

*На правах рукописи*

**КУЩЕНКО Алексей Николаевич**



**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ  
СВОЙСТВ И ГИДРОФОБНОСТИ МЕТАЛЛОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ  
АММОНИЕВЫЕ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

*Специальность 02.00.04 – Физическая химия*

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Санкт-Петербург – 2020**

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

*Сырков Андрей Гордианович*

**Официальные оппоненты:**

*Тотов Евгений Анатольевич*

доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет», кафедра физики, профессор;

*Пак Вячеслав Николаевич*

доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена», ведущий научный сотрудник НИИ Физики.

**Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж.**

Защита диссертации состоится 27 октября 2020 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ГУ 2020.2 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru).

Автореферат разослан 27 августа 2020 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
диссертационного совета



ПОНОМАРЕВА  
Мария Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Важнейшей задачей физической химии остается изучение изменения свойств различных веществ при экстремальных внешних воздействиях (давления, температуры и т.д.). Одной из значимых проблем при этом является установление механизма стабилизации сорбционных и иных свойств дисперсных (наноструктурированных) металлов. Востребованность подобных исследований, в свою очередь, обусловлена незаменимостью названных веществ во многих случаях в качестве компонентов различных гетерогенных систем и композитных материалов (полимеров, покрытий, компаундов, смазок), используемых в промышленном масштабе. Перспективными компонентами перечисленных систем показали себя адсорбционно-модифицированные порошки меди, никеля, железа и алюминия, полученные наплавлением на металле электронодонорных молекул ПАВ и путем твердотельного гидридного синтеза (ТГС). Для понимания механизма формирования гидрофобных свойств в процессе модифицирования металла, роли этих свойств и восстановления металла для повышения его устойчивости при воздействии агрессивных сред представляются актуальными исследования сорбции паров воды в экстремальных условиях (по длительности, относительному давлению – при  $p_{H_2O}/p_0 \rightarrow 1$ ). Кроме того, вполне обоснованный теоретический и прикладной интерес имеет реализованное в данной работе термодинамическое моделирование в широком температурном интервале стадии восстановления до металла в объеме твердой фазы при осуществлении ТГС адсорбционно-модифицированных металлов.

Диссертационное исследование выполнено по госконтракту №14.577.21.0127 по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», а также в рамках научных исследований по договору №18017у с компанией GMC (Москва).

**Степень разработанности.** В 2006–2016 г.г. целым рядом авторов подтверждено, что ТГС – восстановление при нагревании твердых соединений металлов (Ni, Fe, Cu) в открытой проточной системе летучими элементводородными соединениями в температурной области термостабильности последних – является перспективным методом регулирования реакционной способности и гидрофильно-липофильных свойств получаемых металлов. В плане формирования наиболее химически устойчивых металлических материалов, несомненный интерес представляет процесс последовательного восстановления в условиях ТГС исходных оксидов или твердых хлоридов металлов газообразными кремнийгидридными реагентами, включая органические производные, и метаном. Для наноструктурного регулирования адсорбционно-химических свойств

дисперсных и компактных металлов в более мягких условиях (при комнатной температуре), чем при ТГС, привлекательным является разработанный в СПбГУ метод наслаивания на металле разноразмерных молекул аммониевых и кремнийорганических (со связью Si–H в структуре) соединений.

Однако, недостаточно исследованы сорбционные свойства и гидрофобность образцов на основе стабилизированной дисперсной меди после нанесения модифицирующих слоев различных четвертичных соединений аммония (ЧСА) и органогидридсилоксана. Аналогичная ситуация характерна для свойств образцов на основе никеля, полученных методом ТГС. Сравнение гидрофобных свойств образцов, содержащих одинаковый металл, которые сформированы разными методами (ТГС и наслаивание) не проводили. Кроме того, на момент начала исследования (2016 г.) не предпринималось попыток применить современные методики термодинамического моделирования, учитывающие неравновесные условия проведения ТГС, для детального выяснения механизма (движущих сил процесса) восстановления металла в объеме твердого хлорида.

**Цель исследования** – установить и описать закономерности формирования сорбционных свойств, гидрофобного эффекта поверхности и фазового состава металлов, полученных различными методами (ТГС и наслаивание разноразмерных молекул ПАВ), основанными на хемосорбции кремнийгидридных и аммониевых соединений.

**Основные задачи исследования:**

1. Синтезировать образцы на основе стабилизированной дисперсной меди (Cu-порошка ПМС-1), содержащие в поверхностном слое аммониевые и кремнийорганические соединения, в том числе последовательно нанесенные слой ЧСА с углеводородным  $C_1$ – $C_2$ -радикалом у атома азота и слой этилгидридсилоксана (ЭГС), или подслоя ЧСА с  $C_{17}$ -радикалом и внешний слой ЭГС.

2. Измерить величины сорбции паров воды ( $a$ ) на полученных образцах при относительном давлении 0,45–0,98 и при длительном (не менее 200 часов) взаимодействии образцов с насыщенными парами воды; предложить математическое описание и интерпретацию временной зависимости сорбционных характеристик ( $a$  и  $1/a$ ) в экстремальных условиях по давлению паров и продолжительности воздействия сорбата.

3. Провести сравнительное сопоставление величин сорбции воды ( $\text{моль}/\text{м}^2$ ) и гидрофобных свойств образцов на основе меди и аналогично модифицированных образцов на основе алюминия и никеля, а также образцов, полученных методом ТГС, на основе никеля и железа.

4. Осуществить термодинамическое моделирование восстановления дихлорида меди в атмосфере кремнийгидридного реагента и аммиака с целью уточнения механизма образования металлической фазы в условиях ТГС.

