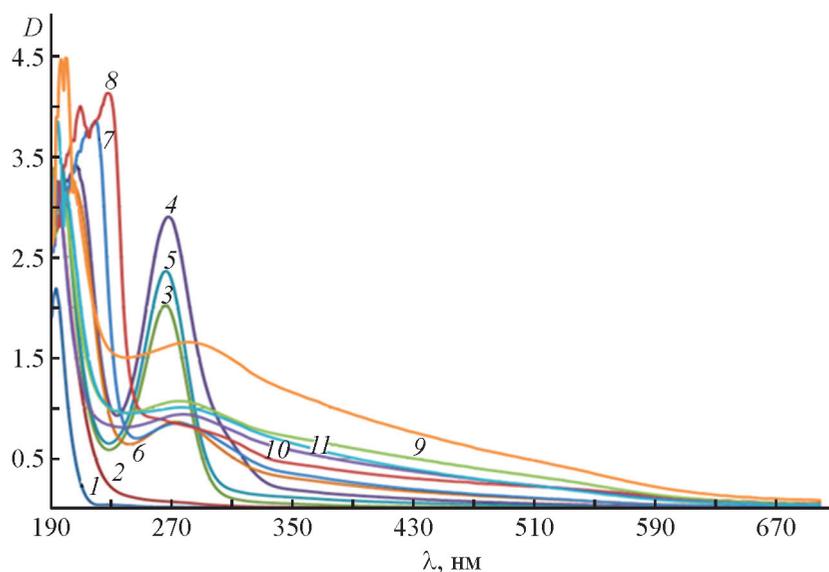


Рис. 2. Спектры поглощения растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы, содержащих селен.

1 — раствор Na-карбоксиметилцеллюлозы; растворы, содержащие: 2 — 0.00474% Se^{4+} , 3 — 0.00079% Se^0 ($\lambda = 266$ нм, $D = 2.02$), 4 — 0.00158% Se^0 ($\lambda = 268$ нм, $D = 2.90$), 5 — 0.00237% Se^0 ($\lambda = 266$ нм, $D = 2.36$), 6 — 0.00316% Se^0 ($\lambda = 274$ нм, $D = 0.86$), 7 — 0.00632% Se^0 ($\lambda = 274$ нм, $D = 0.86$), 8 — 0.00948% Se^0 ($\lambda = 274$ нм, $D = 0.85$), 9 — 0.0126% Se^0 ($\lambda = 274$ нм, $D = 1.07$), 10 — 0.0158% Se^0 ($\lambda = 274$ нм, $D = 0.94$), 11 — 0.0237% Se^0 ($\lambda = 274$ нм, $D = 1.01$), 12 — 0.0316% Se^0 ($\lambda = 282$ нм, $D = 1.66$).

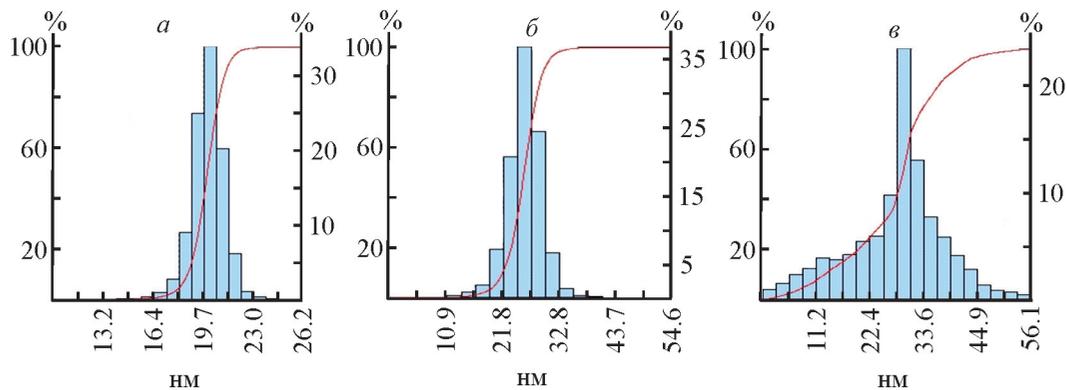


Рис. 3. Распределение наночастиц селена по размерам на пленках Se^0 -карбоксиметилцеллюлоза с различным содержанием селена (%): *а* — 0.56, *б* — 0.67, *в* — 4.23.

териалы) Распределение частиц Se на поверхности пленки — равномернохаотичное. Поскольку методом АСМ фиксируется только часть частицы, выступающей над поверхностью пленки (покрытия), точно определить ее диаметр затруднительно [20]. В связи с этим был использован метод динамического рассеяния света (рис. 3). Из полученных данных видно, что при низком содержании селена (0.56%) образуются сферические монодисперсные наночастицы селена с размерами 8–23 нм (рис. 3, *а*). С увеличением концентрации оксида селена в растворах Na-КМЦ наблюдается увеличение размеров сферических наночастиц до 9–42 нм при содержании селена 0.67% и 5–60 нм при содержании 4.23% (рис. 3, *б*, *в*).

Нестабилизированные наночастицы являются высококристаллическими образцами, о чем свидетельствует тот факт, что их рентгенограммы содержат дифракционные пики, соответствующие кристаллическим плоскостям селена (рис. 4) [21]. В рентгенограммах стабилизированных наночастиц резких брэгговских отражений не наблюдалось, за исключением широкого пика при углах 2θ 20–30°, что подтверждает рентгеноаморфность наночастиц.

Стабильность образующихся в растворах Na-КМЦ наночастиц селена при хранении была исследована путем регистрации изменений размера и дзета-потенциала частиц в течение 28 сут. За изученный период времени произошло незначительное увеличение ширины распределения размеров наночастиц, при этом отклонение среднего размера в сторону его увеличения составило менее 10%, что подтверждает высокую стабильность наночастиц селена при проведении их синтеза в растворах Na-КМЦ. Исследование изменения размера нестабилизированных частиц (рис. 5, *г*, *е*) показало, что их диаметр значительно увеличивается при хранении и превышает 1 и 10 мкм после 1 и 2 сут хранения соответственно. В отсут-

ствии стабилизатора распределение наночастиц по размерам более широкое, чем при проведении синтеза в присутствии полимера (рис. 5, *а*, *в*).

Несмотря на то что значения дзета-потенциалов сохраняются при хранении наночастиц, нестабилизированные наночастицы имеют значительно более низкое абсолютное значение дзета-потенциала в сравнении со стабилизированными наночастицами, в результате чего происходит агрегация наночастиц, полученных без использования Na-КМЦ (табл. 2).

Кинетика высвобождения действующих веществ из систем их доставки является одним из наиболее важных параметров пролонгированной лекарственной формы и может оказывать решающее влияние на фармакокинетику препарата, его эффективность. В водных средах проспидин характеризуется высокой устойчивостью и ионизированностью в широком

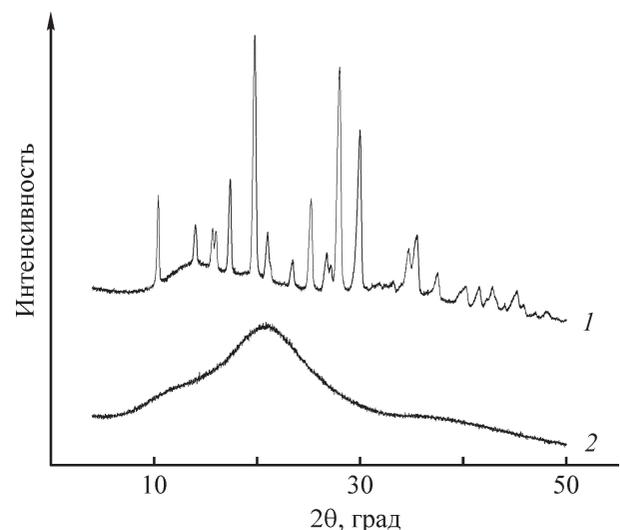


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ наночастиц селена без стабилизатора (1) и стабилизированных Na-карбоксиметилцеллюлозой (2).

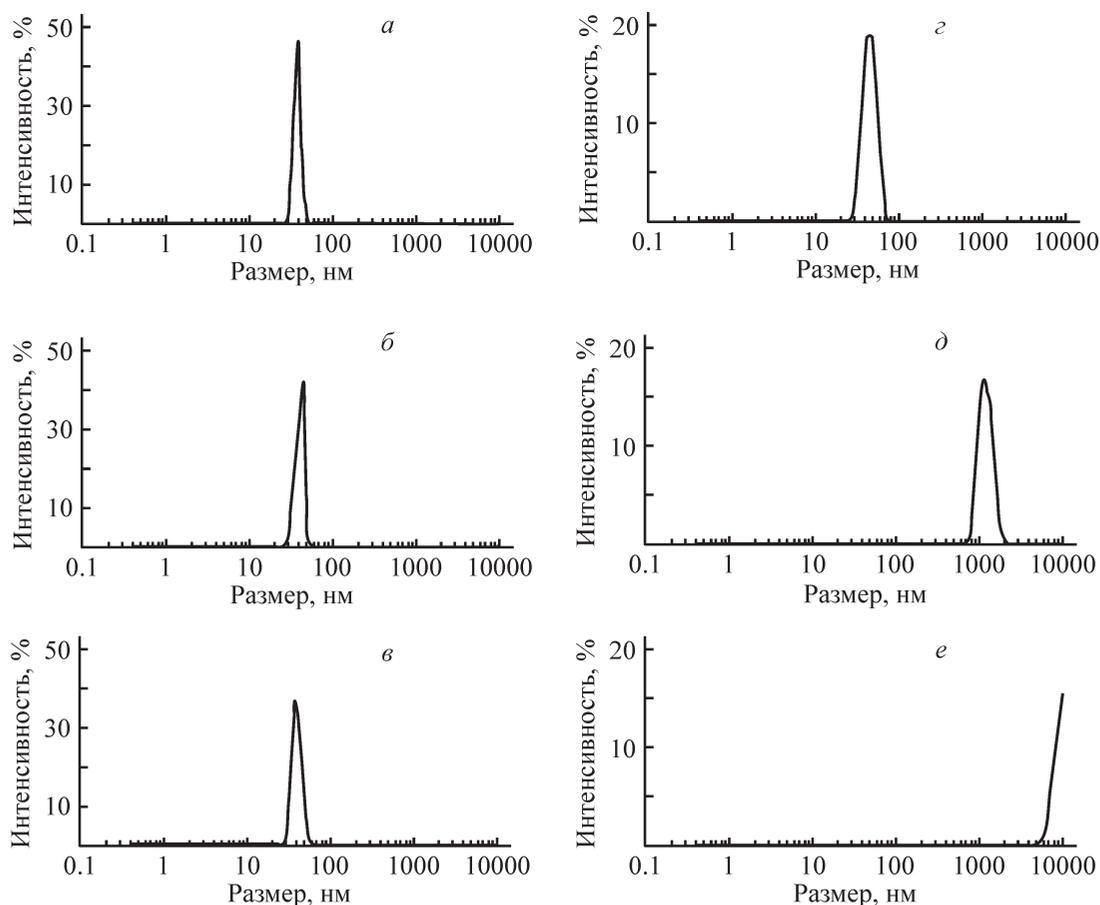


Рис. 5. Изменение размеров стабилизированных Na-карбоксиметилцеллюлозой частиц селена (*a* — после 1-го часа, *б* — 7 сут, *в* — 28 сут хранения) и полученных без использования стабилизатора (*г* — после 1-го часа, *д* — 1 сут, *е* — 2 сут хранения).

диапазоне значений pH [15], что делает возможным сорбцию цитостатика за счет электростатических взаимодействий с отрицательно заряженной Na-КМЦ. На рис. 6 показано, что иммобилизация проспирина на наночастицах приводила к значительному пролонгированию высвобождения действующего вещества. Начальный этап процесса, составляющий около 8 ч, характеризуется наибольшей скоростью высвобождения, однако за указанный период высвобождается менее 20% проспирина. Далее скорость высвобождения значительно снижается и обуслов-

лена диффузией противоопухолевого вещества, взаимодействующего с Na-КМЦ посредством водородных связей и донорно-акцепторных взаимодействий. Таким образом, высвобождение проспирина из систем, содержащих стабилизированные Na-КМЦ наночастицы селена, имеет пролонгированный характер и характеризуется отсутствием начального значительного выброса сорбированного вещества, зачастую имеющего место при использовании систем доставки действующих веществ на основе полиэлектролитов [3, 22].

Таблица 2

Электрокинетический потенциал на поверхности наночастиц селена

Наночастицы селена	Дзета-потенциал, мВ		
	спустя 5 мин с момента получения	спустя 1 сут с момента получения	спустя 2 сут с момента получения
Стабилизированные	-24.6 ± 1.6	-25.6 ± 2.1	-24.4 ± 1.9
Без стабилизатора	-6.9 ± 2.5	-7.1 ± 2.2	-6.4 ± 2.4

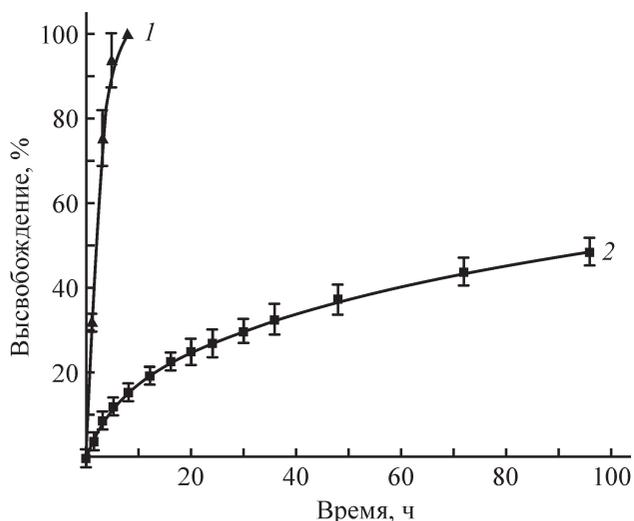


Рис. 6. Кинетические кривые высвобождения проспицина из водного раствора (1) и наночастиц селена, стабилизированных Na-карбоксиметилцеллюлозой (2).

Выводы

В статье исследовано получение стабилизированных наночастиц селена путем химического восстановления катионов селена аскорбиновой кислотой в растворах Na-КМЦ. Методами УФ-спектроскопии и динамического рассеяния света установлено, что размеры наночастиц селена изменяются в зависимости от условий реакции восстановления. Проведенное изучение изменения размеров стабилизированных Na-КМЦ и полученных без использования стабилизатора частиц селена показало высокую стабильность Se-КМЦ частиц и быструю агрегацию нестабилизированных образцов. При использовании полученных наночастиц в качестве носителя проспицина показано значительное пролонгирование высвобождения цитостатика и отсутствие начального выброса сорбированного вещества.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Фонда поддержки фундаментальных исследований Академии наук Республики Узбекистан, Т.1-18 «Выявление закономерностей формирования наночастиц селена в структуре полимера для создания оригинальных противоопухолевых препаратов» и международного проекта Узбекистан–Беларусь при финансовой поддержке Министерства инновационного развития Республики Узбекистан и Министерства образования Республики Беларусь «Создание полимерных форм лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний на основе

наночастиц селена, стабилизированных на биоразлагаемых полимерных подложках природного происхождения».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Х. Э. Юнусов, А. А. Сарымсаков, Т. Л. Юркштович и С. О. Соломевич разработали план эксперимента; Х. Э. Юнусов, А. В. Кохан и Н. К. Юркштович синтезировали наночастицы в присутствии Na-КМЦ и без использования стабилизатора; Ф. М. Туракулов и С. Ш. Рашидова методом УФ-спектроскопии провели исследование синтеза наночастиц селена; Х. Э. Юнусов выполнил исследование размера частиц методом атомно-силовой микроскопии; П. М. Бычковский и Н. В. Голуб изучили стабильность покрытых Na-КМЦ наночастиц; А. В. Кохан, В. А. Алиновская и С. О. Соломевич провели изучение высвобождения проспицина из наночастиц; Х. Э. Юнусов и С. О. Соломевич участвовали в написании текста статьи.

Информация об авторах

Юнусов Хайдар Эргашович, д.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4646-7859>
Сарымсаков Абдушкур Абдухалилович, проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4562-7280>
Туракулов Фозил Мамарайим,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3065-6401>
Рашидова Сайёра Шарафовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3104-6004>
Юркштович Татьяна Лукинична, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4531-1342>
Кохан Анастасия Владимировна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8769-5746>
Юркштович Николай Константинович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6474-8972>
Алиновская Валентина Александровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9792-1441>
Бычковский Павел Михайлович, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2356-4779>
Голуб Наталья Васильевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7379-2921>
Соломевич Сергей Олегович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9053-4855>

Список литературы

- [1] *Ibrahim O. M., El-Deeb N. M., Abbas H., Elmasry S. M., El-Aassar M. R.* Alginate based tamoxifen/metal dual core-folate decorated shell: Nanocomposite targeted therapy for breast cancer via ROS-driven NF- κ B pathway modulation // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 146. P. 119–131. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.266>
- [2] *Ganipineni L. P., Danhier F., Pr eat V.* Drug delivery challenges and future of chemotherapeutic nanomedicine for glioblastoma treatment // *J. Controlled Release.* 2018. V. 281. P. 42–57. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.05.008>
- [3] *Solomevich S. O., Bychkovsky P. M., Yurkshtovich T. L., Golub N. V., Mirchuk P. Y., Revtovich M. Y., Shmak A. I.* Biodegradable pH-sensitive prospidine-loaded dextran phosphate based hydrogels for local tumor therapy // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 226. ID 115308. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115308>
- [4] *Wu H., Li X., Liu W., Chen T., Li Y., Zheng W., Wing-Yin Man C., Wong M.-K., Wong K.-H.* Surface decoration of selenium nanoparticles by mushroom polysaccharides–protein complexes to achieve enhanced cellular uptake and antiproliferative activity // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 9602–9610. <https://doi.org/10.1039/C2JM16828F>
- [5] *Shuang Li, Fuling Bian, Ling Yue, Hua Jin, Zongguo Hong, Guangwen Shu.* Selenium-dependent antitumor immunomodulating activity of polysaccharides from roots of *A. membranaceus* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2014. V. 69. P. 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.05.020>
- [6] *Cui D., Ma J., Liang T., Sun L., Meng L., Liang T., Li Q.* Selenium nanoparticles fabricated in laminarin polysaccharides solutions exert their cytotoxicities in HepG₂ cells by inhibiting autophagy and promoting apoptosis // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 137. P. 829–835. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.031>
- [7] *Li H., Liu D., Li S., Xue C.* Synthesis and cytotoxicity of selenium nanoparticles stabilized by α -D-glucan from *Castanea mollissima* Blume // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 129. P. 818–826. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.085>
- [8] *Asghari-Paskiabi F., Imani M., Razzaghi-Abyaneh M., Rafii-Tabar H.* *Fusarium oxysporum*, a bio-factory for nano selenium compounds: Synthesis and characterization // *Sci. Iran.* 2018. V. 25. N 3. P. 1857–1863. <https://doi.org/10.24200/SCI.2018.5301.1192>
- [9] *Tang S., Wang T., Jiang M., Huang C., Lai C., Fan Y., Yong Q.* Construction of arabinogalactans/selenium nanoparticles composites for enhancement of the antitumor activity // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 128. P. 444–451. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.152>
- [10] *Liu L., Xiao Z., Niu S., He Y., Wang G., Pei X., Tao W., Wang M.* Preparation, characteristics and feeble induced-apoptosis performance of non-dialysis requiring selenium nanoparticles@chitosan // *Mater. Des.* 2019. V. 182. ID 108024. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108024>
- [11] *Юркитович Т. Л., Голуб Н. В., Соломевич С. О., Костерова Р. И., Юркитович Н. К., Алиновская В. А., Бычковский П. М.* Кислотно-основные свойства и биологическая активность фосфата крахмала в форме микрогелей // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. № 3. С. 401–408. <https://doi.org/10.1134/S0023291219030169> [*Yurkshtovich T. L., Golub N. V., Solomevich S. O., Kosterova R. I., Yurkshtovich N. K., Alinovskaya V. A., Bychkovsky P. M.* Acid-basic properties and biological activity of starch phosphate in the form of microgels // *Colloid J.* 2019. V. 81. N 3. P. 329–336. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19030165>].
- [12] *Haroon M., Wang L., Yu H., Ullah R. S., Zain-ul-Abdin, Khan R. U., Chen Q., Liu J.* Synthesis of carboxymethyl starch-g-polyvinylpyrrolidones and their properties for the adsorption of Rhodamine 6G and ammonia // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 186. P. 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.052>
- [13] *Yang X., Shi X., D'arcy R., Tirelli N., Zhai G.* Amphiphilic polysaccharides as building blocks for self-assembled nanosystems: Molecular design and application in cancer and inflammatory diseases // *J. Controlled Release.* 2018. V. 272. P. 114–144. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.12.033>
- [14] *Zhang S.-Y., Zhang J., Wang H.-Y., Chen H.-Y.* Synthesis of selenium nanoparticles in the presence of polysaccharides // *Mater. Lett.* 2004. V. 58. N 21. P. 2590–2594. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.031>
- [15] *Соломевич С. О., Бычковский П. М., Юркитович Т. Л., Голуб Н. В.* Исследование влияния свойств полимерной сетки гидрогелей модифицированного декстрана на кинетику высвобождения противоопухолевого вещества проспидина // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 8. С. 17–24 [*Solomevich S. O., Bychkovskii P. M., Yurkshtovich T. L., Golub N. V.* Influence of the properties of modified dextran hydrogel polymer network on the kinetics of the release of prospidin antitumor agent // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 8. P. 1302–1308. <https://doi.org/10.1134/S1070427216080140>].
- [16] *Solomevich S. O., Cherkasova A. V., Salamevich D. A., Aharodnikau U. E., Bychkovsky P. M., Yurkshtovich T. L.* Millimeter-sized chitosan/dextran phosphate capsules and calcium/dextran phosphate beads for regulating prospidine release // *Mater. Lett.* 2021. V. 293. ID 129720.