**Научная новизна.** При изучении изотерм сорбции паров воды на образцах дисперсной меди, модифицированных путем наслаивания разноразмерных молекул аммониевых соединений и органогидридсилоксана, установлено, что измеримая адсорбция воды имеет место при относительном давлении  $p/p_0$  в интервале 0,7–0,8; изотермы сорбции воды относятся к изотермам III типа, что подтверждает достаточную гидрофобность образцов. Построен ряд усиления гидрофобности образцов, в зависимости от использованной схемы хемосорбции веществ-модификаторов на поверхности меди. Временные зависимости сорбционных характеристик ( $a$ ,  $1/a$ ) при длительности взаимодействия образцов на основе меди с насыщенными парами воды ( $p/p_0=0,98\pm 0,02$ ) до 216 часов впервые описаны суперпозицией на основе функции Гаусса и линейной функции. При сопоставлении сорбционных свойств образцов, синтезированных разными методами, обнаружено, что наибольший гидрофобный эффект поверхности соответствует образцу на основе железа, полученному в условиях ТГС.

В результате термодинамического моделирования восстановления дихлорида меди в среде газообразных гидридов (в аммиаке, моносилане) установлено, что в диапазонах значений температур, отвечающих протеканию реакций ТГС металлов, образование металлической фазы и ступенчатый характер восстановления подтверждается теоретическими расчетами. В частности, ТГС металлической меди проходит через промежуточную стадию образования соединений низковалентной меди – хлорида меди (I).

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Данные, полученные при измерении сорбционных и кислотно-основных свойств дисперсных металлов (Cu, Al, Ni, Fe), модифицированных разными методами (ТГС и наслаивание), позволяют более полно изучить механизм процессов, происходящих при формировании гидрофобного слоя на реальной поверхности металла. Кроме того, они дают возможность расширить научные основы получения низкоразмерных материалов, включая высоко- и супергидрофобные, с регулируемыми свойствами, представляющих собой металл с хемосорбированными в различных комбинациях ЧСА и органогидридсилоксана или металл, поверхностно-модифицированный карбосилоксановыми (кремнийкарбидными) структурами. Результаты термодинамического моделирования процессов ТГС металлов позволяют уточнить представления о строении промежуточных соединений при

восстановлении гидридами твердых хлоридов и оксидов Cu, Ni, Fe, а также пополнить базы справочных данных, необходимых для расчета перспективных ресурсосберегающих металлургических процессов получения новых материалов с улучшенными органофильными, гидрофобными свойствами, устойчивостью к экстремальным химическим и энергетическим воздействиям.

**Методология и методы исследования.** Получение поверхностно-модифицированных металлов методом ТГС осуществляли на установке проточного типа, в которой предусмотрены системы очистки используемых газов-восстановителей ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ) и газов носителей ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ) от следов влаги и кислорода. Температуру синтеза контролировали потенциометрически ХА-термопарами и поддерживали постоянной в изотермной зоне (на сетке реактора) с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Пары кремнийгидридных восстановителей – метилдихлорсилана (МДХС) и гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ) на основе этилгидридсилоксана – подавали в токе аргона (расход не более 0,25 л/мин). Размер частиц исходной твердой фазы не превышал 0,5–0,8 мм; использовали порошки оксидов Ni (II), Cu (II), Fe (II) или дихлоридов никеля и меди, полученных обезвоживанием соответствующих кристаллогидратов, которые имели близкую поверхность (не более нескольких  $\text{m}^2/\text{г}$ ) и квалификацию "х.ч." Применяемые порошки соединений металлов перед напуском в реактор газообразных гидридных восстановителей проходили обязательную стадию сушки до постоянной массы в токе очищенного Ar (о.с.ч.) и температуре не ниже  $340^\circ\text{C}$ . Используемые аргон и  $\text{CH}_4$  проходили многостадийную очистку от примесей кислорода и влаги с заключительным этапом вымораживания примесей на цеолитовой ловушке, опущенной в низкотемпературную баню ( $-160^\circ\text{C}$ ). Образование металла в ходе ТГС доказывали рентгенографически, при восстановлении никеля – ферромагнетизмом полученных образцов и по изменению магнитного потока *in situ*, помещая реактор с образцом в катушку индуктивности микроверметра Ф050, а также методом РФЭ-спектроскопии и химическим анализом.

В качестве адсорбатов для модифицирования металла путем насаивания разноразмерных молекул на поверхности дисперсных металлов (Cu, Ni, Al) были использованы следующие вещества. Пары гидрофобизирующей жидкости ГКЖ-94 на основе этилгидридсилоксана и препараты на основе ЧСА: алкамон (А) с высокомолекулярным  $\text{C}_{17}$ -углеводородным радикалом у атома азота и триамон (Т) с  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -углеводородными радикалами, отвечающий химической формуле  $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}_4^-]$ . Процесс осуществляли при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  и давлении паров ЧСА на уровне  $0,8 \pm 0,2$  мПа. В качестве новой твердой подложки использовали порошок медный

стабилизированный марки ПМС-1 (ГОСТ 4960–2009) с поверхностью  $0,16 \text{ м}^2/\text{г}$ , преимущественным размером частиц около  $84 \text{ мкм}$  и содержанием влаги менее  $0,05\%$ . Измерение размера частиц, их распределения по размерам и расчет удельной поверхности образцов проводили на основе данных метода лазерной дифракции (прибор Malvern Mastersizer 3000). Строение и состав исходных порошков и полученных в результате адсорбционной обработки образцов определяли методами EDX-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа, электронной микроскопии. Методом РФЭ-спектроскопии измеряли энергию связи электронов химических элементов в поверхностном слое образцов с погрешностью  $\pm 0,1 \text{ эВ}$ .

Для измерения количества активных центров ( $q$ ) порошков до и после модифицирования был применен спектрофотометрический индикаторный метод (метод А.П. Нечипоренко) с использованием кислотно-основных индикаторов (значения  $pK_a = -0,3-14,2$ ). Растворы с индикаторами одинаковой концентрации  $1 \text{ г/л}$  готовили по ГОСТ 4919.1.

Определение величины адсорбции паров воды  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  и измерение изотерм адсорбции для исследуемых образцов проводили гравиметрически эксикаторным методом, варьируя давление паров воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s = 0,45-1,00$ , где  $P_s$  – давление насыщения), при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Факт адсорбции паров воды образцами дополнительно контролировали по появлению в РФЭ-спектрах и усилению интенсивности пика  $\text{O}1s$  с энергией связи  $532,5 \text{ эВ}$ , характерной для воды, адсорбированной на металле.

Для термодинамического моделирования ТГС металлов применяли программный продукт ASTICS, разработанный в СПбГТИ(ТУ) под руководством А.А. Слободова. Математическая обработка результатов и построение зависимостей были проведены с помощью программного обеспечения MathCad и Origin 6.0.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Адсорбция паров воды ( $a$ ) на образцах дисперсной меди, модифицированных путем наслаивания разноразмерных молекул аммониевых соединений и органогидридсилоксана, характеризуется изотермами сорбции III типа и отражает гидрофобизацию поверхности; при длительном взаимодействии с сорбатом ( $24-216 \text{ ч}$ ) временные зависимости вида  $a=f(t)$  и  $1/a=f(t)$  с относительной погрешностью  $5-7\%$  описываются суперпозицией на основе линейной функции и функции Гаусса.

2. Ряды возрастания гидрофобных свойств образцов на основе меди в зависимости от строения поверхностного слоя (схемы адсорбции ЧСА и органогидридсилоксана); ряды возрастания гидрофобных свойств металлических продуктов ( $M=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$ ) твердотельного гидридного синтеза (ТГС); результаты сопоставления сорбционной

активности по отношению к парам воды для поверхностно-модифицированных металлов ( $M=Ni, Fe, Cu, Al$ ), синтезированных разными методами (ТГС и наплавление), а также интерпретация полученных данных с учетом структурной организации и сродства к металлу поверхностной пленки гидрофобизирующих веществ.

3. Восстановление до металла дихлорида меди в моносилане и аммиаке в условиях твердотельного гидридного синтеза подтверждается данными термодинамического моделирования, в среде аммиака протекает ступенчато (последовательно, согласно правилу Байкова) через промежуточную стадию образования соединения низковалентной меди – хлорида меди (I), – заметного нитрирования металла не происходит, что подтверждается также на опыте структурой восстановленной меди.

**Достоверность результатов** выдвинутых научных положений, выводов, сделанных в диссертационной работе, подтверждается данными современных физических и физико-химических методов анализа, использованием стандартизированных материалов и оборудования, а также – согласованностью полученных данных при сопоставлении с литературными источниками. Корректность основных выводов и рекомендаций в диссертации независимо подтверждена при практической реализации результатов работы.

**Апробация результатов.** Результаты исследований были представлены и обсуждались на следующих научных форумах: Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» – «ФАГРАН» (Воронеж, 2018); на Международной научно-практической конференции "21 век: фундаментальная наука и технологии" (North Charleston, USA, 2017); Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» (секция «Геоинформационные системы и нанотехнологии», Санкт-Петербург, 2018); на Международном симпозиуме «Нанозифика и Наноматериалы» (Санкт-Петербург, 2013, 2016, 2017, 2018, 2019).

Методы получения стабильных при длительной эксплуатации дисперсных присадок на основе меди и железа, методики их контроля и отбора использованы при разработке коррозионностойких присадок и смазок в рамках хоздоговора № 18017у с компанией GMC для трансмиссии оборудования цеха пищевой соли, а также для повышения ресурса работы узлов деталей машин и оборудования, защиты и смазки металлоконструкций в ООО «К-Поташ Сервис» (производителя пищевой соли) [Акт о внедрении от 27.05.2020].

**Публикации по работе.** Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 9 печатных работах, в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты

диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК) и входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus, Web of Science, в 2 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus.

**Структура работы.** Диссертация состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 127 наименований, и 16 приложений. Диссертация изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 14 рисунков и 15 таблиц.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Введение** отражает актуальность темы диссертации, цель и задачи исследования и определяемую ими структуру диссертации.

**1-я глава** содержит обзор литературы, где анализируются виды поверхностных явлений на металлах, включая механизм адсорбции аммониевых соединений и паров воды. Рассмотрены методы регулирования и измерения гидрофильно-липофильных свойств металлов. **Во 2-ой главе** описаны объекты и методы исследований, которые используются в работе. **В 3-ей главе** анализируются изотермы сорбции паров воды на дисперсной меди, модифицированной путем насаивания разноразмерных молекул ЧСА и органогидридсилоксанов, а также предложено математическое описание временной зависимости величины сорбции воды ( $a$ ) на образцах при длительном взаимодействии с насыщенными парами воды. **В 4-ой главе** рассматриваются особенности сорбционных свойств и гидрофобности поверхностно-модифицированных металлических продуктов (M=Ni, Fe), полученных методов ТГС, и результаты термодинамического моделирования восстановления металла в условиях ТГС кремнийгидридами и аммиаком.

#### **Изменение сорбционных свойств поверхности дисперсной меди при нанесении молекул ЧСА и органогидридсилоксана**

Впервые синтезированы образцы на основе ПМС-1, содержащие в поверхностном слое нанесенные по различным схемам адсорбции препараты на основе ЧСА (Т и А) и этилгидридсилоксан (ЭГС) из паров ГКЖ. Получена серия образцов для сорбционных исследований, обозначенные как Cu/T, Cu/A, Cu/T/A, Cu/A/T, Cu/(A+T), Cu/A/ГКЖ, Cu/T/ГКЖ. Образцы Cu/T или Cu/A представляли собой соответственно медь с нанесенным низкомолекулярным ( $C_1-C_2$ ) препаратом Т или медь с препаратом А на поверхности, обладающим более значительным  $C_{17}$ -углеводородным радикалом у атома азота. Образец Cu/T/A содержал последовательно нанесенные слои триамина и алкамона; образец вида Cu/(A+T) был получен путем обработки смесью паров А и Т (1:1 по массе). По данным лазерной дифракции на

образцах и электронной микроскопии (рисунки 1, 2), обработка исходной меди парами Т, А, ЭГС не приводит к заметному изменению формы, размера частиц и удельной поверхности ( $0,16 \pm 0,02 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Проведенные структурные измерения подтвердили результаты предыдущих исследователей о том, что размеры частиц ПМС-1, как правило, составляют не более 80 мкм (до 90% частиц), а примерно половина частиц не превышает в поперечнике 40–45 мкм.