- [17] Юркитович Т. Л., Соломевич С. О., Голуб Н. В., Алиновская В. А., Костерова Р. И., Бычковский П. М., Кладиев А. А. Сорбция противоопухолевого препарата проспидина на микрогелях фосфатов полисахаридов // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. № 5. С. 679–688 [Yurkshovich T. L., Solomevich S. O., Golub N. V., Alinovskaya V. A., Kosterova R. I., Bychkovskii P. M., Kladiev A. A. Sorption of the antitumor drug prospidinum on microgels of polysaccharide phosphates // Colloid J. 2014. V. 76. N 5. P. 628–636. <https://doi.org/10.1134/S1061933X14050172>].
- [18] Bartosiak M., Giersz J., Jankowski K. Analytical monitoring of selenium nanoparticles green synthesis using photochemical vapor generation coupled with MIP-OES and UV-Vis spectrophotometry // Microchem. J. 2019. V. 145. P. 1169–1175. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.024>
- [19] Scott R., MacPherson A., Yates R. W., Hussain B., Dixon J. The effect of oral selenium supplementation on human sperm motility // Brit. J. Urol. 1998. V. 82. N 1. P. 76–80. <https://doi.org/10.1046/j.1464-410x.1998.00683.x>
- [20] Потанов А. Л., Иванова Н. А., Агабеков В. Е. Морфология серебряных наночастиц, сформированных в поливинилспиртовой пленке // Полимер. материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 3. С. 24–29.
- [21] Rajagopal G., Nivetha A., Ilango S., Muthudevi G. P., Prabha I., Arthimanju R. Phytofabrication of selenium nanoparticles using *Azolla pinnata*: Evaluation of catalytic properties in oxidation, antioxidant and antimicrobial activities // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. N 4. ID 105483. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105483>.
- [22] Hanna D. H., Lotfy V. F., Basta A. H., Saad G. R. Comparative evaluation for controlling release of niacin from protein- and cellulose-chitosan based hydrogels // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 150. P. 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.056>
-

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРОВОЗДУШНОЙ ОБРАБОТКИ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© Д. А. Назимов, О. В. Климов, А. В. Сайко, А. С. Носков

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: nazimov@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 17 февраля 2021 г.

После доработки 22 октября 2021 г.

Принята к публикации 22 октября 2021 г.

Исследовано влияние прокаливания алюмохромового катализатора с 13 мас% Cr и добавками Na⁺ и Zr⁴⁺ при 750°C в атмосфере воздух–водяной пар (от 0 до 80 об% пара) при давлении 1 бар на его физико-химические свойства и активность в реакции дегидрирования н-бутана. Установлено, что пропаривание приводит к незначительному снижению удельной поверхности (до 10%), разложению части соединений Cr(VI) (до 60%) и кристаллизации Cr₂O₃. По мере увеличения соотношения пар:воздух наблюдается снижение каталитической активности. При невысоких содержаниях (10 об%) водяной пар способствует существенному уменьшению количества образующегося кокса (на 60%) без значительного влияния на выход алкенов. Таким образом, введение пара в атмосферу прокаливания позволяет регулировать количество Cr(VI) и селективность катализатора.

Ключевые слова: алюмохромовый катализатор; паровоздушная обработка; дегидрирование; кокс, Cr(VI)

DOI: 10.31857/S0044461821090097

Процессы неокислительного дегидрирования легких алканов используются для получения в промышленных масштабах таких важных для нефтехимической промышленности алкенов, как пропен, изобутен и бутадиен-1,3. Особенностью процессов дегидрирования алканов C₃–C₄, отличающих их от процессов парового пиролиза и каталитического крекинга, является высокая селективность по целевому алкену. Однако и в процессах дегидрирования селективность по алкенам C₃–C₄ ограничена, поскольку при температурах дегидрирования (~550–650°C) протекают побочные процессы крекинга и коксообразования [1]. Отложение кокса приводит к необходимости проведения периодической окислительной регенерации для восстановления активности катализатора. Как следствие, для процессов дегидрирования использу-

ют катализаторы, которые способны функционировать длительное время в циклическом окислительно-восстановительном режиме без существенной дезактивации. Данному требованию удовлетворяют нанесенные на активный оксид алюминия платиновые и хромоксидные катализаторы [1, 2]. В данных катализаторах оксид алюминия не только служит для создания оптимальной дисперсности активного компонента и обеспечения необходимых текстурно-механических свойств, но и участвует в превращении углеводородов в контактной газовой смеси. Al₂O₃, имеющий на поверхности как льюисовские, так и бренстедовские кислотные центры слабой и средней силы [3, 4], катализирует образование побочных продуктов в ходе реакции дегидрирования [5, 6]. В связи с этим для повышения селективности в катализаторы

дегидрирования зачастую вводят ионы щелочных и щелочноземельных металлов [1, 2, 7–11]. К сожалению, в случае алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ данные добавки обычно приводят к увеличению содержания соединений Cr(VI) [7–9, 12, 13], которые крайне токсичны и характеризуются канцерогенными свойствами. По этой причине необходимы альтернативные методы увеличения селективности алюмохромовых катализаторов дегидрирования, которые не приводят к образованию Cr(VI).

Одним из таких методов является прокаливание катализатора в паровоздушной среде [14, 15]. Согласно патентным данным [14, 15], прокаливание при температуре 650–870°C в смеси воздух–пар в широком диапазоне давления паров воды (~0.1–2.0 бар) способствует снижению выхода побочных продуктов и увеличивает выход целевого продукта дегидрирования. При этом водяной пар может дестабилизировать поверхностные соединения Cr(VI) — хромат-ионы и приводить к их разложению с образованием оксида хрома(III) [16, 17]. В то же время очевидно потенциальное негативное влияние подобной процедуры на физико-химические и каталитические свойства катализатора. Так, присутствие водяного пара при прокаливании оксидных катализаторов интенсифицирует их спекание [18–20]. Предполагается также, что нанесенный на поверхность оксидного носителя Cr_2O_3 подвергается спеканию под действием водяного пара [21]. Оба эти процесса должны приводить к уменьшению поверхности активного компонента дегидрирования — Cr_2O_3 и, следовательно, к снижению активности. Таким образом, остается открытым вопрос о влиянии на свойства алюмохромовых катализаторов процедуры прокаливания в атмосфере водяного пара.

Цель работы — исследование влияния прокаливания алюмохромового катализатора, соответствующего по химическому составу запатентованным катализаторам дегидрирования алканов $\text{C}_3\text{--C}_5$, при 750°C в атмосфере воздух–пар варьируемого состава на физико-химические характеристики катализатора и на активность в реакции дегидрирования *n*-бутана.

Экспериментальная часть

В качестве предшественника алюмооксидного носителя использовали байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Pural BT, Sasol). Носитель получали методом экструзии пластичной пасты на плунжерном экструдере VTE1 (Vinci Technologies) через тефлоновую фильеру. Пластичную пасту получали воздействием на байерит азотной кислотой HNO_3 (ос.ч., ООО «АО РЕАХИМ», содержание HNO_3 72.3 мас%), разбавленной дистиллированной водой до плотности 1.172 г·мл⁻¹

(25°C), при молярном отношении $\text{HNO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.18$. Экструдированный влажный носитель высушивали при 120°C, затем прокаливали в токе воздуха при температуре 800°C в течение 4 ч. Прокаленный носитель подвергали размолу для получения фракции 0.25–0.5 мм, которую использовали для приготовления катализаторов.

Серию из шести катализаторов синтезировали из одного непрокаленного катализатора путем его термообработки при различных режимах. Исходный непрокаленный катализатор изготавливали методом пропитки носителя по влагоемкости. Пропиточный раствор готовили растворением в дистиллированной воде, полученной с помощью дистиллятора АЭ-5 (ООО ПФ «Ливам»), следующих соединений: CrO_3 (ч.д.а., ЗАО «ВЕКТОН»), NaOH (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ») и $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (марка А по ТУ 335–97, ООО «Редметконцентрат»). Концентрации компонентов пропиточного раствора подобраны таким образом, чтобы содержание Cr в готовых катализаторах составляло примерно 13 мас%, Zr — 0.2 мас% и Na — 0.3 мас%. Данный химический состав соответствует запатентованной компанией Clariant формуле катализатора дегидрирования алканов $\text{C}_3\text{--C}_5$ [22]. Сушку катализатора осуществляли при 120°C.

Для проведения прокаливания 12 г высушенного катализатора (0.25–0.5 мм) нагревали в токе воздуха (300 мл·мин⁻¹) в течение 1.5 ч до 750°C, после чего пропускали через катализатор паровоздушную смесь при давлении 1 бар. Генерирование смеси воздух–пар происходило в испарителе СЕМ (Bronkhorst) путем одновременной подачи на него потоков воздуха и дистиллированной воды с фиксированной скоростью (см. таблицу). Обработку в среде водяного пара осуществляли в течение 4 ч. Охлаждение проводили в токе N_2 технической чистоты (ООО «ПромГаз», 300 мл·мин⁻¹). Полученные катализаторы обозначаются в работе как $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}N$, где *N* — расчетное содержание водяного пара в атмосфере прокаливания (см. таблицу).

Общее содержание хрома ($\text{Cr}_{\text{общ}}$) и содержание Cr(VI) определяли методом потенциометрического титрования на автоматическом титраторе АТП-02 (АО «Аквилон»). Для определения содержания Cr(VI) навеску катализатора растворяли в разбавленной 1:1 H_2SO_4 (ос.ч., ООО «СИГМАТЕК»), затем добавляли 50 мл дистиллированной воды и титровали раствор 0.05 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (приготовлен из сухого стандарт-титра ТУ 2642-001-33813273-97, ООО «Уралхиминвест»). Для определения содержания $\text{Cr}_{\text{общ}}$ после растворения навески катализатора в серной кислоте имеющийся в составе оксид хрома(III) переводили в форму Cr(VI) путем окисления избытком $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»)

Режимы прокаливания и характеристики катализаторов

Катализатор	Режим прокаливания			Характеристики катализаторов				
	расход воздуха, мл·мин ⁻¹	расход воды, мл·ч ⁻¹	расчетное содержание водяного пара, об%	содержание, мас%				удельная поверхность АБЭТ, м ² ·г ⁻¹
				Cr _{общ}	Cr(VI)	Na	Zr	
CrO _x /Al ₂ O ₃ -0%	300	0	0	12.7	1.4	0.25	0.22	99
CrO _x /Al ₂ O ₃ -10%	270	1.4	10	13.1	0.8	0.26	0.22	93
CrO _x /Al ₂ O ₃ -20%	240	2.9	20	12.8	0.7	0.24	0.17	93
CrO _x /Al ₂ O ₃ -40%	180	5.8	40	12.8	0.7	0.26	0.22	92
CrO _x /Al ₂ O ₃ -60%	120	8.7	60	12.9	0.7	0.23	0.21	91
CrO _x /Al ₂ O ₃ -80%	60	11.6	80	12.9	0.6	0.26	0.22	90

при нагревании в присутствии 3–5 капель 0.01 М раствора AgNO₃ (х.ч., ООО ОПТ «Химреактивы») в качестве катализатора. Избыток окислителя разлагали путем кипячения раствора. После охлаждения проводили титрование Cr(VI) раствором (NH₄)₂Fe(SO₄)₂(H₂O)₆, как описано выше. В работе приводятся данные, полученные усреднением трех параллельных измерений.

Содержание Na и Zr в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer).

Изучение текстурных характеристик катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота осуществляли на приборе ASAP 2400 (Micromeritics). Величину удельной поверхности АБЭТ определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера в интервале относительных давлений 0.05–0.2.

Фазовый состав носителей и катализаторов определяли методом рентгеновской дифракции на приборе D8 ADVANCE (Bruker) с использованием CuK_α-излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC (Shimadzu) с приставкой диффузного отражения ISR-240A на воздухе при комнатной температуре. Образцы в виде фракции 0.25–0.5 мм помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм. Спектры ЭСДО регистрировали относительно стандарта отражения — BaSO₄. Полученные коэффициенты отражения переводили в коэффициенты поглощения, а длины волн — в волновые числа. Конечные данные ЭСДО представлены в координатах функция Кубелки–Мунка $F(R)$ –волновое число.

Профили температурно-программируемого восстановления (ТПВ) получены при восстановлении навески образца массой 100 мг (0.25–0.5 мм) в токе 10 об% H₂ в Ar (40 мл·мин⁻¹) и скорости нагрева 10 град·мин⁻¹. Перед проведением анализа катализа-

торы обезвоживали в токе Ar при 200°C с последующим охлаждением до 30°C.

Исследование каталитической активности осуществляли в реакции дегидрирования н-бутана (класс чистоты 3.5, ОАО «Линде Уралтехгаз») при 593°C с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Реактор представлял собой кварцевую трубку (внутренний диаметр 17 мм) с коаксиально расположенным термопарным карманом (внешний диаметр 6 мм). Образец катализатора массой 0.380 г загружали в реактор на вваренный пористый керамический фильтр между двумя слоями кварца (0.25–0.5 мм), который инертен в дегидрировании. Тестирование проводили в циклическом режиме. Каждый цикл включал стадии восстановления, дегидрирования и регенерации, в промежутке между которыми производили продувку катализатора в токе N₂ технической чистоты (ООО «ПромГаз»). Скорости газовых потоков на каждой стадии каталитического цикла равнялись 150 мл·мин⁻¹. Стадия восстановления заключалась в пропускании через слой катализатора H₂ технической чистоты (ООО «ПромГаз») в течение 5 мин. На стадии дегидрирования (10 мин) производили подачу сырья, в качестве которого выступала смесь н-С₄H₁₀ и He (Марка Б, ООО «ПромГаз») с содержанием н-С₄H₁₀, равным 12.9 об%. Регенерацию проводили в два этапа. На первом этапе (8 мин) пропускали через катализатор смесь воздух:азот = 1:1, на втором этапе — неразбавленный воздух (7 мин). Длительность стадий продувки азотом составляла 5 мин. Общая продолжительность тестирования — 24 цикла.

Определение состава контактной реакционной смеси осуществляли в конце стадии дегидрирования с помощью газового хроматографа Хромос ГХ-1000 (ООО «Хромос Инжиниринг»), оснащенного капиллярной колонкой из SiO₂ и пламенно-ионизационным детектором для определения содержания в газовой смеси метана, этана, этена, пропана, пропена, изоб-

утана, изобутена, н-бутана, *цис*-бутена-2, *транс*-бутена-2, бутена-1 и бутадиена-1,3. Данные о составе контактной реакционной смеси использовали для вычисления конверсии н-бутана ($X_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}}$, мол%), выхода бутенов ($Y_{\text{C}_4\text{H}_8}$, мол%) и бутадиена-1,3 ($Y_{\text{C}_4\text{H}_6}$, мол%) по формулам

$$X_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}} = \frac{(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{ИРС}} - (N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{КРС}}}{(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{ИРС}}} \cdot 100\%,$$

$$Y_{\text{C}_4\text{H}_8} = \frac{(N_{\text{C}_4\text{H}_8})_{\text{КРС}}}{(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{ИРС}}} \cdot 100\%,$$

$$Y_{\text{C}_4\text{H}_6} = \frac{(N_{\text{C}_4\text{H}_6})_{\text{КРС}}}{(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{ИРС}}} \cdot 100\%,$$

где $(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{ИРС}}$ и $(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{КРС}}$ — молярный поток н-бутана в исходной (ИРС) и контактной (КРС) реакционной смеси соответственно; $(N_{\text{C}_4\text{H}_8})_{\text{КРС}}$ и $(N_{\text{C}_4\text{H}_6})_{\text{КРС}}$ — молярные потоки бутенов и бутадиена-1,3 в контактной реакционной смеси соответственно.

Количество кокса C [$\text{г}(\text{C}) \cdot \text{г}^{-1}$ (катализатора)], накапливаемого на катализаторе в ходе стадии дегидрирования, рассчитывали с использованием объемов CO и CO_2 , выделяемых на стадии регенерации и измеряемых в режиме *on-line* с помощью газоанализатора Тест-1.3 (ООО «Бонэр»):

$$C = \frac{V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2}}{M_v m} M_r(\text{C}),$$

где V_{CO} и V_{CO_2} — объемы CO и CO_2 соответственно, M_v — молярный объем идеального газа, m — масса катализатора, $M_r(\text{C})$ — молярная масса углерода ($12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Расчет параметров активности производился для каждого третьего каталитического цикла. В качестве начальных параметров активности принимали параметры, рассчитанные для третьего цикла.

Обсуждение результатов

Результаты определения химического состава алюмохромовых катализаторов, прокаленных в смеси водяной пар–воздух варьированного состава при температуре 750°C , показали, что содержание Cr , а также добавок Na и Zr не зависит от состава газовой фазы (см. таблицу). Независимо от режима термообработки катализатор содержит 12.7–13.1 мас% Cr , 0.23–0.26 мас% Na и 0.17–0.22 мас% Zr . В то же время увеличение концентрации водяного пара от 0 до 80 об% в атмосфере прокаливания способствует уменьшению содержания Cr(VI) с 1.4 до 0.6 мас%. Резкое уменьшение количества Cr(VI) происходит

при увеличении концентрации водяного пара до 10 об%, тогда как дальнейшее ее повышение влияет незначительно на содержание Cr(VI) . Поскольку высокотемпературное пропаривание способствует спеканию [18–20], а содержание Cr(VI) в алюмохромовых катализаторах пропорционально величине удельной поверхности [4, 8], наблюдаемое изменение количества Cr(VI) может быть следствием спекания катализатора под действием водяного пара. Однако удельная поверхность $A_{\text{БЭТ}}$ снижается лишь на 10% при введении до 80 об% водяного пара (см. таблицу). Таким образом, спекание катализатора не является основной причиной снижения содержания Cr(VI) .

Для выявления причин снижения количества Cr(VI) в полученных образцах катализаторы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -0%, $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -10% и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -80% были исследованы методом температурно-программируемого восстановления (ТПВ) (рис. 1). На кривых ТПВ данных катализаторов наблюдается единственный пик расходования H_2 в интервале температур 250 – 370°C , который соответствует восстановлению Cr(VI) до Cr(III) [23]. Площадь под кривой ТПВ снижается при переходе от $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -0% к $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -80% в результате снижения количества Cr(VI) . Увеличение содержания водяного пара в атмосфере прокаливания от 0 до 80 об% способствует смещению максимума пика ТПВ с 336.5 до 344.5°C . Данное смещение связано с уменьшением средней степени полимеризации поверхностных хромат-ионов в исследуемой серии образцов [24, 25]. Таким образом, основной причиной снижения количества Cr(VI) в катализаторах с увеличением соотношения пар:воздух в атмосфере прокаливания является разложение хромат-ионов, причем чем больше степень их полимеризации, тем сильнее хромат-ионы подвержены этому процессу.