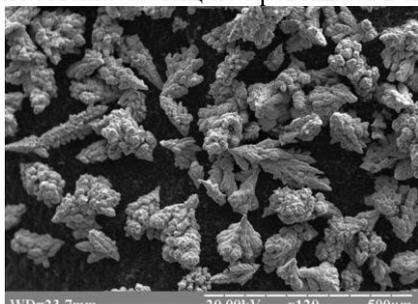


Рисунок 1 – Исходный ПМС-1 (Cu)

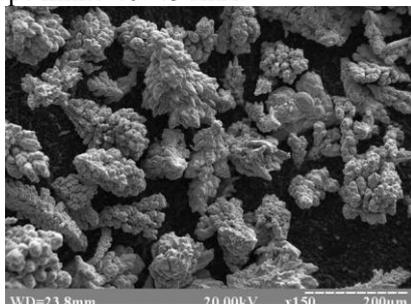


Рисунок 2 – ПМС-1 после поочередной обработки парами Т и А

Сравнительный анализ иллюстрирует (рисунок 3), что концентрация S в образцах, модифицированных нами, на основе ПМС-1, в среднем в 2 раза меньше, чем в образцах на основе дисперсной меди ПМ-1, где поверхность существенно выше ( $0,34 \pm 0,02 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и в исходном металле не содержится стабилизирующих ПАВ (ГОСТ 4960–75).

Из данных рисунка 3 следует, что при переходе от образцов Cu/A и Cu/T с однокомпонентной пленкой на металле к образцам Cu/T/A и Cu/(A+T) с бикомпонентной пленкой [S] закономерно возрастает. Учитывая, что в каждой из молекул используемых препаратов (Т и А) содержится по одному атому серы, величина [S] в ат.% отражает соответствующее увеличение количества наносимых ЧСА в мол.% при наслаивании модификаторов. Содержание S и ЧСА при нанесении Т существенно выше, чем при нанесении А: на ПМ-1 величины [S] составляют 0,43 и 0,22%; на ПМС-1 0,22 и 0,12% соответственно. Из-за меньшей посадочной площадки более низкомолекулярного препарата Т, на одном и том же металле триамина адсорбируется больше, чем алкамона (для сравнения молекулярная масса Т составляет 270, у А – не менее 500). Таким образом, с использованием метода EDX-спектроскопии подтвержден факт адсорбции ЧСА на ПМС-1 при нанесении модификаторов (Т и А) из газовой фазы по различным программам в выбранных условиях синтеза образцов (температура  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  и давление паров ЧСА на уровне 0,7–1,0 мПа).

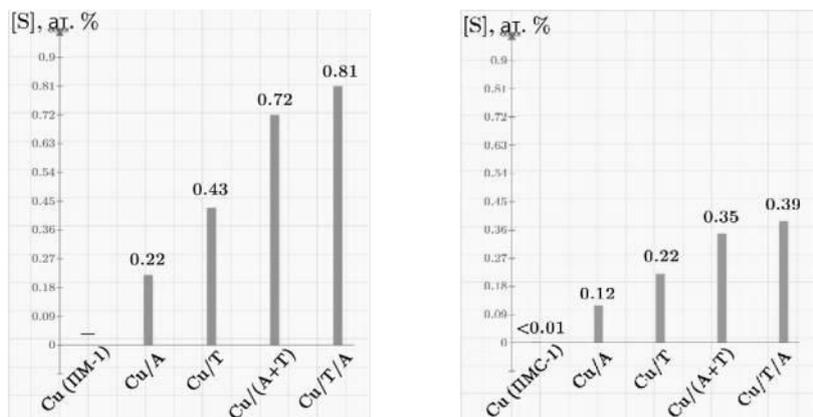


Рисунок 3 – Концентрация серы в образцах в зависимости от марки исходной меди (ПМ-1 слева и ПМС-1) и выбранной схемы адсорбции ЧСА на металле (данные EDX-спектроскопии, режим 6 кВ)

Факт адсорбции кремнийорганических соединений при синтезе образцов вида Cu/T/ГКЖ и Cu/A/ГКЖ доказывается увеличением содержания кремния в образцах по сравнению с исходным порошком ПМС-1 и наличием пика кремния, отвечающего энергии связи характеристического уровня Si2p, в РФЭ-спектрах (таблица 1). Полученные значения энергии связи Si2p – 103,3 и 103,7 эВ – несколько ниже энергии связи Si2p, известной для органосилоксанов (104,0–104,2 эВ). Этот результат свидетельствует о возможности донорно-акцепторного взаимодействия в поверхностном слое образца между нанесенным этилгидридсилоксаном и электрононасыщенными молекулами ЧСА. В пользу этого говорит факт (см. таблицу 1), что наиболее сильно энергия акцепторного уровня Si2p снижается в образце 2 с подслоем триамина, который обладает, по данным квантово-химических расчетов (Кабиров и Мусина), сильными нуклеофильными свойствами по сравнению с А-подслоем образца 3.

Таблица 1 – Данные о концентрации и состоянии химических элементов в образцах с внешним слоем этилгидридсилоксана, полученные методами EDX-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и РФЭ-спектроскопии

| Образец       | Концентрация элементов |                  | Энергия связи, эВ |       |
|---------------|------------------------|------------------|-------------------|-------|
|               | S (EDX), ат. %         | Si (РФА), мас. % | Si2p              | Cu2p  |
| 1. Cu (ПМС-1) | <0,01 (следы)          | –                | –                 | 933,6 |
| 2. Cu/T/ГКЖ   | 0,32                   | 0,27             | 103,3             | 933,3 |
| 3. Cu/A/ГКЖ   | 0,18                   | 0,16             | 103,7             | 933,5 |

Из рисунка 4 следует, что для изотерм большинства поверхностно-модифицированных образцов присущ довольно резкий

подъем величины сорбции воды ( $a_{H_2O}$ ) при значениях относительного давления паров  $P_{H_2O}/P_S > 0,7 \div 0,8$ . Этот факт свидетельствует о достаточной инертности изученных металлических порошков, включая исходный ПМС-1 (Cu), по отношению к парам  $H_2O$  при давлениях ниже указанных значений.