Считается, что водяной пар приводит к гидролизу связей $\text{Al}^{3+}-\text{O}-\text{Cr(VI)}$; в отсутствие стабилизации носителем хромат-ионы термически нестабильны и разлагаются с образованием оксида хрома(III) [16, 17]. По-видимому, полихромат-ионы более чувствительны к гидролизу связей $\text{Al}^{3+}-\text{O}-\text{Cr(VI)}$, а также к снижению парциального давления кислорода при увеличении соотношения пар:воздух по сравнению с монохромат-ионами и хромат-ионами с низкой степенью полимеризации [17].

Варьирование содержания водяного пара при прокаливании не влияет на качественный фазовый состав (рис. 2). При любом режиме термообработки катализатор состоит из фазы $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (карта JCPDS #00-038-1479) и исходного алюмооксидного носителя, который представляет собой $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (карта JCPDS #01-077-0396) с небольшим количеством $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

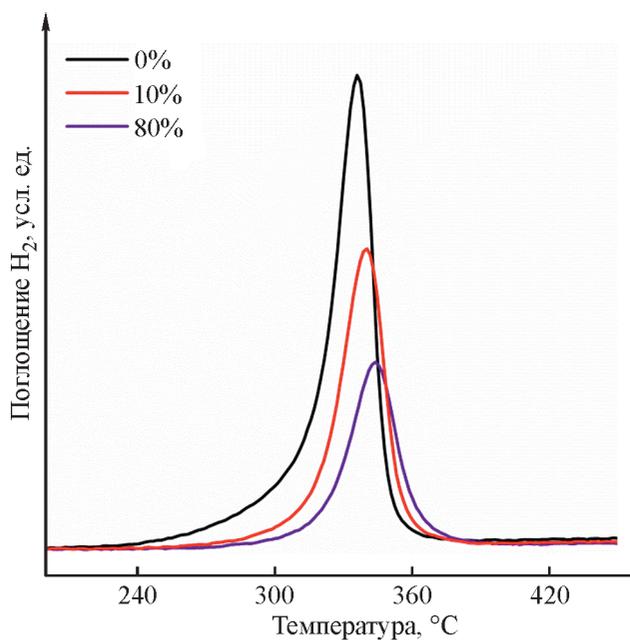


Рис. 1. Кривые температурно-программируемого восстановления алюмохромовых катализаторов, содержащих 13 мас% хрома и прокаленных при 750°C в атмосфере воздух–пар с различным содержанием водяного пара (об%).

(карта JCPDS #01-079-1559), проявляющимся в виде двух низкоинтенсивных рефлексов в области $2\theta \approx 32\text{--}33^\circ$. Тем не менее, относительное содержание $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ неэквивалентно для катализаторов, прокаленных при разных режимах. Увеличение концентрации водяного пара в атмосфере прокаливания с 0 до 20 об% приводит к существенному увеличению интенсивности рефлексов от $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 2). Дальнейшее повышение соотношения пар:воздух незначительно влияет на относительное количество $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Разложение соединений Cr(VI) в оксид хрома(III) под действием водяного пара не является, по всей видимости, основной причиной формирования $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, поскольку в катализаторах $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%$ и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%$ содержится примерно одинаковое количество Cr(VI) (см. таблицу), тогда как относительная интенсивность рефлексов от $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ существенно увеличивается при повышении концентрации водяного пара в атмосфере прокаливания с 10 до 20 об%. Наиболее вероятно, что образование $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при воздействии паров воды осуществляется вследствие кристаллизации рентгеноаморфного оксида хрома(III). Об этом свидетельствуют также результаты исследования катализаторов методом электронной спектроскопии диффузного отражения (рис. 3).

В спектрах ЭСДО (рис. 3) регистрируются полосы поглощения с максимумами при 16 600, 21 800, 27 500 и 36500 см^{-1} , а также плечо при 14 100 см^{-1} .

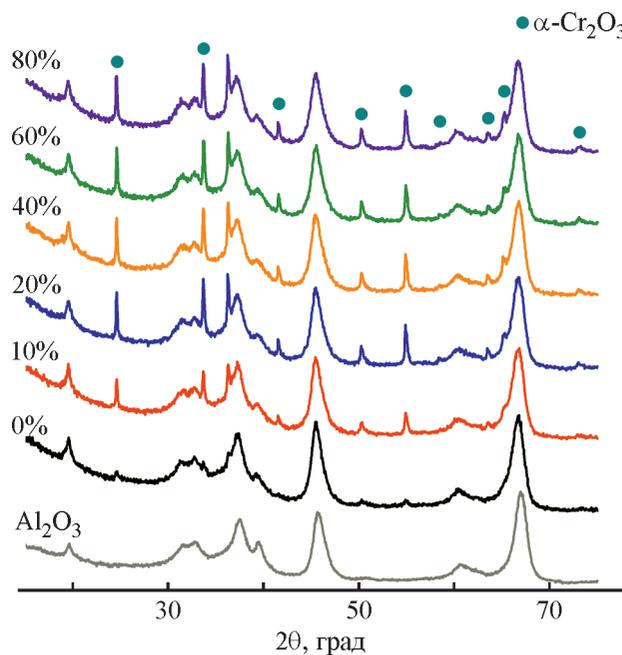


Рис. 2. Рентгенограммы алюмохромовых катализаторов, содержащих 13 мас% хрома и прокаленных при 750°C в паровоздушной среде с различным содержанием пара (об%). Для сравнения приведена рентгенограмма исходного алюмооксидного носителя.

Данные переходы имеются в спектрах образцов Cr_2O_3 [8, 26]. Полосы при 16 600 и 21 800 см^{-1} связаны с $d\text{-}d$ -переходами в ионах Cr^{3+} , находящихся в октаэдрической координации (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ соответственно), а широкие полосы поглощения при 27 500 и $\approx 36\,500\text{ см}^{-1}$ соответствуют полосам переноса заряда с иона кислорода на ионы хрома [8, 26]. Плечо при 14 100 см^{-1} может быть связано с запрещенным по спину переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ в ионе Cr^{3+} с октаэдрической координацией [27].

Увеличение соотношения пар:воздух при прокаливании приводит к снижению фона поглощения в области 10 000–25 000 см^{-1} на спектрах ЭСДО, причем наиболее отчетливо этот эффект проявляется при низких концентрациях H_2O (0–20 об%). Снижение фона поглощения на спектрах ЭСДО обусловлено уменьшением содержания рентгеноаморфного Cr_2O_3 и увеличением содержания $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Таким образом, рост концентрации водяного пара при прокаливании способствует кристаллизации рентгеноаморфного оксида хрома(III).

Пропаривание катализаторов существенно отражается на их каталитических свойствах. Повышение содержания водяного пара в атмосфере прокаливания от 0–10 до 80 об% приводит к снижению начальных значений конверсии н-бутана, а также выхода бутенов и бутадиена-1,3. По-видимому, различие в количестве отлагающегося кокса не является основной причиной различий в относительной активности, так как

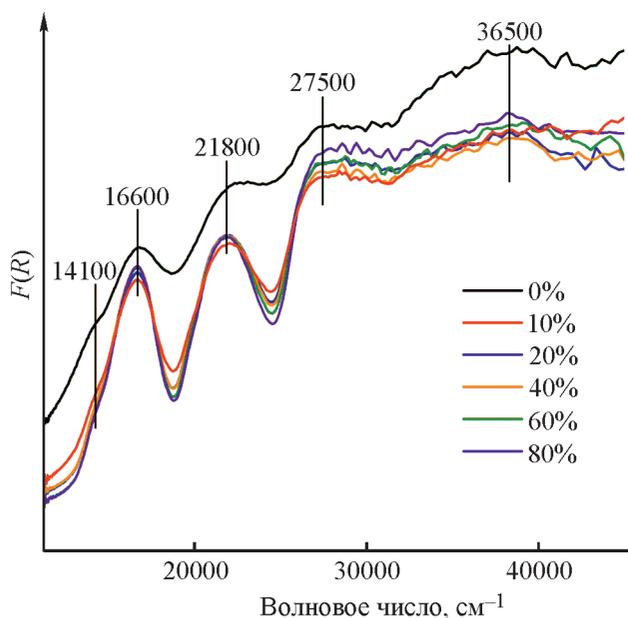


Рис. 3. Электронные спектры диффузного отражения алюмохромовых катализаторов, содержащих 13 мас% хрома и прокаленных при 750°C в паровоздушной среде с различным содержанием пара (об%).

при увеличении концентрации водяного пара при прокаливании катализатора также снижается и количество образующегося на нем кокса в процессе дегидрирования (рис. 4, з). Следовательно, различие в начальной активности катализаторов напрямую связано со строением активного компонента — оксида хрома.

В состав активных центров дегидрирования входят координационно-ненасыщенные ионы Cr^{3+} двух типов — формирующиеся на поверхности частиц Cr_2O_3 и образующиеся в результате восстановления соединений Cr(VI) в ходе испытаний [23, 28, 29]. Удельные активности двух типов активных центров сопоставимы [30]. На основании этого можно утверждать, что увеличение содержания водяного пара от 0–10 до 80 об% в атмосфере прокалывания приводит к снижению в катализаторе суммарной площади поверхности оксида хрома(III) на стадии дегидрирования. По-видимому, образующийся при восстановлении соединений Cr(VI) оксид хрома(III) не вносит значительного вклада в общую площадь поверхности Cr_2O_3 , поскольку $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%, $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -40% и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -60% содержат одинаковое количество Cr(VI) , но различаются по активности. Таким образом, главной причиной снижения площади поверхности Cr_2O_3 в катализаторе при увеличении содержания водяного пара при прокаливании является кристаллизация рентгеноаморфного оксида хрома(III).

По мере увеличения продолжительности тестирования наблюдается уменьшение конверсии *n*-бутана и выхода алкенов C_4 . Данное снижение не объясняется различиями в количестве образующегося кокса в раз-

ных циклах, так как с каждым новым циклом наблюдается снижение накопления кокса. В связи с этим уменьшение конверсии *n*-бутана и выхода алкенов C_4 от цикла к циклу связано со снижением площади поверхности Cr_2O_3 , обусловленным особенностями окислительно-восстановительных превращений хрома в алюмохромовых катализаторах [21, 31]. Так, при восстановлении алюмохромовых катализаторов покрытие поверхности оксидом хрома снижается [8, 23, 32]. При регенерации, напротив, происходит распределение по поверхности катализатора хромат-ионов, образующихся при окислении Cr_2O_3 [32]. Однако в ходе регенерации степень покрытия поверхности оксидом хрома не достигает, как правило, того же значения, что и до стадии восстановления в текущем каталитическом цикле [32–36]. В результате динамика снижения площади поверхности нанесенного оксида хрома в циклических испытаниях определяется эффективностью окисления Cr_2O_3 на стадии регенерации. Согласно данным, приведенным в работе [37], эффективность окисления Cr_2O_3 снижается с ростом размера частиц Cr_2O_3 . Вследствие этого скорость дезактивации в ходе циклических испытаний увеличивается с ростом содержания α - Cr_2O_3 в катализаторе, т. е. с увеличением концентрации водяного пара в атмосфере прокалывания (рис. 4).

Сравнение катализаторов по количеству образующегося кокса показывает, что введение 10 об% водяного пара при прокаливании катализатора позволяет снизить накопление кокса примерно на 60% по сравнению с катализатором, прокаленным на воздухе (рис. 4, з). Вероятно, это обусловлено значительным уменьшением содержания соединений Cr(VI) (см. таблицу), из которых при восстановлении образуются низкоселективные активные центры [30]. Не исключено также, что под действием водяного пара происходит дезактивация кислотных центров на поверхности Al_2O_3 . Повышение концентрации водяного пара более 10 об% приводит к незначительному снижению количества накапливаемого кокса, что может быть следствием уменьшения концентрации алкенов в контактном газе, являющихся основными предшественниками кокса в процессах дегидрирования [5, 38, 39].

Таким образом, процедура обработки алюмохромовых катализаторов дегидрирования смесью воздух–пар при прокаливании оказывает как положительное, так и отрицательное влияние на их физико-химические и эксплуатационные характеристики. С одной стороны, разложение соединений Cr(VI) и, вероятно, дезактивация кислотных центров на поверхности Al_2O_3 под действием водяного пара способствуют снижению количества кокса, образующегося в ходе дегидрирования. Эффективность

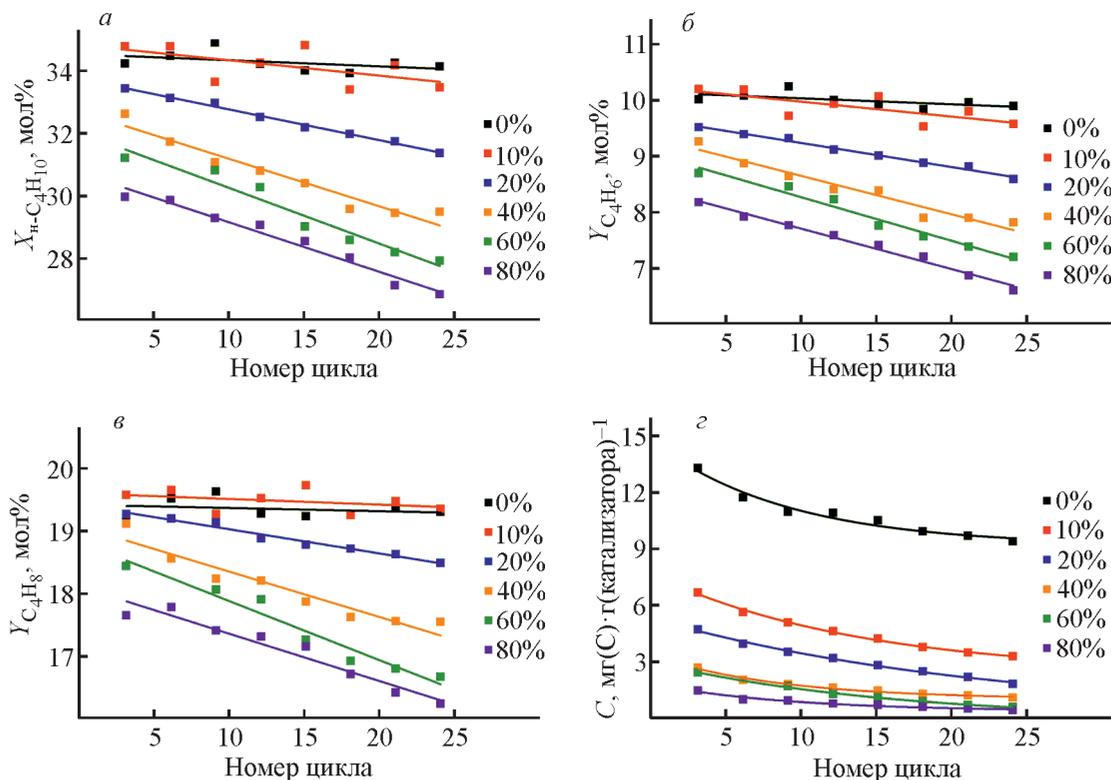


Рис. 4. Параметры активности в реакции дегидрирования *n*-бутана алюмохромовых катализаторов, содержащих 13 мас% хрома и прокаленных при 750°C в паровоздушной среде с различным содержанием пара (об%).

a — конверсия *n*-бутана, *b* — выход бутадиена-1,3, *v* — выход бутенов, *z* — накопление кокса.

этих процессов высока уже при малых содержаниях водяного пара (~10 об%). С другой — паровоздушная обработка снижает активную поверхность катализатора вследствие уменьшения количества дисперсного рентгеноаморфного Cr_2O_3 и образования окристаллизованного $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Это влечет за собой как снижение начальной активности, так и увеличение скорости снижения активности от цикла к циклу при циклическом режиме испытаний. Наличие двух качественно различных эффектов применения паровоздушной обработки на стадии прокаливания алюмохромовых катализаторов исключает возможность существования широкого диапазона составов паровоздушной смеси, который позволял бы увеличить выход продуктов дегидрирования и снизить выход кокса [14, 15]. Существует оптимальный состав смеси воздух–пар, который позволяет уменьшить количество накапливаемого кокса без существенного влияния на выход целевого продукта дегидрирования. Согласно полученным результатам, при температуре 750°C оптимальное содержание паров воды в атмосфере прокаливания близко к 10 об%.

Выводы

Использование в качестве атмосферы прокаливания алюмохромовых катализаторов дегидрирования

смеси воздух–водяной пар вместо воздуха позволяет понизить выход кокса при дегидрировании, а также приводит к уменьшению содержания Cr(VI) . Поскольку выход кокса и содержание Cr(VI) являются важными технологическими параметрами процессов дегидрирования с участием алюмохромовых катализаторов и подлежат контролю, добавление в атмосферу прокаливания катализаторов водяного пара представляет собой эффективный и простой способ управления данными параметрами. Однако существует оптимальное содержание водяного пара в паровоздушной смеси, при котором снижение поверхности нанесенного оксида хрома(III), интенсифицируемое водяным паром, не оказывает существенного влияния на каталитическую активность. При температуре прокаливания, равной 750°C, достаточно ввести 10 об% пара, чтобы примерно в 2 раза уменьшить содержание Cr(VI) и количество накапливаемого кокса в реакции дегидрирования *n*-бутана при 593°C.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. С. В. Черепановой, к.ф.-м.н. Т. В. Лариной, Т. Я. Ефименко за участие в исследовании образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Назимов Даниил Андреевич, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6094-241X>

Климов Олег Владимирович, к.х.н., доцент,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8089-2357>

Сайко Анастасия Васильевна, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7569-3268>

Носков Александр Степанович, д.т.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7038-2070>

Список литературы

- [1] *Sattler J. J. H. B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B. M.* Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 20. P. 10613–10653. <https://doi.org/10.1021/cr5002436>
- [2] *Sanfilippo D.* Dehydrogenations in fluidized bed: Catalysis and reactor engineering // *Catal. Today.* 2011. V. 178. N 1. P. 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.013>
- [3] *Busca G.* Structural, surface, and catalytic properties of aluminas // *Adv. Catal.* 2014. V. 57. P. 319–404. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800127-1.00003-5>
- [4] *Nazimov D. A., Klimov O. V., Danilova I. G., Trukhan S. N., Saiko A. V., Cherepanova S. V., Chesalov Y. A., Martyanov O. N., Noskov A. S.* Effect of alumina polymorph on the dehydrogenation activity of supported chromia/alumina catalysts // *J. Catal.* 2020. V. 391. P. 35–47. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.006>
- [5] *Gorriz O. F., Cortes Corberan V., Fierro J. L. G.* Propane dehydrogenation and coke formation on chromia-alumina catalysts: Effect of reductive pretreatments // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. V. 31. N 12. P. 2670–2674. <https://doi.org/10.1021/ie00012a007>
- [6] *Rodemerck U., Kondratenko E. V., Otroshchenko T., Linke D.* Unexpectedly high activity of bare alumina for non-oxidative isobutane dehydrogenation // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. N 82. P. 12222–12225. <https://doi.org/10.1039/C6CC06442F>
- [7] *Rombi E., Cutrufello M. G., Solinas V., Rossi S. De, Ferraris G., Pistone A.* Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalysts // *Appl. Catal. A.* 2003. V. 251. N 2. P. 255–266. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00308-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00308-9)
- [8] *Cavani F., Koutyrev M., Trifirò F., Bartolini A., Ghisletti D., Iezzi R., Santucci A., Del Piero G.* Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane // *J. Catal.* 1996. V. 158. N 1. P. 236–250. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0023>
- [9] *Nazimov D. A., Klimov O. V., Saiko A. V., Trukhan S. N., Glazneva T. S., Prosvirin I. P., Cherepanova S. V., Noskov A. S.* Effect of the K loading on effective activation energy of isobutane dehydrogenation over chromia/alumina catalysts // *Catal. Today.* 2021. V. 375. P. 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.005>
- [10] *Bocanegra S. A., Castro A. A., Guerrero-Ruiz A., Scelza O. A., De Miguel S. R.* Characteristics of the metallic phase of Pt/Al₂O₃ and Na-doped Pt/Al₂O₃ catalysts for light paraffins dehydrogenation // *Chem. Eng. J.* 2006. V. 118. N 3. P. 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.02.004>
- [11] *Wang G., Song N., Lu K., Wang W., Bing L., Zhang Q., Fu H., Wang F., Han D.* Ca-doped CrO_x/γ-Al₂O₃ catalysts with improved dehydrogenation performance for the conversion of isobutane to isobutene // *Catalysts.* 2019. V. 9. N 11. P. 968. <https://doi.org/10.3390/catal9110968>
- [12] *Masson J., Bonnier J. M., Duvigneaud P. H., Delmon B.* Heterogeneous structures in promoted chromia + alumina dehydrogenation catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1977. V. 73. P. 1471–1479. <https://doi.org/10.1039/F19777301471>
- [13] *Rombi E., Gazzoli D., Cutrufello M. G., De Rossi S., Ferino I.* Modifications induced by potassium addition on chromia/alumina catalysts and their influence on the catalytic activity for the oxidative dehydrogenation of propane // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. N 17. P. 5576–5580. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.151>
- [14] Pat. US 2399678A (publ. 1946). Catalysis.
- [15] Pat. US 2419997A (publ. 1947). Catalytic dehydrogenation of aliphatic hydrocarbons.
- [16] *Jóźwiak W. K., Dalla Lana I. G.* Interactions between the chromium oxide phase and support surface; redispersion of α-chromia on silica, alumina and magnesia // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997. V. 93. N 15. P. 2583–2589. <https://doi.org/10.1039/a608563f>
- [17] *McDaniel M. P.* The state of Cr(VI) on the Phillips polymerization catalyst: IV. Saturation coverage // *J. Catal.* 1982. V. 76. N 1. P. 37–47. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90234-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90234-2)
- [18] *Bartholomew C. H.* Mechanisms of catalyst deactivation // *Appl. Catal. A.* 2001. V. 212. N 1–2. P. 17–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)

- [19] *Anderson P. J., Morgan P. L.* Effects of water vapour on sintering of MgO // *Trans. Faraday Soc.* 1964. V. 60. P. 930–937. <https://doi.org/10.1039/TF9646000930>
- [20] *Arai H., Machida M.* Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion // *Appl. Catal. A.* 1996. V. 138. N 2. P. 161–176. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00294-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00294-4)
- [21] *Fridman V. Z., Xing R., Severance M.* Investigating the CrO_x/Al₂O₃ dehydrogenation catalyst model: I. identification and stability evaluation of the Cr species on the fresh and equilibrated catalysts // *Appl. Catal. A.* 2016. V. 523. P. 39–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.008>
- [22] Pat. US 8680357B1 (publ. 2014). Dehydrogenation catalyst.
- [23] *Airaksinen S. M. K., Krause A. O. I., Sainio J., Lahtinen J., Chao K. J., Guerrero-Pérez M. O., Bañares M. A.* Reduction of chromia/alumina catalyst monitored by DRIFTS-mass spectrometry and TPR-Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. N 20. P. 4371–4377. <https://doi.org/10.1039/B305802F>
- [24] *Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A., Jehng J.-M., Wachs I. E., Cho S. J., Ryoo R., Kijlstra S., Poels E.* Combined DRS–RS–EXAFS–XANES–TPR study of supported chromium catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. V. 91. N 18. P. 3245–3253. <https://doi.org/10.1039/FT9959103245>
- [25] *Kanervo J. M., Krause A. O. I.* Characterisation of supported chromium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data // *J. Catal.* 2002. V. 207. N 1. P. 57–65. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3531>
- [26] *Weckhuysen B. M., Ridder L. M. De, Schoonheydt R. A.* A quantitative diffuse reflectance spectroscopy study of supported chromium catalysts // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. N 18. P. 4756–4763. <https://doi.org/10.1021/j100120a030>
- [27] *Егорова С. Р., Бекмухамедов Г. Э., Ламберов А. А.* Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов // *Кинетика и катализ.* 2013. Т. 54. № 1. С. 51–60. <https://doi.org/10.7868/S0453881113010073>
[*Egorova S. R., Bekmukhamedov G. E., Lamberov A. A.* Effect of high-temperature treatment on the properties of an alumina-chromium catalyst for the dehydrogenation of lower paraffins // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. N 1. P. 49–58. <https://doi.org/10.1134/S0023158413010072>].
- [28] *Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A.* Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts // *Catal. Today.* 1999. V. 51. N 2. P. 223–232. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00047-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00047-4)
- [29] *Puurunen R. L., Weckhuysen B. M.* Spectroscopic study on the irreversible deactivation of chromia/alumina dehydrogenation catalysts // *J. Catal.* 2002. V. 210. N 2. P. 418–430. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3686>
- [30] *Fridman V. Z., Xing R.* Investigating the CrO_x/Al₂O₃ dehydrogenation catalyst model: II. Relative activity of the chromium species on the catalyst surface // *Appl. Catal. A.* 2017. V. 530. P. 154–165. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.024>
- [31] *Fridman V. Z., Xing R.* Deactivation Studies of the CrO_x/Al₂O₃ dehydrogenation catalysts under cyclic redox conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 28. P. 7937–7947. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01638>
- [32] *Hakuli A., Kytökivi A., Krause A. O. I., Suntola T.* Initial activity of reduced chromia/alumina catalyst in n-butane dehydrogenation monitored by on-line FT–IR gas analysis // *J. Catal.* 1996. V. 161. N 1. P. 393–400. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0197>
- [33] *De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Cimino A., Indovina V.* Propane dehydrogenation on chromia/zirconia catalysts // *Appl. Catal. A.* 1992. V. 81. N 1. P. 113–132. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80264-D](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80264-D)
- [34] *De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Garrone E., Ghiotti G., Campa M. C., Indovina V.* Propane dehydrogenation on chromia/silica and chromia/alumina catalysts // *J. Catal.* 1994. V. 148. N 1. P. 36–46. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1183>
- [35] *Hakuli A., Kytökivi A., Krause A. O. I.* Dehydrogenation of i-butane on CrO_x/Al₂O₃ catalysts prepared by ALE and impregnation techniques // *Appl. Catal. A.* 2000. V. 190. N 1–2. P. 219–232. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00310-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00310-5)
- [36] *Weckhuysen B. M., Ridder L. M. De, Grobet P. J., Schoonheydt R. A.* Redox behavior and dispersion of supported chromium catalysts // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. N 1. P. 320–326. <https://doi.org/10.1021/j100001a048>
- [37] *Matsunaga Y.* Oxidation of chromia supported on alumina // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1957. V. 30. N 8. P. 868–872. <https://doi.org/10.1246/bcsj.30.868>
- [38] *Dumez F. J., Froment G. F.* Dehydrogenation of 1-butene into butadiene. kinetics, catalyst coking, and reactor design // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1976. V. 15. N 2. P. 291–301. <https://doi.org/10.1021/i260058a014>
- [39] *Airaksinen S. M. K., Bañares M. A., Krause A. O. I.* In situ characterisation of carbon-containing species formed on chromia/alumina during propane dehydrogenation // *J. Catal.* 2005. V. 230. N 2. P. 507–513. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.005>

СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ m-КСИЛОЛА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ ZSM-12, ПРИГОТОВЛЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© Д. Е. Цаплин^{1,2,**}, В. А. Остроумова^{2,*}, Л. А. Куликов¹, Е. Р. Наранов²,
С. В. Егазьянц¹, Э. А. Караханов¹

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

E-mail: * ostroumova@ips.ac.ru; ** dima-tsaplin-1994@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 октября 2021 г.

После доработки 15 ноября 2021 г.

Принята к публикации 15 ноября 2021 г.

Изучены свойства цеолитов ZSM-12, приготовленных в гидротермальных условиях и под воздействием микроволнового излучения. Полученные цеолиты охарактеризованы широким спектром физико-химических методов анализа: рентгенофазовым анализом, низкотемпературной адсорбцией–десорбцией азота, растровой электронной микроскопией, твердотельной спектроскопией ЯМР на ядрах ²⁷Al и ²⁹Si, инфракрасной спектроскопией, термопрограммируемой десорбцией аммиака, инфракрасной спектроскопией адсорбированного пиридина и рентгеновской флуоресцентной спектроскопией. Пропиткой на прокаленные цеолиты было нанесено 0.5 мас% Pt, выполняющей в исследуемой реакции гидрирующую функцию. Полученные материалы изучены в реакции изомеризации m-ксилола в следующих условиях: T = 300–440°C, WHSV = 1 ч⁻¹, P(H₂) = 10 атм. Обнаружено, что на катализаторе ZSM-12-MW благодаря высокой кислотности и мелким частицам, способствующим высокому массопереносу, можно увеличить выходы изомеров m-ксилола, в частности p-ксилола, до 36–65%.

Ключевые слова: ZSM-12; m-ксилол; микроволновой синтез; гидротермальный синтез; изомеризация; катализатор

DOI: 10.31857/S0044461821090103

Цеолиты — пористые кристаллические алюмосиликаты с упорядоченной микропористой структурой, развитой поверхностью и высокой кислотностью, характеристики которых можно регулировать в процессе синтеза и модификации цеолита [1]. Перечисленные свойства обуславливают высокую практическую значимость цеолитов, нашедших широкое распространение в качестве компонентов катализаторов целого ряда процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Синтез большинства цеолитов проводят гидротермальным способом [2–6], причем для получения цеолита с заданными физико-химическими свой-

ствами подбирают определенные условия (температура, мольные соотношения компонентов и т. д.). Обязательное условие получения каждого материала — применение темплата, поскольку, являясь структурообразующим агентом, он участвует в формировании каркаса и размера пор цеолита.

Один из методов получения цеолитов, позволяющих сократить время синтеза, — микроволновой, применяемый с середины 1980-х годов [7] (используемые длина волны 0.01–1 м и диапазон частоты 0.3–30 ГГц). В сравнении с гидротермальным микроволновой синтез характеризуется рядом преимуществ в частности, малой продолжительностью, меньшими

затратами энергии и получением частиц малого размера.

Цель работы — синтез цеолита ZSM-12 под воздействием микроволнового излучения и сравнение его физико-химических свойств с цеолитом ZSM-12, синтезированным гидротермальным способом, а также изучение катализаторов на основе данных цеолитов в реакции изомеризации *m*-ксилола.

Экспериментальная часть

В синтезе ZSM-12 применяли следующие реактивы: LUDOX HS-40 (40 мас%, Sigma-Aldrich, кат. номер 420816), $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, кат. номер 368458), NaOH (ООО ТД «Компонент-Реактив», х.ч.), NH_4NO_3 (ООО ТД «ХИММЕД», ч.), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 37.50\%$ Pt, кат. номер 520896). Кроме того, использовали следующие вещества: C_8H_{10} (Sigma-Aldrich, кат. номер 296325), NH_3 (ООО ТД «ХИММЕД», 25 мас%, х.ч.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, кат. номер 237973) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, (Sigma-Aldrich, кат. номер 87921), NH_3 (10 мас%)/ N_2 (ООО «ПГС-Сервис логистика»), He (АО «Московский газоперерабатывающий завод», марка А), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Sigma-Aldrich, кат. номер 270407) и H_3BO_3 (ООО ТД «ХИММЕД», ч.).

Типичная методика гидротермального синтеза цеолита ZSM-12 [8] включает приготовление геля путем смешения растворов, содержащих $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, NaOH и моноэтанол-N,N-диметил-N-этиламмоний бромид ($[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})]\text{Br}$), используемый в качестве темплата (из расчета мольных соотношений $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{темплат}:\text{Na}_2\text{O} = 416.67:1:12.62:8.18$), и коллоидный раствор SiO_2 (из расчета мольных соотношений $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 8.3:1$). Полученный гель термостатировали при температуре 155°C в течение 120 ч, сушили, прокаливали и проводили ионный обмен для получения NH_4 -формы цеолита. В результате был получен белый порошок H-формы цеолитов ZSM-12.

Микроволновой синтез цеолита ZSM-12 проводили следующим образом. Раствор 1 готовили смешением 12.6 г дистиллированной H_2O , 1.12 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1.1 г NaOH и 4.2 г $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Br}$. Раствор 2 готовили смешением 25.2 г 40%-ного (мас.) коллоидного раствора SiO_2 марки LUDOX HS-40, 10.1 г дистиллированной H_2O и 5 мас% затравочного материала цеолита ZSM-12. Раствор 1 по каплям добавляли к раствору 2 и перемешивали до образования однородной гелеобразной массы. Образовавшийся гель переносили в автоклав, снабженный тефлоновым стаканом-вкладышем, и подвергали термической обработке микро-

волновым излучением (марки MC-10) при 200°C в течение 10 ч. Синтезированный продукт фильтровали, промывали дистиллированной H_2O , сушили (110°C , 12 ч) и прокаливали (550°C , 4 ч).

Ионный обмен проводили 1 М водным раствором NH_4NO_3 в течение 17 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь фильтровали, промывали дистиллированной H_2O , сушили (110°C , 12 ч), прокаливали (500°C , 4 ч). Полученный образец обозначили как ZSM-12-MW.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC с использованием медного K_α -излучения ($\lambda = 0.154$ нм). Дифракционную картину образца регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 3\text{--}50^\circ$ с шагом 0.04° и скоростью сканирования 2 град·мин $^{-1}$. Для описания пиков, соответствующих кристаллической и аморфной составляющим, применяли функцию псевдо-Фойта — линейную комбинацию функций Лоренца и Гаусса, расчет степени кристалличности C_1 проводили в программе MDI Jade 6.5* по формуле $C_1 = \frac{A_{\text{CR}}}{A_{\text{SUM}}}$, где A_{CR} — сумма интегральных интенсивностей (площадей) пиков, соответствующих кристаллической фазе; A_{SUM} — суммарная площадь всех пиков, которыми аппроксимировали дифрактограмму. Данную методику применяют в отсутствие стандартных образцов, кристалличность которых принимают за 100%-ную.

Регистрацию изотерм адсорбции–десорбции азота проводили при 77 К (-196°C) на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 300°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности применяли метод Брунауэра–Эммета–Теллера на основе данных адсорбции в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.05\text{--}0.2$. Суммарный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Микрофотографии образцов получали на настольном сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM3030. Информацию о локальном элементном составе и распределении элементов на поверхности образца получали с помощью энергодисперсионного спектрометра (EDX) с программно-аппаратным комплексом Quantax 70.

Регистрацию спектров ядерного магнитного резонанса под вращательным магнитным углом проводили на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 WB с магнитным полем 9.4 Тс, что соответствует рабочим частотам $\nu(^1\text{H}) = 400.13$ МГц и $\nu(^{27}\text{Al}) = 104.2$ МГц,

* <https://materialsdata.com/projtd.html>

с применением датчика ВМУ (вращение под магическим углом, диаметр ВМУ-ротора — 4 мм, частота вращения — 12 000 Гц). Перед регистрацией воздушно-сухие образцы выдерживали в эксикаторе с 25%-ным водным раствором аммиака в течение 24 ч при комнатной температуре. Спектры на ядрах ^{27}Al регистрировали с применением одноимпульсной методики (15-градусный импульс) со следующими параметрами: длительность возбуждающего 15°-импульса — 0.8 мкс, количество проходов — 1024, интервал между проходами — 0.5 с. В качестве внешнего стандарта (0 м. д.) применяли 1 М водный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Твердотельные спектры ядерного магнитного резонанса под вращательным магнитным углом на ядрах ^1H и ^{29}Si регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 WB на частоте 400.13 и 79.5 МГц соответственно с применением 4 мм H/X MAS WVT датчика. Образцы помещали в циркониевый ротор диаметром 4 мм и вращали с частотой 8 кГц. Для получения спектров на ядрах ^{29}Si применяли как одноимпульсную последовательность (90°-импульс — 4.0 мкс, время между импульсами — 60 с, количество сканов — 256), так и методику с переносом поляризации (кросс-поляризация вращательного магнитного угла) с протонов на кремний (время контакта — 4 мс, количество сканов — 2048, время между сканами — 2.5 с). В качестве внешнего стандарта химического сдвига применяли $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ — 0 м. д.

Анализ композитов методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями выполнен на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с применением метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 см^{-1} .

Кислотность образцов анализировали на приборе AutoChem HP2950 фирмы Micromeritics. Исследуемый образец (фракция 0.25–1 мм) массой 0.15–0.2 г помещали в кварцевый реактор. Образец продували в токе гелия при 500°C в течение 60 мин и насыщенным аммиаком в смеси аммиак/азот (10% аммиака) в течение 30 мин при температуре 60°C. Для удаления лишнего аммиака осуществляли продув инертного газа со скоростью потока 30 $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 100°C в течение 60 мин. Анализ образца проводили в токе гелия в температурном интервале 100–800°C со скоростью нагрева 8 $\text{град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Регистрацию десорбированного аммиака осуществляли детектором по теплопроводности.

Концентрацию кислотных центров в образцах определяли с применением ИК-спектроскопии адсор-

бированного пиридина. ИК-спектры регистрировали на приборе Nicolet Protégé 460 с оптическим разрешением 4 см^{-1} и диапазоном 4000–400 см^{-1} . Образцы в виде дисков (диаметр 1.6 см, плотность $\sim 10 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$) активировали в ИК-ячейке при 400°C (скорость нагрева 7.5 $\text{град} \cdot \text{мин}^{-1}$) в течение 2 ч при давлении 10^{-5} Торр. Адсорбцию молекул-зондов проводили при 150°C и давлении 2 Торр пиридина в течение 30 мин. По окончании цикла адсорбции проводили десорбцию пиридина при 150°C в течение 15 мин. Концентрацию БКЦ (бренстедовские кислотные центры) и ЛКЦ (льюисовские кислотные центры) определяли по интенсивности полос адсорбированного пиридина (1545 и 1450 см^{-1} соответственно).

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR с рентгеновской трубкой мощностью 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой.

На цеолиты было нанесено 0.5 мас% Pt из раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пропиточным методом с последующими сушкой (110°C, 5 ч) и отжигом (550°C, 7 ч). В реактор диаметром 2 см и длиной 33 см загружали 4 г катализатора и восстанавливали нанесенный металл в потоке водорода (5 $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) в течение 4 ч при 450°C.

Приготовленные катализаторы с нанесенным металлом подвергали каталитическим испытаниям на установке проточного типа (ООО «Унисит») с неподвижным слоем катализатора. Реакцию изомеризации *m*-ксилола (MX) проводили в интервале температур 300–440°C с объемной скоростью подачи сырья 1 ч^{-1} при давлении 1 МПа и мольным соотношении углеводород: H_2 = 1:4. Анализ продуктов проводили на газовом хроматографе (Кристаллюкс-4000М, ООО «НПФ «МетаХром», с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой β -CD-120 Supelco, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм): температура детектора — 300°C, температура инжектора — 220°C, газ-носитель — гелий. Программа: выдержка при 40°C в течение 1 мин, нагрев со скоростью 5 $\text{град} \cdot \text{мин}^{-1}$ до 90°C и выдержка при 90°C в течение 50 мин. Отбор проб осуществляли каждый час.

Исходя из данных газохроматографического анализа конверсию *m*-ксилола рассчитывали согласно следующему уравнению:

$$X_{\text{MX}} = \frac{\sum Y_{\text{P}}}{X_{\text{MX}} + \sum Y_{\text{P}}}, \quad (1)$$

где X_{MX} — общая степень конверсии *m*-ксилола, $\sum Y_{\text{P}}$ — сумма пиков площадей продуктов, Y_{MX} — площадь пика *m*-ксилола (%).

Селективности по продуктам реакции рассчитывали по уравнениям

$$S_I = \frac{A_I}{\sum Y_P} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$S_{\text{ТМБ}} = \frac{\sum Y_{\text{ТМБ}}}{\sum Y_P} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где S_I — селективность по каждому продукту реакции (%), A_I — площадь индивидуального пика компонента продукта реакции (%), $S_{\text{ТМБ}}$ — селективность по триметилбензолам (%), $\sum Y_{\text{ТМБ}}$ — сумма пиков триметилбензолов (%); ТМБ — триметилбензолы.

Обсуждение результатов

Фазу ZSM-12 (рис. 1, *a*) с моноклинной сингонией и пространственной группой *C/2c* идентифицировали по основным характеристическим сигналам цеолита при 2θ , равных 7.5° , 8.9° , 20.9° , 25.9° и 35.8° , относимым к граням кристаллов (200), (−202), (−204), (−513), (206) и (−518). В образце ZSM-12-MW при $2\theta = 21.6^\circ$ присутствует примесная фаза — кристобалит.