Образцы Cu/(A+T), Cu/A/ГКЖ заметно сорбируют влагу при  $P_{H_2O}/P_S$  большем, чем 0,75–0,82 (рисунок 4) и являются наиболее гидрофобными. Изотермы сорбции паров воды для большинства образцов соответствуют виду изотерм III типа согласно классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера. Подобные изотермы характерны для систем со слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент и, как правило, для непористых твердых тел. Таким образом, полученные изотермы сорбции и наличие измеримой адсорбции паров воды при высоких значениях  $P_{H_2O}/P_S$  (более 0,7–0,8) подтверждают существенный гидрофобный эффект поверхности синтезированных образцов на основе меди с нанесенными ЧСА и органогидридсилоксаном.

Временные зависимости величины сорбции  $H_2O$  при длительном взаимодействии (24–216 ч) образцов на основе меди с насыщенными парами воды показывают (рисунок 5), что мы имеем дело с весьма сложным процессом, который отражает, вероятно, сорбцию-десорбцию по мере насыщения поверхности адсорбированными молекулами воды [Конденсированные среды и межфазные границы. Т.21, № 1. 146 (2019)]. Описание этих зависимостей суперпозицией линейной функции и функции Гаусса («гауссианы») обеспечивает среднюю относительную погрешность аппроксимации 6,2–9,7% (таблица 2). Точность аппроксимации, как правило, повышается, когда подобным приемом описывают связанную сорбционную характеристику –  $1/a$ . При описании временной зависимости параметра  $1/a$  погрешность аппроксимации снижается до 5,6–7,3% (таблицы 2–4). Эта погрешность соизмерима по порядку величины с погрешностью измерения сорбционных характеристик (3–5%) и не превышает доверительный интервал определения величин  $1/a$  и  $a$ . Вычисление коэффициентов в уравнениях, приводимых в таблице 2, производили посредством программного пакета MathCad. Экспоненты, как известно, используют для описания кинетики сорбционных процессов. Разновидность экспоненциальной зависимости в форме «гауссианы» взята за основу и в предложенном описании (таблица 2), что позволяет учесть в описании координату экстремума сложной зависимости. Для исходного образца меди это время 96,4 ч (таблица 2), которое входит в показатель степени экспонентной части уравнения и практически совпадает со временем, при котором максимум зависимости  $a=f(t)$  наблюдается на опыте (кривая 1 на рисунке 5). То же можно сказать об образцах с нанесенными

аммониевыми соединениями Cu/(A+T) – кривая 4 – и Cu/T/A (кривая 3). Для них координата максимума  $t_0$  составляет соответственно 71,9 и 95,4 ч и входит в показатель степени экспоненты.

Таблица 2 – Математическое описание временной\*) зависимости величины сорбции воды образцами на основе меди

| Образец       | Уравнение на основе функции Гаусса   | Средняя относительная погрешность, % |
|---------------|--|--------------------------------------|
| Cu<br>(ПМС-1) | $a = 0.165 + 1.26 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0.589 \cdot \exp\left(-\frac{(0.025 \cdot (t - 96.4))^2}{1000}\right)$   | 6,22                                 |
|               | $1/a = 550 - 1.40 \cdot t - 320 \cdot \exp\left(-\frac{0.256 \cdot (t - 95.1)^2}{1000}\right)$                     | 5,62                                 |
| Cu/(A+T)      | $a = -0.418 + 4.03 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0.383 \cdot \exp\left(-\frac{(0.011 \cdot (t - 71.9))^2}{10000}\right)$ | 9,69                                 |
|               | $1/a = 718 - 2.207 \cdot t - 385 \cdot \exp\left(-\frac{(t - 71.6)^2}{10000}\right)$                               | 7,09                                 |
| Cu/T/A        | $a = 0.431 - 4.04 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0.383 \cdot \exp\left(-\frac{(0.031 \cdot (t - 95.4))^2}{1000}\right)$   | 7,33                                 |
|               | $1/a = 232 + 0.259 \cdot t - 131 \cdot \exp\left(-\frac{1.02 \cdot (t - 93.2)^2}{1000}\right)$                     | 7,29                                 |

\*) Переменная безразмерная величина  $t$  в правых частях уравнений представляет собой приведенное время, получаемое делением  $t$  в часах на 1 час

Таблица 3 – Сопоставление экспериментальных значений величины сорбции воды и расчетных значений, полученных по уравнению из таблицы 2 для образца вида Cu/T/A

| t, ч         | 24    | 48    | 72    | 96    | 168   | 192   | 216   |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| a, % (эксп.) | 0,501 | 0,360 | 0,640 | 0,780 | 0,360 | 0,350 | 0,360 |
| a, % (расч.) | 0,425 | 0,456 | 0,629 | 0,776 | 0,366 | 0,354 | 0,344 |

Таблица 4 – Сопоставление экспериментальных значений параметра  $1/a$  и его расчетных значений, полученных по уравнению из таблицы 2 для образца вида Cu/T/A

| t, ч           | 24  | 48  | 72  | 96  | 168 | 192 | 216 |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1/a, % (эксп.) | 200 | 277 | 156 | 128 | 278 | 286 | 278 |
| 1/a, % (расч.) | 237 | 228 | 167 | 127 | 275 | 281 | 288 |

Следует обратить внимание, что при аппроксимации с помощью функции Гаусса опытных данных по сорбции паров воды на дисперсном алюминии (ПАП-2) с нанесенными ЧСА (Камалова), относительная погрешность при описании зависимости  $1/a=f(t)$  составляла 8,7%, а для зависимости  $a=f(t)$  еще больше (свыше 10%).

Таким образом, описание временных зависимостей для сорбции влаги в случае модифицированных медных образцов оказалось более точным и в общем виде соответствует уравнению (1):

$$1/a = A + B \cdot t + C \cdot \exp(-k \cdot (t - t_0)^2), \quad (1)$$

где  $t_0$  отвечает значению аргумента (t) для экстремума зависимости, коэффициенты A, B, C и k, как следует из таблицы 2, являются характеристиками конкретного образца и зависят от строения его поверхностного слоя. В 2019 г. нашими коллегами (Плескунов, Кабиров и др.) было показано, что уравнение (1) может быть положено в основу для расчета временной зависимости величины сорбции паров воды и для наиболее гидрофобного образца Cu/A/ГКЖ [Труды БГТУ. Сер. 2. №2. 98 (2019)].