В области низких давлений ($P/P_0 = 0.05\text{--}0.2$) для всех образцов характерно значительное поглощение азота, что свидетельствует о наличии в них развитой микропористой структуры (рис. 1, *b*). Наблюдаемые изотермы адсорбции и петли гистерезиса между кривыми соответствуют I типу, характерному для микропористых цеолитов [8, 9]. В данном случае гистерезис обусловлен диффузионными ограничениями при десорбции азота из микропор материалов. Отдельно следует отметить для образца ZSM-12-MW плавное увеличение количества адсорбируемого азота в области давлений $P/P_0 = 0.4\text{--}1$, что может быть связано с наличием межкристаллических полостей в данном материале, возникающих из-за неплотной упаковки кристаллов образца малых размеров (все физико-химические параметры синтезированных цеолитов приведены в таблице).

На кривой ТПД-NH₃ присутствуют два разрешенных широких пика в интервалах температур 100–240 и 240–460°C (рис. 2, *a*). Первый тип сигналов относят к молекулам аммиака, физически сорбированным на поверхности кристаллов цеолита или сорбированным слабыми кислотными центрами. Максимумы

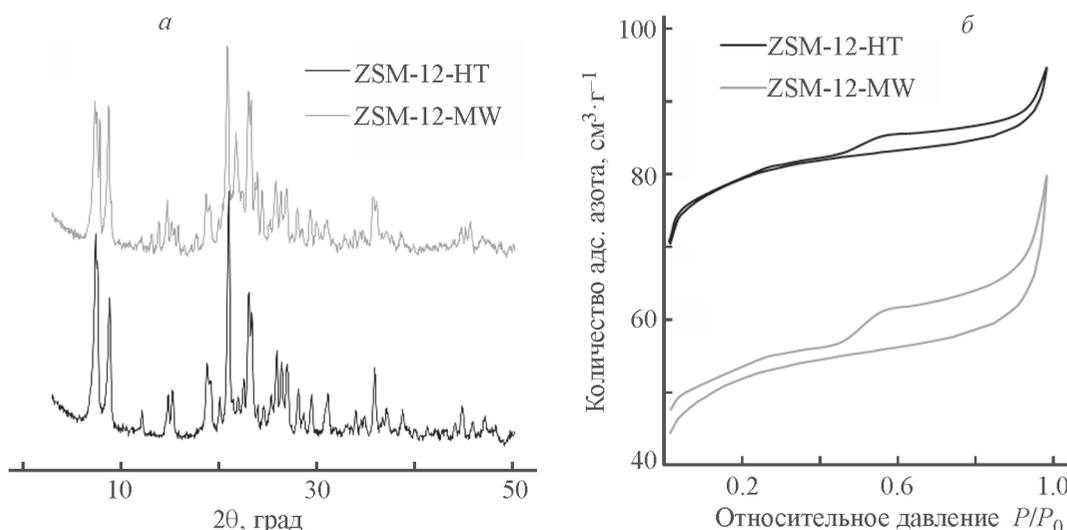


Рис. 1. Рентгенограммы (*a*) и изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (*b*) образцов ZSM-12-HT и ZSM-12-MW.

Характеристики полученных цеолитов

Цеолит	Мольное отношение Si/Al	Площадь поверхности по Брунауэру–Эммету–Теллеру, м ² ·г ^{−1}	Объем микропор, см ³ ·г ^{−1}	Степень кристалличности, %	Количество кислотных центров					
					мкмоль NH ₃ /г образца			мкмоль Рu/г образца		
					слабые центры (100–300°C)	сильные центры (300–500°C)	общая кислотность	кислотные центры Льюиса	кислотные центры Брэнстеда	общее содержание
ZSM-12-HT	48	266	0.14	93	248	152	400	51	103	154
ZSM-12-MW	52	175	0.05	85	400	250	650	96	67	163

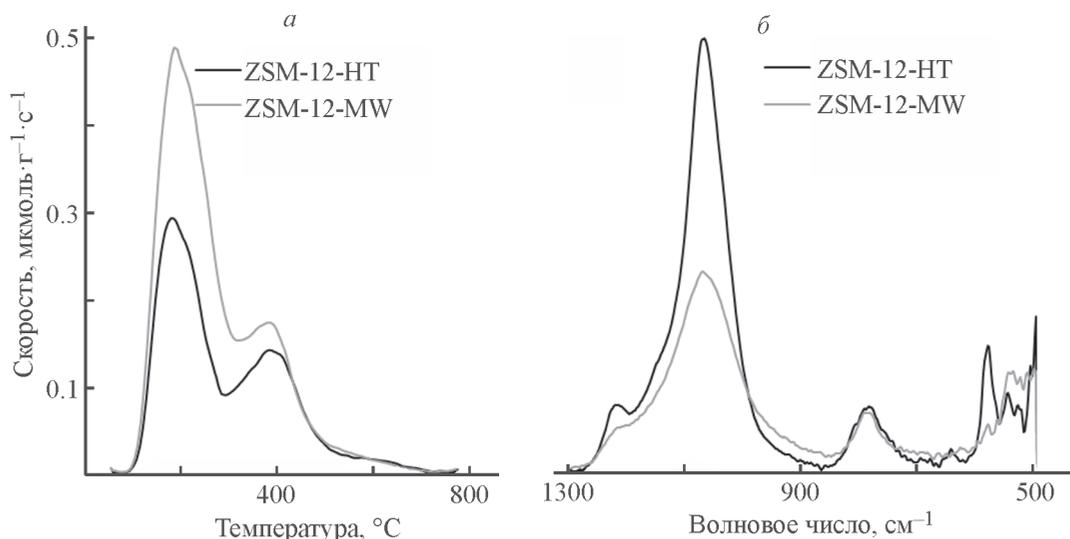


Рис. 2. Термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД-NH₃) (а) и ИК-спектры (б) цеолитов ZSM-12-НТ и ZSM-12-MW.

данных сигналов расположены при 188 и 190°C для ZSM-12-MW и ZSM-12-НТ соответственно. Следует отметить, что площадь пика от данного типа адсорбированных молекул аммиака для цеолита ZSM-12-MW несколько больше, чем для ZSM-12-НТ, что коррелирует со значениями удельных площадей поверхности материалов.

Второй тип сигналов характеризует в материалах наличие сильных кислотных центров, проявляющих наибольшую активность в кислотно-катализируемых реакциях. Концентрация данных центров цеолита ZSM-12-MW выше, что может быть связано с меньшим остаточным содержанием натрия в образце и большим мольным отношением SiO₂/Al₂O₃ во всем материале. Расположения температурных максимумов сигналов сопоставимы друг с другом аналогично максимумам сигналов от слабых кислотных центров, что свидетельствует о схожих кислотных свойствах материалов.

ИК-спектры всех синтезированных материалов содержат ряд характерных полос поглощения в области 1300–500 см⁻¹ с максимумами при 543, 580 (ν_s Si—O—Si + δ O—Si—O), 640 (ν_s Si—O—Al), 785 (ν_s Si—O—Si), 1068–1060 [ν_{as} Si—O—(Si/Al), внутри материала] и 1220–1211 см⁻¹ [ν_{as} Si—O—(Si/Al), на поверхности материала].

В ИК-спектре цеолита ZSM-12-НТ (рис. 2, б) присутствует интенсивный пик при волновом числе 580 см⁻¹. Это означает, что в данном материале высокая степень кристалличности [10]. Однако в цеолите ZSM-12-MW пик при 580 см⁻¹ менее выражен, следовательно, материал менее кристаллизован. Полосы поглощения при 543 и 640 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии в материале структур, образованных

призмой с основаниями из 12-членных колец, что согласуется с данными [11–13]. Резкие пики при 1094 и 1220 см⁻¹ объяснимы внутренними и внешними асимметричными валентными колебаниями (Si/Al)—O—(Si/Al) в цеолитном каркасе. Пик, расположенный в диапазоне волновых чисел 800–700 см⁻¹, указывает на антисимметричные колебания несвязанных атомов кислорода (Si—O) Si—OH и симметричные валентные колебания группы Si—O—Si соответственно [14].

Кристаллы цеолита ZSM-12-НТ представлены частицами вытянутой игольчатой формы (рис. 3, а), а ZSM-12-MW (рис. 3, б) — крупными агрегатами в форме четырехугольной призмы. Размер кристаллов цеолита обусловлен тем, что под действием щелочи происходит разрушение кристаллов затравочного цеолита, а благодаря микроволновому излучению — их агрегация. Внесенный темплат способствует формированию более крупных частиц, размер которых достигает 5–6 мкм [15].

В спектрах ЯМР ²⁷Al (рис. 4, а) преобладает сигнал с частотой 55.4 м. д., что свидетельствует о наличии алюминия в тетраэдрической координации. Число октаэдрических частиц с частотой (–0.9 м. д.) наблюдали только в цеолите, синтезированном гидротермальным способом [16].

Сигнал Q⁴ доминирует во всех образцах, но его интенсивность в образце ZSM-12-НТ падает. Это связано с высокой нуклеацией коллоидного золь-геля при микроволновом излучении.

По ИК-спектрам адсорбированного пиридина различают кислотные центры Бренстеда (полоса поглощения при 1540 см⁻¹), «истинные» кислотные цен-

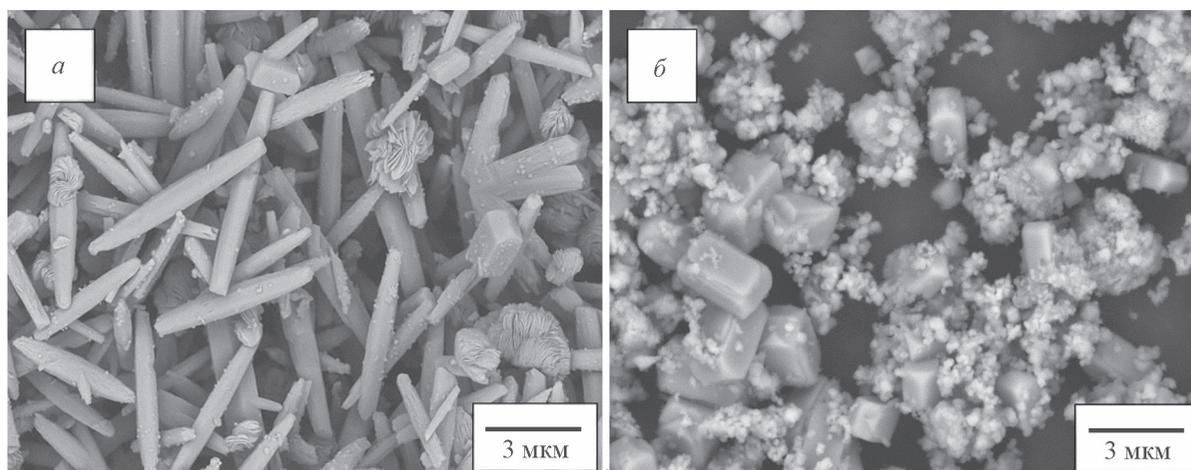


Рис. 3. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии цеолитов ZSM-12-НТ (а) и ZSM-12-МВ (б).

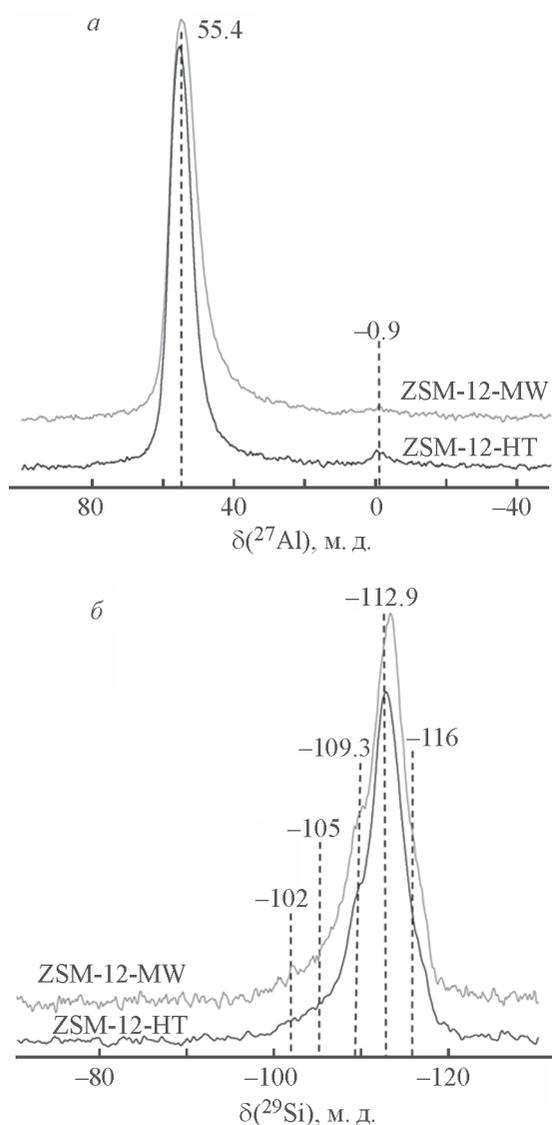


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{27}Al (а) и ЯМР ^{29}Si (б) образцов цеолитов ZSM-12-НТ и ZSM-12-МВ.

тры Льюиса (полосы поглощения около 1450 см^{-1}) и катионные льюисовские кислотные центры (полосы поглощения в области $1430\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$). Полоса поглощения при 1490 см^{-1} в спектрах — результат взаимодействия пиридина с центрами Льюиса, и Бренстеда.

В ИК-спектре поглощенного пиридина образца цеолита ZSM-12-НТ (рис. 5) присутствует пик при 1455 см^{-1} — характеристика сильного кислотного центра Льюиса. Интенсивный пик при 1547 см^{-1} свидетельствует о том, что большая часть кислотных центров представлена кислотными центрами Бренстеда [14, 17].

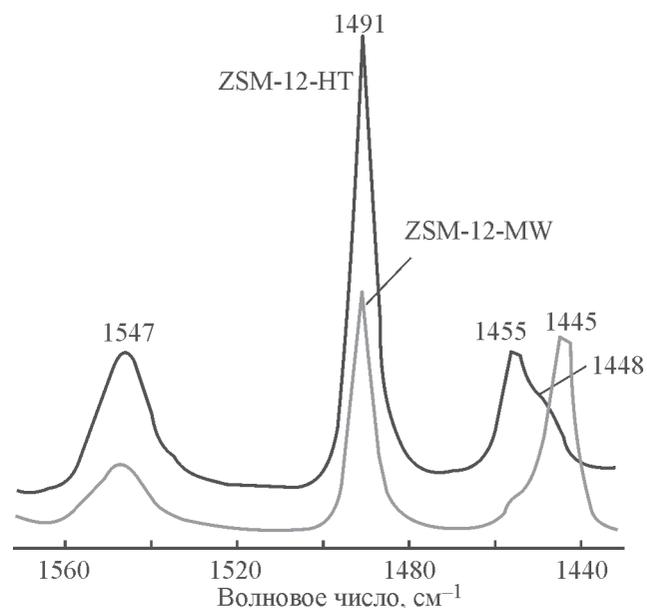


Рис. 5. ИК-спектры поглощения пиридина, адсорбированного на образцах цеолитов ZSM-12-НТ и ZSM-12-МВ.

В реакции изомеризации *m*-ксилола на различную селективность по *o*- и *n*-ксилолам существенное влияние оказывают кислотность и морфология частиц цеолита. На катализаторах ZSM-12-HT и Pt/ZSM-12-MW при 380°C наблюдали низкую селективность по *n*-ксилолу, а выходы толуола и триметилбензолов, полученных по механизму бимолекулярной изомеризации [16], относительно высоки.

В присутствии катализатора ZSM-12-MW при 350°C в системе устанавливается термодинамическое равновесие. Низкая селективность по толуолу свидетельствует об образовании изомеров *m*-ксилола (реакция изомеризации по внутримолекулярному механизму [18]). На высокий выход изомеров *m*-ксилола существенное влияние оказывает также

наличие мелких агрегированных частиц цеолита ZSM-12, улучшающих диффузию и массоперенос молекул в реакционной среде. С увеличением температуры на данном катализаторе протекает реакция диспропорционирования ксилолов. Из-за высокой кислотности ($650 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) зауглероживание катализатора ZSM-12-MW происходит быстрее, чем ZSM-12-HT ($400 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$), и начиная с 380°C возрастают селективности по бензолу, толуолу и триметилбензолам, а конверсия субстрата выходит на плато, поскольку реакция протекает на поверхности кристаллитов цеолита.

Во всем температурном интервале (рис. 6) селективность по *n*-ксилолу на катализаторе ZSM-12-MW выше по сравнению с аналогичной селективностью

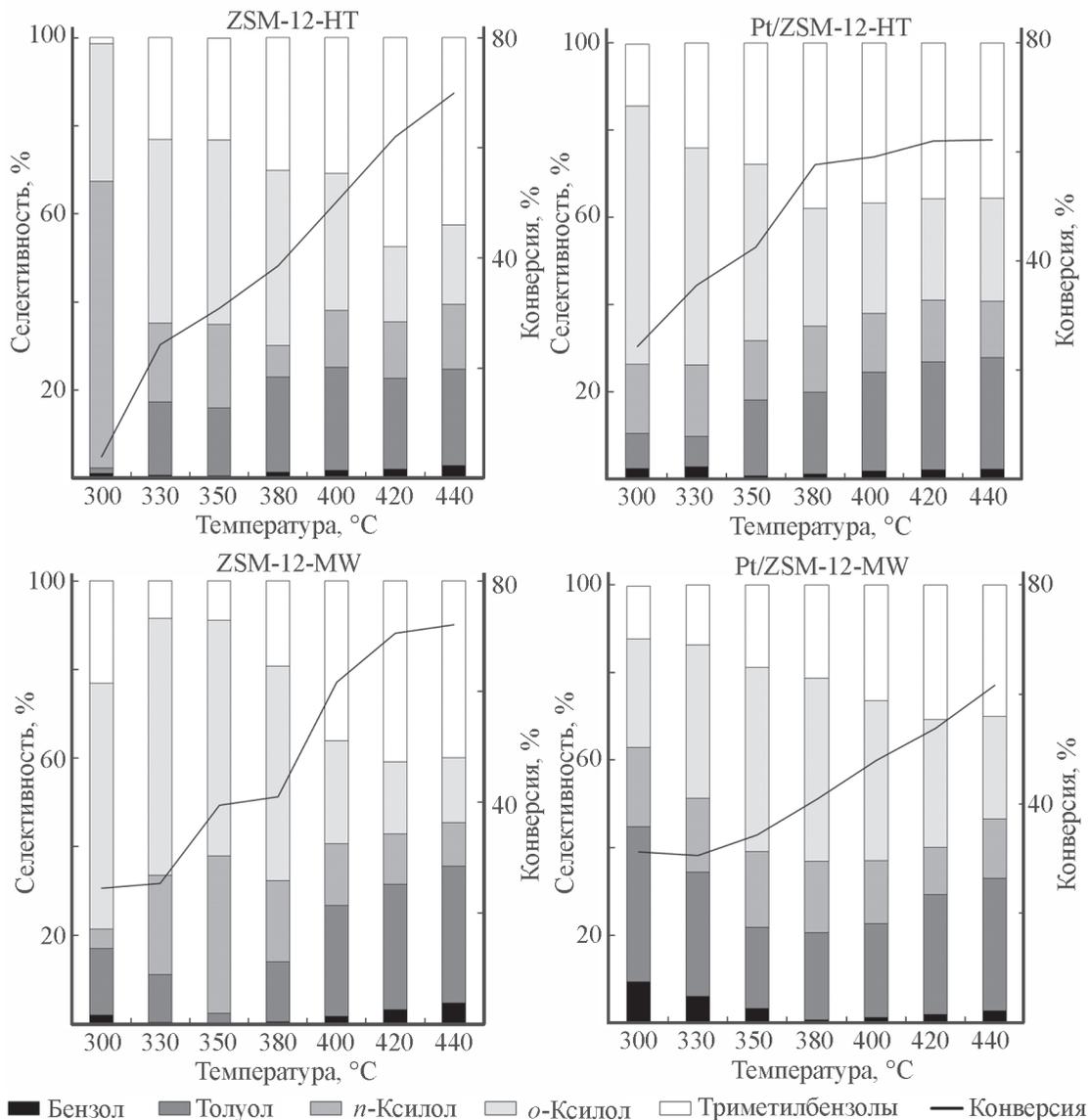


Рис. 6. Результаты изомеризации *m*-ксилола на катализаторах на основе цеолитов ZSM-12.

на ZSM-12-НТ, несмотря на то что ось *b* кристаллической решетки цеолита ZSM-12-НТ существенно длиннее оси *b* решетки цеолита ZSM-12-НТ. Для кристаллов цеолитов, характеризуемых большей длиной оси *b*, селективность по *n*-ксилолу достигает порядка 20% за счет продолжительного контакта субстрата с активными центрами кристаллита, что в свою очередь способствует миграции метильной группы из *meta*- в *para*-положение бензольного кольца [17]. Однако для катализатора ZSM-12-MW с меньшей длиной оси *b* селективность по *n*-ксилолу достигает 36%. Это происходит в результате того, что за счет быстрой диффузии, высокой плотности кислотных центров Льюиса ($96 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) и большого размера кристаллов цеолита (не превышающих 1–2 мкм) контакт субстрата с кислотными центрами цеолита становится коротким, что способствует высоким выходам *n*-ксилола. В начальный период реакции при 300°C на катализаторе ZSM-12-MW селективность по *n*-ксилолу составляла 65%, что объяснимо наличием сильных кислотных центров Льюиса ($13 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$).

После нанесения Pt конверсия на обоих катализаторах существенно меньше, чем на исходных, поскольку взаимодействие субстрата с кислотными центрами материала несущественно, и реакция протекает на поверхности катализатора. Однако при низких температурах конверсия и селективность продуктов изомеризации выше. Получение *o*- и *n*-ксилолов по реакции изомеризации *m*-ксилола в основном возможно на кислотных центрах Льюиса [19, 20]. На катализаторах Pt/ZSM-12-НТ и Pt/ZSM-12-MW селективность по *n*-ксилолу практически одинакова на всем интервале температур, однако селективность *o*-ксилола ниже, возрастает выход продуктов трансалкилирования, образованных по бимолекулярному механизму, а именно триметилбензолов и бензола. При высоких температурах на обоих Pt-содержащих катализаторах протекает реакция dealкилирования с образованием толуола и бензола.

Выводы

На основании представленного материала можно заключить, что цеолиты ZSM-12, синтезированные в гидротермальных условиях и под действием микроволнового излучения, характеризуются различными физико-химическими свойствами (кислотность, текстурные и структурные свойства, морфология), что в свою очередь сказывается на их каталитическом поведении в изомеризации *m*-ксилолов. Так, синтез цеолита ZSM-12 при микроволновом воздействии позволяет получать образцы с большей кислотностью. Кроме

того, микроволновое воздействие изменяет структуру и морфологию кристаллов цеолита. Синтез цеолита ZSM-12 при микроволновом воздействии позволяет существенно сократить время синтеза (до 10 ч), также данный цеолит можно применять в кислотно-катализируемой реакции изомеризации *m*-ксилола. За счет физико-химических характеристик цеолита ZSM-12, приготовленного в условиях микроволнового излучения, удастся повысить выходы изомеров *m*-ксилола, в частности *n*-ксилола, до 36–65%.

Таким образом, установлено, что синтез цеолита ZSM-12, проводимый в гидротермальных условиях и под действием микроволнового излучения, позволяет получать материалы с заданными физико-химическими свойствами, в том числе контролировать кислотность (за счет координации кремния и алюминия в цеолитной решетке), текстурные (изменение пористости) и структурные характеристики (морфология кристаллов цеолитов).

В дальнейшем при использовании катализаторов на основе цеолитов ZSM-12, приготовленных гидротермальным или микроволновым способом, с известными физико-химическими характеристиками станет возможным предсказать ход кислотно-катализируемой реакции, что позволит повысить выход желаемых продуктов.

Благодарности

Работа выполнена с применением оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Д. Е. Цаплин — проведение синтеза цеолитов и катализаторов на их основе; В. А. Остроумова — обобщение результатов; Л. А. Куликов — проведение каталитических экспериментов; Е. Р. Наранов — проведение физико-химических анализов методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, твердотельной спектроскопией ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si ; С. В. Егзарьянц — проведение физико-химических анализов методами термопрограммируемой десорбции аммиака, инфракрасной спектроскопии адсорбированного пиридина и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии;

Э. А. Караханов — формулирование целей и задач исследования по постановке синтеза цеолита в микроволновых условиях и подборе условий экспериментов.

Информация об авторах

Цаплин Дмитрий Евгеньевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6100-2451>

Остроумова Вера Александровна, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2870-6534>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Наранов Евгений Русланович, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3815-9565>

Егазарьянц Сергей Владимирович, д.х.н., проф.,

<https://istina.msu.ru/profile/egazaryants/>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9160-4050>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф.,

<https://istina.msu.ru/profile/Karakhanov/>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Список литературы

- [1] Кузнецов П. С., Дементьев К. И., Паланков Т. А., Калмыкова Д. С., Малявин В. В., Сагарадзе А. Д., Максимов А. Л. Синтез высокоактивных наноцеолитов с использованием методов механического размола, перекристаллизации и деалюминирования // Наногетероген. катализ. 2021. Т. 6. № 1. С. 3–16. <https://doi.org/10.1134/S2414215821010068> [Kuznetsov P. S., Dementiev K. I., Palankoev T. A., Kalmykova D. S., Malyavin V. V., Sagaradze A. D., Maximov A. L. Synthesis of highly active nanozeolites using methods of mechanical milling, recrystallization, and dealumination // Petrol. Chem. 2021. V. 61. N 6. P. 649–662. <https://doi.org/10.1134/s0965544121050182>].
- [2] Цаплин Д. Е., Наранов Е. Р., Куликов Л. А., Левин И. С., Егазарьянц С. В., Максим А. Л., Караханов Э. А. Изучение кристаллизации цеолитов в присутствии дичетвертичных аммонийных солей на основе диметилэтанолamina // Совр. молекуляр. сита. 2021. Т. 3. № 2. С. 11–19. https://doi.org/10.53392/27130304_2021_3_2_11 [Tsaplin D. E., Naranov E. R., Kulikov L. A., Levin I. S., Egazar'yants S. V., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Crystallization of zeolites in the presence of diquaternary alkylammonium salts derived from dimethylethanolamine // Petrol. Chem. 2021. V. 61. P. 815–824. <https://doi.org/10.1134/s0965544121080089>].
- [3] Воробкало В. А., Попов А. Г., Родионова Л. И., Князева Е. Е., Иванова И. И. Влияние условий синтеза цеолитов MEL на физико-химические и каталитические свойства в реакции олигомеризации бутиленов // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 690–699. <https://doi.org/10.1134/s0028242118060138> [Vorobkalo V. A., Popov A. G., Rodionova L. I., Knyazeva E. E., Ivanova I. I. Influence of MEL zeolite synthesis conditions on the physicochemical and catalytic properties in the oligomerization reaction of butylenes // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 12. P. 1036–1044. <https://doi.org/10.1134/s0965544118120137>].
- [4] Попов А. Г., Ефимов А. В., Иванова И. И. Влияние локализации кислотных центров на дезактивацию цеолита MFI в процессе олигомеризации легких алкенов // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 4. С. 405–409. <https://doi.org/10.1134/S0028242119040166> [Popov A. G., Efimov A. V., Ivanova I. I. Influence of localization of acid sites on deactivation of zeolite MFI in oligomerization process of light alkenes // Petrol. Chem. 2019. V. 59. N 7. P. 691–694. <https://doi.org/10.1134/S0965544119070168>].
- [5] Chen D., Hu X., Shi L., Cui Q., Wang H., Yao H. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag // Appl. Clay Sci. 2012. V. 59–60. P. 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.017>
- [6] Онищенко М. И., Куликов А. Б., Максимов А. Л. Применение Ni-W нанесенных и полученных in situ катализаторов на основе цеолита Y в процессе гидрокрекинга вакуумного газойля // Наногетероген. катализ. 2017. Т. 2. № 2. С. 119–126. <https://doi.org/10.1134/S2414215817020071> [Onishchenko M. I., Kulikov A. B., Maksimov A. L. Application of zeolite Y-based Ni–W supported and in situ prepared catalysts in the process of vacuum gas oil hydrocracking // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 14. P. 1287–1294. <https://doi.org/10.1134/S0965544117140079>].
- [7] Mingos D. M. P. Microwave syntheses of inorganic materials // Advanced Mater. 1993. V. 5. N 11. P. 857–859. <https://doi.org/10.1002/adma.19930051115>
- [8] Цаплин Д. Е., Макеева Д. А., Куликов Л. А., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых темплатов на основе солей этаноламина // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 12. С. 1729–1734. <https://doi.org/10.1134/S004446181812006X> [Tsaplin D. E., Makeeva D. A., Kulikov L. A., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Synthesis of ZSM-12 zeolites with new templates based on salts of ethanolamines // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 12. P. 1957–1962. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120066>].
- [9] Wang Z., Sun Q., Wang D., Hong Z., Qu Z., Li X. Hollow ZSM-5 zeolite encapsulated Ag nanoparticles for SO₂-resistant selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen // Separation Purification Technol. 2019. V. 209. P. 1016–1026. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.045>

- [10] Kořová G., Čejka J. Incorporation of aluminum and iron into the ZSM-12 zeolite: Synthesis and characterization of acid sites // *Collection Czech. Chem. Commun.* 2002. V. 67. N 12. P. 1760–1778. <https://doi.org/10.1135/cccc20021760>
- [11] Zhu H.-B., Xia Q.-H., Guo X.-T., Su K.-X., Hu D., Ma X., Zeng D., Deng F. Synthesis and structure-directing effect of piperazinium hydroxides derived from piperazines for the formation of porous zeolites // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. N 17–18. P. 2161–2166. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.091>
- [12] Wu W., Wu W., Kikhtyanin O. V., Li L., Toktarev A. V., Ayupov A. B., Khabibulin J. F., Echevsky G. V., Huang J. Methylation of naphthalene on MTW-type zeolites. Influence of template origin and substitution of Al by Ga // *Appl. Catal. A: General.* 2010. V. 375. N 2. P. 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.003>
- [13] Parsafard N., Peyrovi M. H., Rashidzadeh M. *n*-Heptane isomerization on a new kind of micro/mesoporous catalyst: Pt supported on HZSM-5/HMS // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. V. 200. P. 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.044>
- [14] Sanhoob M. A., Muraza O., Yoshioka M., Qamaruddin M., Yokop T. Lanthanum, cerium, and boron incorporated ZSM-12 zeolites for catalytic cracking of *n*-hexane // *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2018. V. 129. P. 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.007>
- [15] Шавалеев Д. А., Павлов М. Л., Дасимова Р. А., Садовников А. А., Судьин В. В., Смирнова Е. М., Демихов Н. Р., Григорьев Ю. В., Максимов А. Л. Синтез модифицированного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 5. С. 686–692. <https://doi.org/10.31857/s0028242120050184> [Shavaleev D. A., Pavlov M. L., Dasimova R. A., Sadovnikov A. A., Sudin V. V., Smirnova E. M., Demikhova N. R., Grigor'ev Yu. V., Maximov A. L. Synthesis of modified catalyst for liquid phase alkylation of benzene with ethylene // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 9. P. 1073–1079. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090182>].
- [16] Corma A., Sastre E. Evidence for the presence of a bimolecular pathway in the isomerization of xylene on some large-pore zeolites // *J. Catal.* 1991. V. 129. N 1. P. 177–185. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90021-U](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90021-U)
- [17] Tsai T.-C., Wang I. Disproportionation mechanism study of probing by *n*-propylbenzene // *J. Catal.* 1992. V. 133. N 1. P. 136–145. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90191-J](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90191-J)
- [18] Глотов А. П., Ролдугина Е. А., Артемова М. И., Смирнова Е. М., Демихова Н. Р., Стыценко В. Д., Егазарьянц С. В., Максимов А. Л., Винокуров В. А. Изомеризация ксилолов в присутствии Pt-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлаузита // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 8. С. 1173–1183. <https://doi.org/10.1134/S0044461818080108> [Glotov A. P., Roldugina E. A., Artemova M. I., Smirnova E. M., Demikhova N. R., Stytsenko V. D., Egazar'yants S. V., Maximov A. L., Vinokurov V. A. Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 8. P. 1353–1362. <https://doi.org/10.1134/s1070427218080141>].
- [19] Liu Y., Zhou X., Pang X., Jin Y., Meng X., Zheng X., Gao X., Xiao F.-Sh. Improved para-xylene selectivity in meta-xylene isomerization over ZSM-5 crystals with relatively long b-axis length // *ChemCatChem.* 2013. V. 5. N 6. P. 1517–1523. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200691>
- [20] Глотов А. П., Артемова М. И., Демихова Н. Р., Смирнова Е. М., Иванов Е. В., Гущин П. А., Егазарьянц С. В., Винокуров В. А. Исследование Pt-содержащих катализаторов на основе упорядоченного алюмосиликата типа Al-MCM-41 и природных нанотрубок галлаузита в изомеризации ксилолов // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 6–1. С. 674–684. <https://doi.org/10.1134/S0028242119060030> [Glotov A. P., Artemova M. I., Demikhova N. R., Smirnova E. M., Ivanov E. V., Gushchin P. A., Egazar'yants S. V., Vinokurov V. A. A study of platinum catalysts based on ordered Al-MCM-41 aluminosilicate and natural halloysite nanotubes in xylene isomerization // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 11. P. 1226–1234. <https://doi.org/10.1134/S0965544119110033>].

**АДСОРБЦИОННО-ЭКСТРОГРАФИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
НЕФТЯНЫХ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ
ИЗ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОГО ЭКСТРАКТА АСФАЛЬТЕНОВ
ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ**

**© Н. А. Миронов, Э. Г. Тазеева, Д. В. Милордов, Г. Р. Абилова,
Д. И. Тазеев, С. Г. Якубова, М. Р. Якубов**

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»,
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
E-mail: n_mir@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 июля 2021 г.
После доработки 27 октября 2021 г.
Принята к публикации 27 октября 2021 г.

Разработан адсорбционно-экстрогографический метод концентрирования нефтяных ванадилпорфиринов из N,N-диметилформамидного (ДМФА) экстракта асфальтенов тяжелой нефти с высоким содержанием ванадия. Метод заключается в предварительном поглощении компонентов бензольного раствора ДМФА-экстракта крупнопористым силикагелем в условиях повышенной селективности адсорбента к ванадилпорфиринам и их последующем элюировании из силикагеля хлороформом. Разработка метода базируется на результатах спектроскопического исследования закономерностей адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов, входящих в состав ДМФА-экстракта асфальтенов, крупнопористым силикагелем. Установлено, что кинетика адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов лучше всего описывается уравнением псевдвторого порядка, при этом оба адсорбата имеют сопоставимую скорость достижения адсорбционного равновесия. Изотермы равновесной адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов формально соответствуют модели многослойной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера, при этом способность силикагеля к более селективному поглощению ванадилпорфиринов растет с уменьшением начальной концентрации ДМФА-экстракта асфальтенов. Предложенный адсорбционно-экстрогографический метод позволяет получить концентрат, содержащий на ~20% больше ванадилпорфиринов, обладающих более высокой спектральной чистотой, чем при обогащении традиционной препаративной хроматографией.

Ключевые слова: нефтяные ванадилпорфирины; асфальтены; адсорбционное концентрирование; экстраграфия; тяжелая нефть

DOI: 10.31857/S0044461821090115

Одной из особенностей тяжелых фракций нефти является чрезвычайно сложный компонентный состав, существенно ограничивающий возможности

исследователей по выделению из состава фракций индивидуальных соединений с целью идентификации их структуры физическими методами. Одним

из немногочисленных исключений являются нефтяные металлопорфирины (петропорфирины), которые не только относительно легко идентифицируются в составе тяжелых фракций нефти методами УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии [1, 2], но и могут быть частично извлечены из нефти с помощью многостадийных методов очистки, ключевая роль в которых отводится препаративной хроматографии [2].

Петропорфирины представлены преимущественно ванадил- и никельпорфириновыми комплексами, как правило, с преобладанием первых [1]. Комплексы с другими металлами (Fe, Cu, Zn, Mn, Ga) встречаются значительно реже [3, 4]. Макроциклические лиганды чаще всего представлены такими структурными типами, как этио-, дезоксофиллоэритроэтио-, дициклодезоксофиллоэритроэтиопорфирины, а также их родо-производными [1, 2]. Как правило, макроциклические лиганды содержат от одного до нескольких алкильных заместителей различного строения, присоединенных к β -углеродам пиррольных фрагментов. К минорным представителям петропорфиринов относятся металлокомплексы, имеющие в своем составе азот- и кислородсодержащие заместители, а также конденсированные гетероциклы, в том числе серосодержащие [1].

Петропорфирины представляют большой интерес для исследователей, поскольку считается, что изучение их состава и строения позволит лучше понять процессы происхождения и созревания нефти [1]. Соотношение порфиринов дезоксофиллоэритроэтио- и этиотипов служит одним из критериев геохимической зрелости нефти [1]. В последние годы активно изучается влияние петропорфиринов на коллоидные свойства асфальтенов [5], нежелательным проявлением которых является осаждение асфальтеновых компонентов в процессе добычи и транспортировки нефти. Синтетические и животно-растительные порфирины нашли широкое применение в катализе [6], медицине [7] и возобновляемой энергетике [8], что делает актуальной оценку прикладного потенциала нефтяных порфиринов и их производных.

В большинстве работ исследованию петропорфиринов предшествует стадия их хроматографического концентрирования (обогащения) из тяжелого нефтяного остатка, асфальтенов, полярного экстракта асфальтенов или, реже, непосредственно из нефти [2]. Такой частичной очистки, как правило, бывает достаточно для изучения состава петропорфиринов, их молекулярно-массового распределения, а также некоторых свойств. Более трудоемкая глубокая очистка петропорфиринов необходима для выяснения их строения [9], влияния на агрегацию асфальтенов [5], а также изучения химических (каталитиче-

ских) и прикладных свойств петропорфиринов и их производных. Частичная очистка петропорфиринов выполняется на хроматографической колонке с традиционным адсорбентом (силикагель) и предшествует их глубокой очистке. Методы глубокой очистки петропорфиринов были разработаны сравнительно недавно и требуют либо проведения нескольких циклов хроматографического обогащения различными традиционными адсорбентами (силикагель, оксид алюминия) [10], либо применения нестандартных неподвижных фаз, селективно удерживающих непорфириновые компоненты [11–13].

Поскольку хроматография считается наиболее эффективным методом концентрирования петропорфиринов, в литературе можно найти разные методики проведения данной процедуры [1, 2]. Как правило, при хроматографическом обогащении петропорфиринов исследователи прибегают к градиентному элюированию, однако низкая спектральная чистота ванадилпорфириновых концентратов, получаемых в большинстве работ [2], свидетельствует о недостаточной оптимизации условий хроматографирования и обуславливает необходимость разработки более эффективных методик извлечения петропорфиринов из нефтяного сырья.

Цель работы — установление закономерностей адсорбции нефтяных ванадилпорфиринов крупнопористым силикагелем в присутствии избытка асфальтенов, выявление условий повышенной селективности силикагеля к ванадилпорфиринам и разработка на основе полученных данных более эффективной методики концентрирования ванадилпорфиринов по сравнению с традиционной препаративной хроматографией.

Экспериментальная часть

В качестве адсорбента применяли активированный крупнопористый гранулированный силикагель (АСКГ, ГОСТ 3956–76 «Силикагель технический», средний диаметр пор 90 Å, ООО «ХромЛаб»). Перед применением силикагель осушали в сушильном шкафу при 150°C в течение 5 ч. Бензол, хлороформ, гексан и N,N-диметилформамид производства АО «ЭКОС-1» имели квалификацию х.ч. и применялись без дополнительной очистки. В качестве объекта для получения ДМФА-экстракта асфальтенов использовали тяжелую нефть Смородинского месторождения, характеристики которой приведены в публикации [11].