На основе данных, приведенных на рисунке 5, а также в таблице 5, можно сделать вывод, что наибольшим гидрофобным эффектом (наименьшим  $a_{H_2O}$ ) обладает образец вида Cu/A/ГКЖ с последовательно нанесенными алкамоном и этилгидридсилоксаном. Названный эффект для образцов, сорбционная активность которых охарактеризована на рисунке 5, увеличивается в ряду (2) (сравнение произведено для  $t=145$  ч):

$$\leftarrow \text{Cu/A/ГКЖ} > \text{Cu/T/A} > \text{Cu/(A+T)} > \text{Cu} > \text{Cu/ГКЖ} \quad (2)$$

Усиление гидрофобных свойств

Таблица 5 – Средние значения величины сорбции паров воды ( $P_{H_2O}/P_s=0,98 \pm 0,02$ ) разными образцами во временном интервале  $24 \leq t \leq 216$  ч

| Образец          | Cu/A/ГКЖ | Cu/T/A | Cu/(A+T) | Cu    | Cu/ГКЖ |
|------------------|----------|--------|----------|-------|--------|
| $a_{cp.}^*)$ , % | 0,396    | 0,491  | 0,507    | 0,534 | 0,532  |

<sup>\*)</sup>  $a_{cp.}$  в % получали умножением  $a$  в г/г на 100

**Особенности сорбционных свойств металлических продуктов твердотельного гидридного синтеза (ТГС) и термодинамическое моделирование восстановления металла в условиях ТГС**

Результаты, полученные в предыдущей части работы, показывают, что для формирования устойчивого гидрофобного эффекта на реальной поверхности металла важно организовать достаточно сильное взаимодействие (хорошую адгезию) наносимой пленки модификатора с твердой подложкой. На промышленно выпускаемых порошках металлов сделать это непросто из-за окисленности поверхности металла и наличия стабилизирующих добавок, которые могут обладать недостаточным сродством к молекулам наносимых гидрофобизирующих модификаторов. Эта проблема может быть решена путем твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов. ТГС – метод получения металлов и модифицирования их поверхности, основанный на восстановлении в открытой проточной системе твердых

соединений металлов (оксидов и хлоридов) летучими элементородными соединениями ( $\text{Э}=\text{N}, \text{C}, \text{Si}$ ) в области термостабильности последних. Наибольший интерес представляет последовательное восстановление соединения металла парами кремнийорганического реагента со связью Si–H в структуре и метаном с повышением температуры до 600°C на последней стадии (в токе метана).

Таблица 6 – Величины сорбции паров воды при  $p/p_0=0,98$  и  $t=168$  ч для металлических продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением исходных  $\text{MCl}_2$  или ОСК в парах МДХС (340°C) и в токе  $\text{CH}_4$  (600°C)

| Вид образца                | $\text{NiCl}_2+$<br>МДХС+<br>$\text{CH}_4$ | $\text{NiCl}_2+$<br>МДХС+<br>$\text{CH}_4(\text{H}_2)$ | $\text{NiCl}_2+$<br>МДХС+<br>$\text{CH}_4(\text{NH}_3)$ | $\text{CuCl}_2+$<br>МДХС+<br>$\text{CH}_4$ | ОСК+<br>МДХС+<br>$\text{CH}_4$ |
|----------------------------|--|--|---|--|--------------------------------|
| № образца                  | 1  | 2  | 3   | 4  | 5                              |
| $a$ , ммоль/м <sup>2</sup> | 0,027<br>–                                 | 0,030<br>*(0,110)                                      | 0,041<br>*(0,130)                                       | 0,021<br>–                                 | 0,014<br>*(0,056)              |

\*данные для образцов, которые 30 лет хранили в бьюксах с притертыми крышками без эксикатора

Исследовали образцы, синтезированные восстановлением до металла ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) из твердых обезвоженных дихлоридов  $\text{NiCl}_2$  или  $\text{CuCl}_2$ . На первом этапе восстановления дихлорид металла обрабатывали парами метилдихлорсилана (МДХС) в токе аргона, на втором этапе – метаном – в одинаковых температурных условиях. В ряде случаев (см. образцы 2 и 3) восстановленный продукт, с целью удаления микропримесей хлора в объеме твердой фазы, дополнительно выдерживали 1 час в атмосфере водорода ( $\text{H}_2$ ) или аммиака ( $\text{NH}_3$ ) при температуре 450°C. Образец 5 получали восстановлением оленегорского суперконцентрата (ОСК), в составе которого 99,5 масс.%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Значения величин сорбции воды в таблице 6, измеренные для свежеприготовленных металлических продуктов ТГС (см. верхнюю строчку значений  $a$ ), показывают, что сорбция убывает, в зависимости от вида металла, в ряду Ni, Cu, Fe от 0,027 до 0,014 ммоль/м<sup>2</sup>. Полученные значения сорбции воды Fe-содержащими образцами находятся на уровне 0,010–0,015 ммоль/м<sup>2</sup>, характерном для высокогидрофобных адсорбентов, созданных киевской научной школой (Неймарк, Слиякова, Денисова и др.) в Институте физической химии АН УССР. Даже после 30 лет хранения металлические продукты ТГС, как показали наши исследования в 2020 г. превосходят по гидрофобности поверхностно-модифицированные в парах ЧСА никель и медь (см. таблицы 6 и 7).

Таблица 7 – Сопоставление величин сорбции паров воды на Ni-содержащем твердом продукте, полученном методом ТГС, с поверхностно-модифицированными никелем и медью, синтезированными путем наслаивания разноразмерных молекул модификаторов

| Образец                         | *NiCl <sub>2</sub> +<br>МДХС+<br>CH <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> ) | Ni/<br>ГКЖ | Ni/<br>Т | Ni/<br>Т/А | Ni/<br>А | Ni/<br>(А+Т) | Cu/А/<br>ГКЖ |
|---------------------------------|--|------------|----------|------------|----------|--------------|--------------|
| <i>a</i> , ммоль/м <sup>2</sup> | 0,1  | 2,2        | 2,4      | 2,6        | 2,7      | 2,7          | 1,0          |

Обратим внимание, что металлические продукты ТГС, хранившиеся десятки лет, показывают более высокую устойчивость к воздействию паров воды в экстремальных условиях, чем свежеприготовленные образцы на основе меди ПМС-1. Этот вывод справедлив и относительно самого исходного порошка меди ПМС-1, поверхность которого стабилизирована гидрофобизирующими добавками ПАВ. Величина сорбции паров воды на только что извлеченном из герметичной заводской упаковки порошке ПМС-1 составляет 1,5 ммоль/м<sup>2</sup>. В аналогичных условиях испытаний сорбция воды на твердых продуктах ТГС составляет не более 0,1 ммоль/м<sup>2</sup>, то есть она более чем в 10 раз ниже.