Асфальтены выделяли из нефти осаждением 20-кратным избытком гексана с последующей отмыв-

кой осадка от соосажденных мальтенов на аппарате Сокслета с применением гексана в качестве экстрактанта [12]. ДМФА-экстракт асфальтенов получали по разработанной ранее методике осадительной экстракции [14], подвергнутой небольшой модификации, позволяющей добиться более полного осаждения неполярных асфальтеновых компонентов. Методика заключается в растворении асфальтенов в минимальном количестве бензола, добавлении 10-кратного избытка ДМФА, кипячении полученной смеси с обратным холодильником в течение 10 мин и хранении при -18°C в течение нескольких суток до полного завершения выпадения осадка асфальтенов. Фильтрат, содержащий наиболее полярные компоненты асфальтенов, включая ванадилпорфирины, концентрировали на роторном испарителе, растворяли в хлороформе, промывали водой для удаления остатков ДМФА и после отгонки хлороформа доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при 60°C . Выход ДМФА-экстракта асфальтенов составил 14.6%.

Адсорбционные эксперименты проводили при комнатной температуре в среде бензола при фиксированном массо-объемном соотношении адсорбент/растворитель 1:10 (г:мл). При выполнении кинетических экспериментов в коническую колбу, содержащую ДМФА-экстракт асфальтенов необходимой начальной концентрации, добавляли адсорбент, колбу герметизировали хорошо притертой пробкой, после чего интенсивно взбалтывали содержимое колбы в течение нескольких секунд для дегазации адсорбента. Сразу после этого засекали время и приступали к отбору аликвот, отмечая время отбора. Суммарный объем аликвот не превышал 3% от объема раствора в колбе с адсорбентом. Для изучения равновесной адсорбции готовили серию ампул с возрастающей концентрацией ДМФА-экстракта асфальтенов, которые после добавления силикагеля герметизировали, взбалтывали с целью дегазации адсорбента и хранили в темном месте до достижения адсорбционного равновесия.

Анализ убыли концентрации асфальтенов и ванадилпорфиринов в растворе в процессе или после завершения адсорбции выполняли спектрофотометрическим методом в диапазоне длин волн 280–650 нм. Спектры электронного поглощения регистрировали в бензоле на спектрометре ПЭ-5400УФ (ООО «Экросхим»), укомплектованном кварцевыми кюветами с толщиной слоя раствора 1 см. При необходимости анализируемые растворы разбавляли до концентрации, соответствующей линейному участку калибровочной кривой. В качестве калибровочных растворов использовали бензолные растворы

ДМФА-экстракта асфальтенов известной концентрации. Концентрацию ванадилпорфиринов определяли по площади полосы Сорэ ($\lambda_{\text{max}} = 409$ нм), асфальтенов — по площади остальной части спектра. Площадь полосы Сорэ рассчитывали по экспериментальным точкам, полученным с шагом в 1 нм, по формуле

$$S_{\text{Сорэ}} = S_{\text{общ}} - (S_{280-370 \text{ нм}} + S_{\text{аргх}}^{371-449 \text{ нм}} + S_{450-650 \text{ нм}}), \quad (1)$$

где $S_{\text{общ}}$ — общая площадь измеренного спектра, $S_{280-370 \text{ нм}}$ и $S_{450-650 \text{ нм}}$ — площадь спектра в интервале указанных диапазонов длин волн, $S_{\text{аргх}}^{371-449 \text{ нм}}$ — площадь спектра под аппроксимационной кривой в указанном диапазоне длин волн.

Аппроксимационная кривая представляла собой полиномиальный тренд третьего порядка, построенный по экспериментальным точкам в диапазоне длин волн 340–480 нм, за исключением диапазона, соответствующего полосе Сорэ (371–449 нм).

Экспериментальные кинетические кривые адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов аппроксимировали уравнением псевдодвухгого порядка [15]:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{(1 + k_2 Q_e t)}, \quad (2)$$

где k_2 — константа скорости псевдодвухгого порядка ($\text{г}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$), Q_e — количество адсорбированного вещества ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$) в состоянии равновесия.

Время достижения адсорбционного равновесия t_e рассчитывали из уравнения (2) как время, необходимое для достижения $0.99Q_e$ (так как Q_e достигается при $t = \infty$). Начальную скорость адсорбции рассчитывали по уравнению [15]

$$h_0 = k_2 Q_e^2. \quad (3)$$

Изотермы равновесной адсорбции аппроксимировали уравнениями монослойной адсорбции Ленгмюра и многослойной адсорбции Брунуэра–Эммета–Теллера [16]:

$$Q_e = Q_m \frac{K_L c_e}{(1 + K_L c_e)}, \quad (4)$$

$$Q_e = Q_m \frac{K_L c_e}{(1 - K_S c_e)(1 - K_S c_e + K_L c_e)}, \quad (5)$$

где Q_m — адсорбционная емкость монослоя ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$); K_L — константа адсорбционно-десорбционного равновесия для монослоя, или константа Ленгмюра ($\text{л}\cdot\text{мг}^{-1}$); K_S — константа адсорбционно-десорбционного равновесия для последующих слоев ($\text{л}\cdot\text{мг}^{-1}$).

Хроматографическое концентрирование ванадилпорфиринов проводили в стеклянной бюретке диаметром 10 мм. Бюретку заполняли суспензией из 10 г силикагеля в бензоле, вносили в верхний слой неподвижной фазы 20 мг ДМФА-экстракта асфальтенов, растворенного в 1 мл хлороформа, и приступали к элюированию хлороформом со скоростью потока элюента ~ 1 мл·мин⁻¹. Когда из бюретки начал выходить окрашенный элюент, приступали к сбору фракций. Всего были получены 32 фракции объемом 3 мл каждая.

При адсорбционно-экстрографическом концентрировании в 100 мл бензола растворяли 20 мг ДМФА-экстракта асфальтенов, вносили 10 г силикагеля и оставляли полученную смесь уравниваться в темном месте в течение 24 ч при периодическом взбалтывании. Силикагель с адсорбированными компонентами ДМФА-экстракта асфальтенов количественно переносили в бюретку диаметром 10 мм, сливали верхний слой бензольного раствора и приступали к элюированию хлороформом при скорости потока ~ 1 мл·мин⁻¹. Были получены 32 фракции объемом 3 мл каждая.

Содержание ванадилпорфиринов в исходном ДМФА-экстракте асфальтенов определяли спектрофотометрически с расчетом по уравнению

$$c \text{ (мас\%)} = \frac{A_{\text{ВП}} M_n V}{\epsilon l m}, \quad (6)$$

где $A_{\text{ВП}}$ — светопоглощение ванадилпорфиринов, рассчитанное как разница между интенсивностью поглощения в точке максимума полосы Сорэ ($\lambda_{\text{max}} = 409$ нм) и интенсивностью поглощения фона

на этой же длине волны (интенсивность поглощения фона рассчитывали из уравнения аппроксимационной кривой, построенной как описано выше); M_n — среднечисленная молекулярная масса ванадилпорфиринов ($M_n = 578$ г·моль⁻¹); V — объем раствора (л); ϵ — молярный коэффициент экстинкции ванадилпорфиринов в бензоле на длине волны 409 нм ($\epsilon = 1.5 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹); l — толщина кюветы (см); m — масса навески ДМФА-экстракта асфальтенов (г).

Величина M_n была рассчитана из масс-спектра высокочистых ванадилпорфиринов [11], извлеченных ранее из того же самого образца нефти. Молярный коэффициент экстинкции ϵ определяли по светопоглощению высокочистых ванадилпорфиринов, полученных в работе [11], в серии растворов с известной концентрацией. Содержание ванадилпорфиринов в ДМФА-экстракте асфальтенов, рассчитанное по формуле (6), составило 9.4%.

Обсуждение результатов

При наблюдении за изменением спектра электронного поглощения ДМФА-экстракта асфальтенов в процессе адсорбции экстракта силикагелем было обнаружено, что при низкой начальной концентрации ДМФА-экстракта (рис. 1, а) площадь полосы Сорэ ($\lambda_{\text{max}} = 409$ нм), соответствующей поглощению ванадилпорфиринов, убывает намного сильнее площади остальной части спектра, относящейся к поглощению асфальтеновых компонентов ДМФА-экстракта (в 15.2 и 3.6 раза соответственно). В то же время при высокой начальной концентрации ДМФА-экстракта (рис. 1, б) происходит практически про-

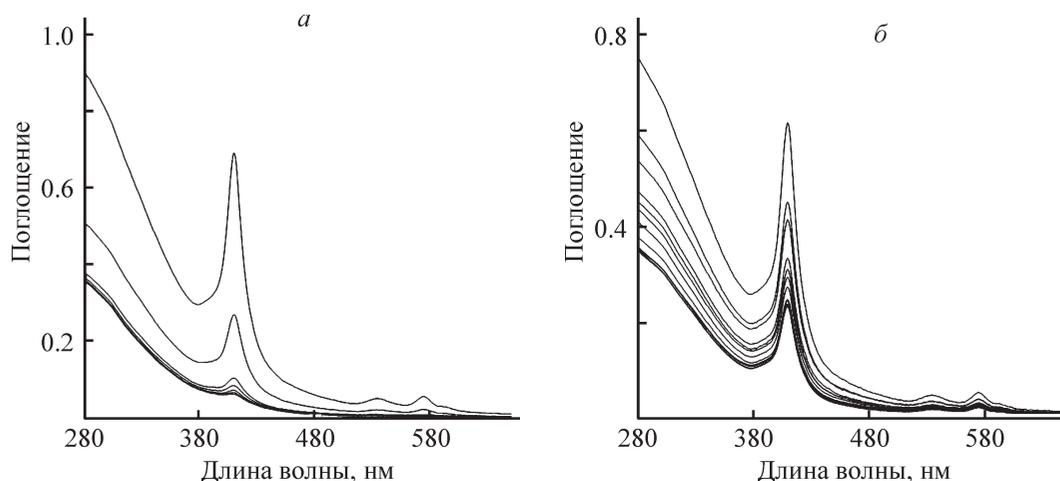


Рис. 1. Уменьшение площади спектров электронного поглощения N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов по мере его адсорбции силикагелем.

Верхняя линия соответствует исходному спектру, нижняя — спектру при достижении адсорбционного равновесия. Растворитель — бензол, исходные концентрации N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов: 0.04 (а) и 2 мг·мл⁻¹ (б).

порциональная убыль поглощения ванадилпорфиринов и асфальтенов (в 2.6 и 2.4 раза соответственно). Непропорциональная убыль поглощения означает, что при низкой концентрации ванадилпорфирины лучше связываются адсорбентом по сравнению с асфальтеновыми компонентами. Данное явление заслуживает более детального изучения, поскольку может быть использовано для повышения эффективности отделения ванадилпорфиринов от асфальтеновых компонентов ДМФА-экстракта асфальтенов силикагельным адсорбентом. Для этого необходимо исследовать кинетику адсорбции, так как она может существенно различаться для ванадилпорфиринов и более крупных молекул и агрегатов асфальтенов, а также изучить равновесную адсорбцию в широком диапазоне концентраций ДМФА-экстракта асфальтенов, чтобы установить концентрационную зависимость коэффициента распределения ванадилпорфиринов и асфальтенов между адсорбентом и раствором.

На основе спектральных данных (рис. 1) были построены кинетические кривые адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов в координатах Q_t-t , где Q_t — количество адсорбированного вещества на еди-

ницу массы адсорбента ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$) в момент времени t (мин). Полученные кинетические кривые (рис. 2) имеют стандартную форму с выходом на плато, свидетельствующим о достижении адсорбционного равновесия. Для аппроксимации кинетических кривых методом нелинейной регрессии были опробованы четыре наиболее употребительные в литературе модели кинетики адсорбции: уравнения псевдопервого порядка, псевдвторого порядка, Еловича [15] и диффузионная модель Вебера–Морриса [17]. Минимальные значения коэффициентов детерминации (R^2 0.446–0.863) были получены для модели Вебера–Морриса. Это говорит о том, что внутренняя диффузия не является лимитирующей стадией адсорбции асфальтеновых и ванадилпорфириновых компонентов на изученном крупнопористом силикагеле. Максимальный коэффициент детерминации R^2 для обоих адсорбатов и обеих исходных концентраций ДМФА-экстракта асфальтенов ($c_0 = 0.04$ и 2.0 $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$) был получен при аппроксимации уравнением псевдвторого порядка (2), которое и было выбрано для расчета параметров кинетики адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов (табл. 1).

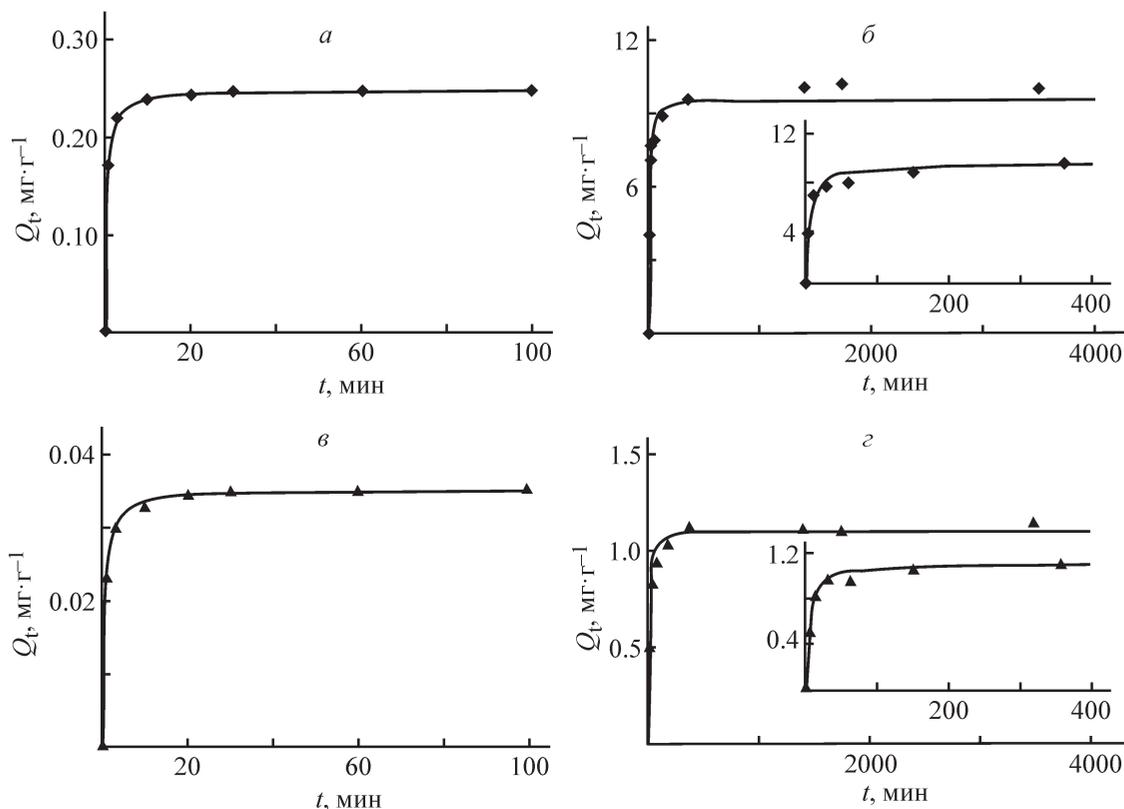


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции асфальтенов (а, б) и ванадилпорфиринов (в, з) силикагелем при начальной концентрации N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов, равной 0.04 (а, в) и 2.0 $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ (б, з).

Сплошные линии — аппроксимационные кривые, рассчитанные с помощью уравнения кинетики адсорбции псевдвторого порядка (2).

Таблица 1

Зависимость параметров кинетики адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов от начальной концентрации N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов

Вещество	Количество адсорбированного вещества в состоянии равновесия Q_e , мг·г ⁻¹		Константа скорости адсорбции псевдвторого порядка k_2 , г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹		Начальная скорость адсорбции h_0 , мг·г ⁻¹ ·мин ⁻¹		Время достижения адсорбционного равновесия t_e , ч		R^2	
	начальная концентрация N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов c_0 , мг·мл ⁻¹									
	0.04	2.0	0.04	2.0	0.04	2.0	0.04	2.0	0.04	2.0
Асфальтены	0.25	9.58	9.29	0.023	0.57	2.15	0.71	7.3	1.000	0.972
Ванадилпорфирины	0.035	1.10	55.0	0.25	0.067	0.31	0.86	5.9	0.999	0.996

Количество адсорбированных асфальтенов и ванадилпорфиринов в состоянии адсорбционного равновесия (Q_e , табл. 1) увеличивается с ростом исходной концентрации c_0 ДМФА-экстракта асфальтенов. Константа скорости адсорбции k_2 асфальтенов и ванадилпорфиринов, напротив, уменьшается с ростом c_0 ДМФА-экстракта асфальтенов, что является типичным для адсорбционных процессов и объясняется тем, что реальный адсорбционный процесс не ограничивается одним лишь взаимодействием адсорбат–адсорбент. В случае изученных нами объектов одним из основных факторов, влияющих на кинетику адсорбции, может выступать процесс агрегации молекул асфальтенов друг с другом [18] и с ванадилпорфиринами [5]. Несмотря на то что константы скорости адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов демонстрируют обратную зависимость от c_0 ДМФА-экстракта асфальтенов, начальные скорости адсорбции h_0 выше для более концентрированного раствора (табл. 1). Также следует отметить тот факт, что начальная скорость адсорбции ванадилпорфиринов почти на порядок ниже, чем у асфальтенов, но время достижения адсорбционного равновесия t_e почти такое же. Это также может свидетельствовать

в пользу агрегации ванадилпорфиринов с асфальтевыми компонентами при адсорбции, что приводит к выравниванию времени их уравнивания с адсорбентом.

Изотермы равновесной адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов, полученные при начальных концентрациях ДМФА-экстракта асфальтенов, варьирующихся в интервале 0.04–2.0 мг·мл⁻¹, имеют выпуклый участок относительно оси x (рис. 3), что позволяет отнести их к изотермам как I, так и II типа по классификации ИЮПАК. В связи с этим для их аппроксимации были применены уравнения монослойной адсорбции Ленгмюра (4) и многослойной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (5) (табл. 2). Следует отметить, что в литературе для описания изотерм адсорбции асфальтенов чаще всего применяются уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха [19]. Однако уравнение Фрейндлиха является эмпирическим, и его параметры не имеют физического смысла [20], что делает нецелесообразным его применение для выяснения механизма адсорбции. Анализ литературы показал, что уравнение Брунауэра–Эммета–Теллера ранее не использовалось для аппроксимации изотерм адсорбции асфальтенов. Однако в литературе неодно-

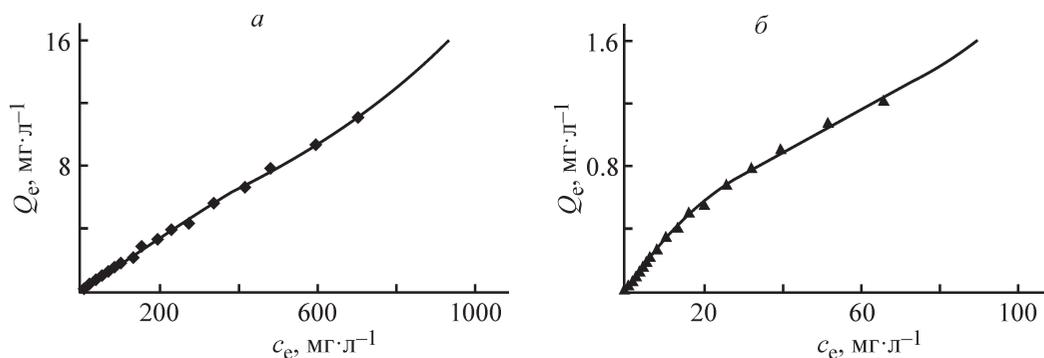


Рис. 3. Изотермы равновесной адсорбции асфальтенов (а) и ванадилпорфиринов (б) на силикагеле из раствора в бензоле.

Сплошные линии — аппроксимационные кривые, рассчитанные по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера (5).

Таблица 2

Аппроксимационные параметры изотерм адсорбции, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра (4) и Брунауэра–Эммета–Теллера (5)

Вещество	Адсорбционная емкость монослоя Q_m , мг·г ⁻¹		Константа адсорбции Ленгмюра для монослоя K_L , л·мг ⁻¹		Константа адсорбции для последующих слоев K_S , л·мг ⁻¹		R^2	
	модель адсорбции							
	Брунауэра–Эммета–Теллера	Ленгмюра	Брунауэра–Эммета–Теллера	Ленгмюра	Брунауэра–Эммета–Теллера	Брунауэра–Эммета–Теллера	Ленгмюра	Ленгмюра
Асфальтены	9.4	72.6	0.0022	0.00025	0.00056	0.998	0.997	
Ванадилпорфирины	1.05	2.24	0.045	0.017	0.0047	0.994	0.991	

кратно озвучивалось мнение, что адсорбция асфальтенов сопровождается ростом размера их агрегатов и формированием полимолекулярных слоев на поверхности адсорбента [19]. Такой механизм адсорбции по физическому смыслу близок к модели многослойной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера, что и послужило для нас основанием проверить применимость данной модели для описания изотерм адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов.

Несмотря на сопоставимо высокие коэффициенты детерминации R^2 для обоих уравнений (табл. 2), модель Брунауэра–Эммета–Теллера точнее коррелирует с реальным механизмом адсорбции. Это следует из соотношения емкостей монослоя для двух изученных адсорбатов, которое для модели Брунауэра–Эммета–Теллера оказалось близко к их реальному массовому соотношению в исходном растворе (~10:1). При аппроксимации изотерм адсорбции уравнением Ленгмюра параметры Q_m для асфальтенов и ванадилпорфиринов соотносятся как ~32:1 (табл. 2). Такое аномально большое различие говорит о том, что хорошая сходимость «ленгмюровской» теоретической кривой с экспериментальной изотермой является формальной. При этом следует иметь в виду, что для ванадилпорфиринов получены кажущиеся константы K_L и K_S , а также емкость монослоя Q_m , поскольку большая часть свободных центров адсорбции оккупирована асфальтенами, присутствующими в ДМФА-экстракте в десятикратном избытке по отношению к ванадилпорфиринам. Для изолированных ванадилпорфиринов значения данных параметров могут оказаться другими, так как на их адсорбцию не будут оказывать влияние асфальтеновые компоненты, присутствующие в десятикратном избытке.

На основе данных о равновесной адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов (рис. 3) была построена диаграмма зависимости доли (ω) связанного

силикагелем адсорбата (ванадилпорфиринов и асфальтенов) от массового соотношения силикагель: ДМФА-экстракт асфальтенов (рис. 4). Из представленной диаграммы видно, что параметр ω снижается для обоих адсорбатов с уменьшением соотношения силикагель: ДМФА-экстракт, при этом ванадилпорфирины демонстрируют более высокое сродство к адсорбенту по сравнению с асфальтенами. Разница (Δ) в значениях ω для ванадилпорфиринов и асфальтенов зависит от соотношения силикагель: ДМФА-экстракт асфальтенов и непрерывно уменьшается по мере роста концентрации ДМФА-экстракта в растворе (от 0.20 для соотношения 2500:1 до 0.04 для соотношения 50:1).

Диаграмма, представленная на рис. 4, была применена для подбора оптимальных условий адсорбционного концентрирования ванадилпорфиринов. Очевидно, что для повышения производительности их концентрирования необходимо использовать бо-

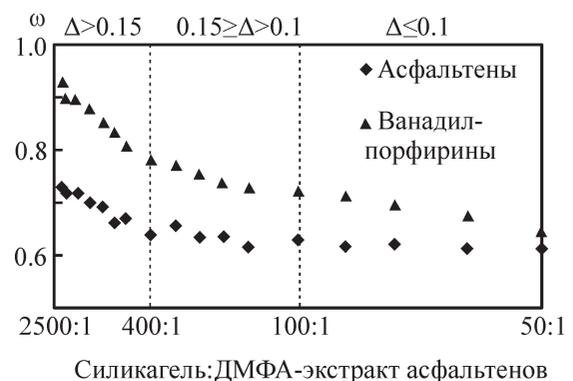


Рис. 4. Диаграмма зависимости массовой доли адсорбата, связанного силикагелем, от массового соотношения силикагель: N,N-диметилформамидный экстракт асфальтенов.

Параметр Δ рассчитывался как разница между ω ванадилпорфиринов и ω асфальтенов.

лее концентрированные растворы ДМФА-экстракта асфальтенов. Однако это, как следует из диаграммы рис. 4, приводит к снижению эффективности отделения ванадилпорфиринов от асфальтенов. В то же время проведение процесса при очень низких концентрациях нерационально, так как это ведет к перерасходу адсорбента и растворителя. Чтобы подобрать оптимальный баланс эффективности и производительности, диаграмма была поделена на три части в зависимости от значения параметра Δ : до 0.1, от 0.1 до 0.15 и свыше 0.15 (рис. 4). Выяснилось, что критерию $\Delta > 0.15$ соответствуют образцы с соотношением силикагель:ДМФА-экстракт асфальтенов 400:1 и выше. Такое соотношение представляется вполне удобным для работы, поскольку в наших предыдущих публикациях соотношение 400:1 было признано оптимальным при традиционном хроматографическом концентрировании нефтяных ванадилпорфиринов крупнопористым силикагелем [12, 13].

Завершающим этапом настоящей работы было сравнение двух методов концентрирования ванадилпорфиринов: традиционного хроматографического с применением хлороформа в качестве элюента и двустадийного адсорбционно-экстрографического, первой стадией которого является адсорбция ДМФА-экстракта асфальтенов из раствора в бензоле, а второй — экстрография адсорбированных компонентов хлороформом (колоночная хроматография и экстрография различаются тем, что в первом методе разделяемая смесь дозируется в верхний слой неподвижной фазы, а во втором — предварительно смешивается со всем ее объемом). Применение хлороформа в качестве элюента обусловлено тем, что он

имеет более высокую элюирующую силу по сравнению с бензолом, которая делает его наряду с дихлорметаном наиболее оптимальной подвижной фазой для хроматографического отделения ванадилпорфиринов от асфальтенов на силикагеле [2]. В обоих экспериментах брали одни и те же навески силикагеля (10 г) и ДМФА-экстракта асфальтенов (20 мг, соотношение силикагель:ДМФА-экстракт 500:1). В результате элюирования в обоих экспериментах были получены по 32 фракции объемом 3 мл каждая. Полученные фракции были проанализированы на УФ-спектрометре с целью выявления особенностей распределения ванадилпорфиринов по фракциям и анализа степени обогащенности фракций ванадилпорфиринами по сравнению с исходным ДМФА-экстрактом асфальтенов (рис. 5).

При адсорбционно-экстрографическом концентрировании ванадилпорфирины относительно равномерно распределяются по фракциям вплоть до фракции № 28, после чего происходит резкий скачок их выхода (рис. 5, а). При хроматографическом концентрировании наблюдается бимодальный характер распределения ванадилпорфиринов по фракциям: 56% ванадилпорфиринов выходят первым фронтом в составе фракций № 10–25, тогда как оставшиеся 44% — вторым фронтом в составе фракций № 26–32 (рис. 5, а). Все полученные ванадилпорфиринсодержащие фракции содержат в своем составе неотделившиеся асфальтеновые компоненты, поэтому важным показателем эффективности концентрирования ванадилпорфиринов является их относительное содержание во фракции (чистота). В качестве критерия чистоты выбрали параметр $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$. Для

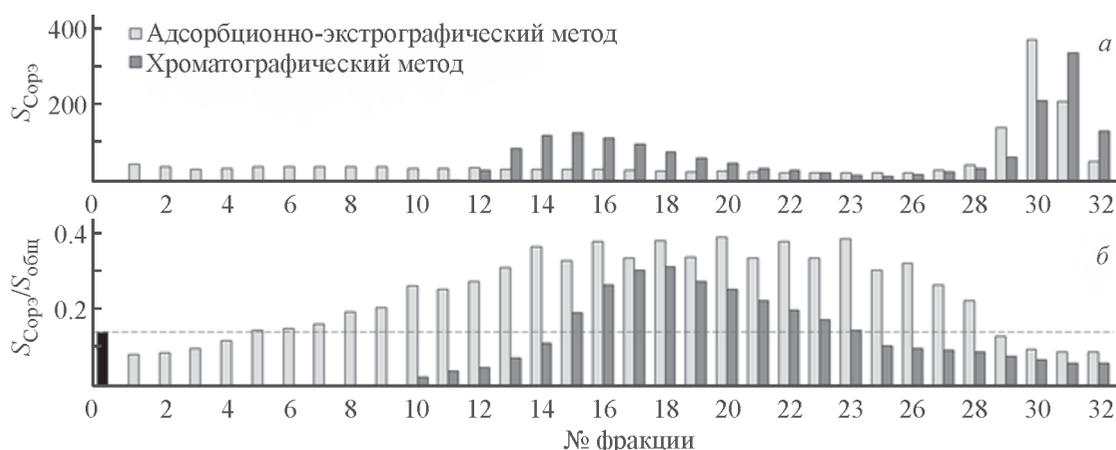


Рис. 5. Количественное распределение ванадилпорфиринов по фракциям (а) и обогащенность фракций ванадилпорфиринами (б), выраженные через площадь полосы Сорэ ванадилпорфиринов ($S_{\text{Сорэ}}$) и ее отношение к общей площади спектра ($S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$) соответственно.

Фракция № 0 на рис. 5, б — исходный ДМФА-экстракт асфальтенов.

исходного ДМФА-экстракта асфальтенов отношение $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$ равно 0.14. При адсорбционно-экстрографическом концентрировании более высокую чистоту, чем у ДМФА-экстракта асфальтенов, имеют фракции № 5–28, а при хроматографическом — фракции № 15–24 (рис. 5, б). Спектральный выход ванадилпорфиринов, оказавшихся в составе более чистых фракций по сравнению с исходным объектом, составил 45 и 37% соответственно. Фракциями с максимально очищенными ванадилпорфиринами являются № 20 ($S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}} = 0.39$) и 18 ($S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}} = 0.31$) соответственно (рис. 6).

Таким образом, адсорбционно-экстрографический метод концентрирования ванадилпорфиринов обладает преимуществом перед традиционным хроматографическим, что выражается как в более высокой спектральной чистоте самой обогащенной фракции (рис. 6), так и в более высоком выходе ванадилпорфиринов. При этом имеется возможность дополнительно улучшить данные показатели путем увеличения соотношения адсорбент:ДМФА-экстракт асфальтенов, что увеличит параметр Δ (рис. 4) и соответственно эффективность адсорбционного отделения ванадилпорфиринов от асфальтеновых компонентов. Полная схема предложенного в настоящей работе подхода к получению высокообогащенного ванадилпорфиринового концентрата из тяжелой нефти с высоким содержанием ванадия приведена на рис. 7.

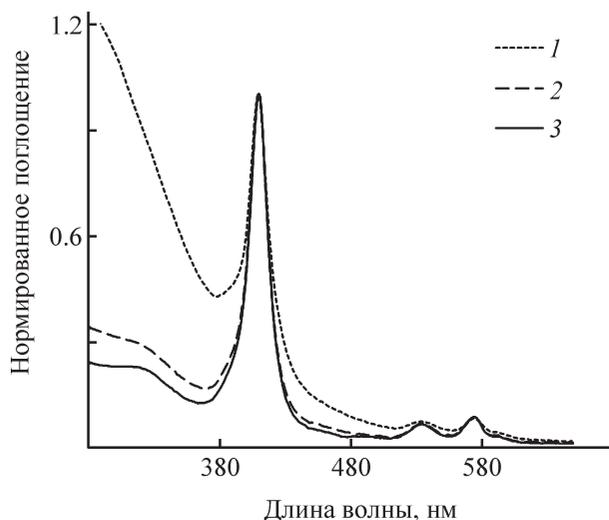


Рис. 6. Спектры электронного поглощения исходного N,N -диметилформамидного экстракта асфальтенов (1) и фракций № 18 и 20, полученных хроматографическим (2) и адсорбционно-экстрографическим (3) методами соответственно.

Растворитель — хлороформ.



Рис. 7. Схема концентрирования нефтяных ванадилпорфиринов с применением адсорбционно-экстрографического метода.

Выводы

Ванадилпорфирины, входящие в состав ДМФА-экстракта асфальтенов, демонстрируют более высокое сорбционное сродство к использованному в исследовании крупнопористому силикагелю по сравнению с асфальтеновыми компонентами экстракта. Это следует из более интенсивной убыли площади полосы Сорэ на спектре электронного поглощения адсорбирующегося ДМФА-экстракта асфальтенов по сравнению с убылью площади остальной части спектра. Изучение кинетики адсорбции показало, что различие в адсорбционном поведении ванадилпорфиринов и асфальтенов не связано с различной скоростью адсорбции данных компонентов, так как они демонстрируют сопоставимое время достижения адсорбционного равновесия с силикагелем. Результаты исследования равновесной адсорбции ДМФА-экстракта асфальтенов свидетельствуют о

том, что различие в величине адсорбционного сродства ванадилпорфиринов и асфальтенов к силикагелю растёт по мере уменьшения концентрации экстракта. Это явление было использовано для разработки адсорбционно-экстрографического подхода к концентрированию ванадилпорфиринов, состоящего из предварительного адсорбирования ДМФА-экстракта асфальтенов в условиях повышенной селективности адсорбента к ванадилпорфиринам, и последующего элюирования адсорбированных компонентов. Благодаря более низкому содержанию асфальтеновых компонентов в твердой фазе адсорбционно-экстрографический метод позволяет добиться более эффективной очистки ванадилпорфиринов и извлечь на ~20% больше продукта по сравнению с традиционным хроматографическим концентрированием.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00089).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Н. А. Миронов — изучение закономерностей адсорбции ДМФА-экстракта асфальтенов, построение изотерм адсорбции и кинетических кривых, основной вклад в написание рукописи; Э. Г. Тазеева — УФ-спектроскопический анализ растворов ДМФА-экстракта асфальтенов, математическая обработка результатов измерений; Д. М. Милордов — хроматографическое концентрирование ванадилпорфиринов, сбор литературных данных; Г. Р. Абилова — получение ДМФА-экстракта асфальтенов, оформление иллюстраций; Д. И. Тазеев — адсорбционно-экстрографическое концентрирование ванадилпорфиринов; С. Г. Якубова — разработка методики экспериментов, сбор литературных данных, оформление литературного обзора; М. Р. Якубов — разработка концепции исследования, интерпретация экспериментальных результатов, рецензирование и написание рукописи.

Информация об авторах

Миронов Николай Александрович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1519-6600>
Тазеева Эльвира Габидуллиновна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6419-708X>

Милордов Дмитрий Валерьевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2665-526X>
Абилова Гузалия Рашидовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4837-2607>
Тазеев Дамир Ильдарович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7074-6508>
Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>
Якубов Махмут Ренатович, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0504-5569>

Список литературы

- [1] Zhao X., Xu C., Shi Q. Structure and modeling of complex petroleum mixtures. Structure and bonding / Eds C. Xu, Q. Shi. Cham, Switzerland: Springer Int. Publ., 2015. V. 168. P. 39–70.
https://doi.org/10.1007/430_2015_189
- [2] Mironov N. A., Milordov D. V., Abilova G. R., Yakubova S. G., Yakubov M. R. Methods for studying petroleum porphyrins (review) // Petrol. Chem. 2019. V. 59. N 10. P. 1077–1091.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119100074>
- [3] Woltering M., Tulipani S., Boreham C. J., Walshe J., Schwark L., Grice K. Simultaneous quantitative analysis of Ni, VO, Cu, Zn and Mn geoporphyrins by liquid chromatography-high resolution multistage mass spectrometry: Method development and validation // Chem. Geol. 2016. V. 441. P. 81–91.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.005>
- [4] Zheng F., Hsu C. S., Zhang Y., Sun Y., Wu Y., Lu H., Sun X., Shi Q. Simultaneous detection of vanadyl, nickel, iron, and gallium porphyrins in marine shales from the Eagle Ford formation, South Texas // Energy Fuels. 2018. V. 32. N 10. P. 10382–10390.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01728>
- [5] Rytting B. M. K., Harper M. R., Edmond K. V., Zhang Y., Kilpatrick P. K. High-purity vanadyl petroporphyrins: Their aggregation and effect on the aggregation of asphaltenes // Energy Fuels. 2020. V. 34. N 1. P. 164–178.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03237>
- [6] Barona-Castaño J. C., Carmona-Vargas C. C., Brocksom T. J., de Oliveira K. T. Porphyrins as catalysts in scalable organic reactions // Molecules. 2016. V. 21. P. 310. <https://doi.org/10.3390/molecules21030310>
- [7] Huang H., Song W., Rieffel J., Lovell J. F. Emerging applications of porphyrins in photomedicine // Front. Phys. 2015. V. 3. Article 23.
<https://doi.org/10.3389/fphy.2015.00023>
- [8] Li L. L., Diao E. W. G. Porphyrin-sensitized solar cells // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 291–304.
<http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35257E>
- [9] Zhang Y., Schulz F., Rytting B. M. K., Walters C. C., Kaiser K., Metz J. N., Harper M. R., Merchant S. S., Mennito A. S., Qian K., Kushnerick J. D.,

- Kilpatrick P. K., Gross L.* Elucidating the geometric substitution of petroporphyrins by spectroscopic analysis and atomic force microscopy molecular imaging // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. N 7. P. 6088–6097. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00816>
- [10] *Rytting B. M., Singh I. D., Kilpatrick P. K., Harper M. R., Mennito A. S., Zhang Y.* Ultrahigh-purity vanadyl petroporphyrins // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. N 5. P. 5711–5724. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03358>
- [11] *Миронов Н. А., Милордов Д. В., Тазеева Э. Г., Абилова Г. Р., Тазеев Д. И., Морозов В. И., Якубова С. Г., Якубов М. Р.* Влияние состава сульфокатионита на эффективность хроматографической очистки нефтяных ванадилпорфиринов // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 6. С. 881–890. <https://doi.org/10.31857/S0044461820060146>
[*Mironov N. A., Milordov D. V., Tazeeva E. G., Abilova G. R., Tazeev D. I., Morozov V. I., Yakubova S. G., Yakubov M. R.* Influence of the composition of the sulfuric acid cation exchanger on the efficiency of chromatographic purification of petroleum vanadyl porphyrins // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 6. P. 888–896. <https://doi.org/10.1134/S1070427220060166>].
- [12] *Mironov N. A., Abilova G. R., Borisova Y. Y., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Yakubova S. G., Yakubov M. R.* Comparative study of resins and asphaltenes of heavy oils as sources for obtaining pure vanadyl porphyrins by the sulfocationite-based chromatographic method // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 12435–12446. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03411>
- [13] *Mironov N. A., Abilova G. R., Sinyashin K. O., Gryaznov P. I., Borisova Y. Y., Milordov D. V., Tazeeva E. G., Yakubova S. G., Borisov D. N., Yakubov M. R.* Chromatographic isolation of petroleum vanadyl porphyrins using sulfocationites as sorbents // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 161–168. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02816>
- [14] *Yakubov M. R., Milordov D. V., Yakubova S. G., Borisov D. N., Gryaznov P. I., Mironov N. A., Abilova G. R., Borisova Y. Y., Tazeeva E. G.* Features of the composition of vanadyl porphyrins in the crude extract of asphaltenes of heavy oil with high vanadium content // *Petrol. Sci. Technol.* 2016. V. 34. P. 177–183. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1122627>
- [15] *Ho Y. S.* Review of second-order models for adsorption systems // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 136. N 3. P. 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- [16] *Ebadi A., Soltan Mohammadzadeh J. S., Khudiev A.* What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? // *Adsorption*. 2009. V. 15. N 1. P. 65–73. <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>
- [17] *Weber W. J., Morris J. C.* Kinetics of adsorption on carbon from solution // *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 1963. V. 89. P. 31–39. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
- [18] *Goual L., Sedghi M., Mostowfi F., McFarlane R., Pomerantz A. E., Saraji S., Mullins O. C.* Cluster of asphaltene nanoaggregates by DC conductivity and centrifugation // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. N 8. P. 5002–5013. <https://doi.org/10.1021/ef5010682>
- [19] *Adams J. J.* Asphaltene adsorption, a literature review // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. N 5. P. 2831–2856. <https://doi.org/10.1021/ef500282p>
- [20] *Liu Y.* Is the free energy change of adsorption correctly calculated? // *JCED*. 2009. V. 54. N 7. P. 1981–1985. <https://doi.org/10.1021/jc800661q>