Объяснять худшую гидрофобность образцов на основе ПМС-1 и порошка никеля ПНК-УТЗ их повышенной дисперсностью не представляется логичным, так как их поверхность (0,14–0,50 м<sup>2</sup>/г) существенно ниже поверхности продуктов ТГС (10–15 м<sup>2</sup>/г).

Таблица 8 – Величина сорбции воды (р/р<sub>0</sub>=0,98, 168 ч), химический состав металлических продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением в МДХС и СН<sub>4</sub>, и параметры РФЭ-спектра образцов

| <i>a</i> ,<br>ммоль/<br>м <sup>2</sup> | Соединение,<br>из<br>которого<br>получен<br>металл<br>(М) | Содержание в металлическом<br>продукте, мас.% |         |         | E <sub>Si2p</sub> ,<br>эВ | Химический<br>сдвиг<br>уровня<br>M2p3/2,<br>эВ |
|--|---|---|---------|---------|---------------------------|--|
|  |   | М   | Si      | С (EDX) |                           |  |
| 0,027                                  | хлорид Ni<br>(II)   | 96,0±0,1                                      | 2,3±0,2 | 1,6±0,1 | 104,8                     | 2,4  |
| 0,030                                  | оксид Ni<br>(II)  | 95,8±0,3                                      | 2,4±0,1 | 1,7±0,1 | 105,7                     | 1,4  |
| 0,024                                  | оксид Cu<br>(II)  | 95,3±0,1                                      | 2,3±0,7 | 1,4±0,2 | 103,8                     | 2,5  |
| 0,016                                  | оксид Fe<br>(II)  | 94,5±0,5                                      | 0,8±0,4 | 1,4±0,2 | 102,4                     | 4,9  |

Данные, приведенные в таблице 8, показывают, что механизм формирования гидрофобности может быть объяснен с учетом интенсивности химического взаимодействия образующегося металла и кремнийорганической защитной пленки. Учитывая, что, по данным

РФЭ-спектроскопии, атомное отношение M/Si в поверхностном слое для Ni-продуктов ТГС равно нулю, а в Cu- и Fe-продуктах составляет 0,8 и 1,0, более высокую гидрофобность Fe-продукта нельзя объяснить наличием более "толстой" защитной пленки на частицах металла. Вероятнее всего, что дело в прочности химической связи между металлом и пленкой. Наиболее гидрофобному твердому Fe-продукту ТГС соответствует, судя по параметрам РФЭ-спектра (таблица 8), наиболее сильное гетероатомное химическое взаимодействие за счет смещения электронной плотности металла, восстановленного в условиях ТГС, к кремнию в составе карбосилоксановой пленки по схеме  $M \rightarrow Si$ . Полученные на новых объектах результаты и представления не противоречат взглядам известных авторов-исследователей в области защитных, гидрофобных и супергидрофобных материалов и покрытий (Абрамзон, Бойнович, Шилова, Schellenberger и др.).

Интересно, что попытка аппроксимации опытных данных временной зависимости  $a=f(t)$  (интервал времени 24–192 ч) для твердых продуктов ТГС показала, что при  $p/p_0=0,98$  погрешность описания по уравнению (1) составляет не менее 9%. Коэффициент линейной корреляции для образца вида  $NiCl_2+MДХС+CH_4$  составил 0,948. Усиление линейности временных зависимостей для продуктов ТГС, в первом приближении, можно связать с упрощением структурной организации (меньшие углеводородные радикалы) и со снижением степени "наноструктурированности" защитной пленки на металле по сравнению с металлами, модифицированными в парах ЧСА. По данным Быстрова, оценочная толщина Т/А-нанопокрывтия не превышает 1 нм. Структурные исследования твердых Ni-продуктов ТГС (РФЭС, ЭМ, микродифракция) показывают, что толщина кремнийорганической пленки на металле находится на уровне 4-5 нм.

Проведено термодинамическое моделирование восстановления дихлорида меди в температурном интервале 273–1000 К в среде простейших гидридных реагентов – моносилана и аммиака (рисунок 6), позволяющих в условиях ТГС регулировать химическую природу поверхности металла вплоть до гидрофильной (в  $NH_3$ ).

Термодинамическое моделирование (ТДМ) квазиравновесного фазово-химического состава  $\{y_1^{(k)}, \dots, y_n^{(k)}\}$  ( $k=1\dots r$ ) исследуемой системы основано на критерии минимизации ее характеристической термодинамической функции (свободной энергии) [Известия СПбГТИ (ТУ). №31 (57). 8 (2015)], где  $r$  – число возможных фаз,  $n$  – число различных химических форм системы, определяемых по исходным  $m$  компонентам посредством стехиометрической матрицы,  $y_i$  – искомое количество в молях компонентов системы. В процессе ТДМ решали две основные задачи: 1 – поиск набора  $I^0$  фазово-химических форм (соединений – продуктов ТГС) и расчет их количеств  $\{y_i^{(k)} > 0\}$ ; 2

– определение химических потенциалов  $\{\mu_i^{(k)}\}$  всех возможных форм. В качестве исходных термодинамических характеристик основных соединений при моделировании систем  $\text{CuCl}_2\text{-SiH}_4$  и  $\text{CuCl}_2\text{-NH}_3$  использованы соответствующие стандартные тепловые эффекты  $\Delta H^\circ$  фазовых превращений, температурные зависимости стандартных изобарных теплоемкостей  $C_p$  веществ. Эти данные (в случае  $\text{CuCl}_2\text{-SiH}_4$  для 30 веществ) взяты из базы данных программного продукта ASTICS, прошедшей многократную проверку на достоверность и корректность, в том числе, – на кафедре физической химии СПбГТИ(ТУ) [Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. V.41. N1. 3 (2016)]. Результаты ТДМ, приведенные на рисунке 6, в целом, подтверждают опытные данные первых исследователей ТГС металлов. При температурах ТГС (320–340°C в  $\text{SiH}_4$  и 440–460°C в  $\text{NH}_3$ ) образуется металл; в брутто-реакциях процессов реализуются молярное отношение металл/хлорсилан = 1 (система  $\text{CuCl}_2\text{-SiH}_4$ ), а для системы  $\text{CuCl}_2\text{-NH}_3$  молярное отношение металл/хлороводород = 1/2. Сделанные расчеты детализируют механизм восстановления  $\text{CuCl}_2$  в  $\text{NH}_3$ : процесс восстановления до металла проходит через промежуточную стадию образования монохлорида меди  $\text{CuCl}$ , что подтверждает выполнение правила Байкова и для ТГС. Конкурирующие процессы нитрирования металла (в  $\text{NH}_3$ ) и силицирования его в  $\text{SiH}_4$  в условиях ТГС, согласно ТДМ, маловероятны, подтверждая данные рентгенофазового анализа и РФЭ-спектроскопии [Journal of Mining Institute. V.239. 550 (2019)].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы:

1. При изучении сорбции паров воды на металлах показано, что для синтезированных образцов на основе дисперсной меди с нанесенными в различных комбинациях препаратами на основе четвертичных соединений аммония (триамон – Т, алкамон – А) и органогидридсилоксаном, как правило, характерны изотермы сорбции III типа. Обнаружено, что наиболее гидрофобными из девяти видов исследованных поверхностно-модифицированных металлов являются образцы  $\text{Cu/T/A}$  и  $\text{Cu/A/ГКЖ}$  с последовательно нанесенными структурно подобными веществами (ГКЖ – этилгидридсилоксан, нанесенный из паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ)). Измеримая адсорбция воды ( $a$ ) на этих образцах начинается при относительных давлениях  $p/p_0$  в диапазоне 0,75–0,82.

2. Сопоставление временных зависимостей сорбционных характеристик ( $a=f(t)$  и  $1/a=F(t)$ ) при длительном (до 200 часов и более) взаимодействии с насыщенными парами воды образцов на основе меди, содержащих ЧСА в поверхностном слое, и металлических продуктов твердотельного гидридного синтеза (ТГС) показало следующее.

Установлено, что зависимости для образцов с ЧСА с относительной погрешностью 5–7% описываются суперпозицией на основе линейной функции и функции Гаусса. Для твердых продуктов ТГС погрешность аппроксимации опытных данных по этой модели повышается до 9%; временные зависимости носят более линейный характер (коэффициент корреляции на уровне 0,95). Данный факт связан с упрощением структурной организации поверхностного слоя металлических продуктов ТГС по сравнению с медью, содержащей адсорбированные ЧСА.

3. В результате сравнительного анализа величин сорбции воды при повышенном давлении паров ( $p_{H_2O}/p_0=0,98\pm 0,02$ ) металлическими порошками на основе меди, никеля и алюминия, модифицированными путем наслаивания разноразмерных молекул ЧСА, и металлическими продуктами ( $M=Ni, Cu, Fe$ ) ТГС выявлено, что наиболее устойчивым к воздействию паров воды оказался твердый продукт ТГС на основе железа с защитной кремнийорганической пленкой на поверхности. Усиление гидрофобности для Fe-продукта ТГС объяснено достаточно прочной химической связью металла с кремнием защитной пленки и подтверждено методом РФЭ-спектроскопии.

4. Термодинамическое моделирование восстановления дихлорида меди в среде моносилана и аммиака в температурном интервале 273–1000 К подтвердило корректность выбранных ранее опытным путем температурных условий ТГС металлов, а также – стехиометрию основных брутто-реакций восстановления до металла. Теоретически доказано, что восстановление твердого дихлорида меди до металла в аммиаке в условиях ТГС (713–733 К) протекает ступенчато, через промежуточную стадию образования соединения низковалентной меди – хлорида меди (I).

#### СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Публикации в изданиях из Перечня ВАК*

1. Сырков, А.Г. Изменение сорбционных свойств дисперсной меди, содержащей в поверхностном слое аммониевые соединения, при длительном взаимодействии с парами воды / А.Г. Сырков, И.В. Плескунов, В.С. Кавун, В.В. Тарабан, **А.Н. Кущенко** // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т.21, № 1. – С. 146-154. (**Scopus**)

2. Сырков, А.Г. Влияние температуры на твердотельный гидридный синтез металлов по данным термодинамического моделирования / А.А. Слободов, А.Г. Сырков, Л.А. Ячменова, **А.Н. Кущенко**, Н.Р. Прокопчук, В.С. Кавун // Записки Горного института. – 2019. – Т.239. – С. 550–555. (**Scopus, WoS**)

*Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus)*

3. Syrkov, A.G. Solid-state hydride synthesis of metals as a perspective way of mineral processing and nanostructured regulation of material properties / L.A. Yachmenova, A.G. Syrkov, **A.N. Kushchenko**, V.V. Tomaev // Topical Issues of Rational Use of Natural Resources. – 2019. – P. 455-461.

4. Syrkov, A.G. Tribochemical peculiarities of lubricant composition with surface-modified metal powder / A.G. Syrkov, M.O. Silivanov, A.N. Kushchenko // Journal of Physics. – 2016. – V.729, N1. – 012026.

*Публикации в прочих изданиях:*

5. Syrkov, A.G. Estimation electrical and optical properties of molecules of ammonium compounds for layering on metals / A.G. Syrkov, **A.N. Kushchenko**, V.S. Kavun // XIV: Proceedings of the Conference "21 century: fundamental science and technology". – North Charleston, USA, 2017. – V.3. – P. 96–99.

6. Сырков, А.Г. Твердотельный гидридный синтез металлов – перспективный путь переработки минерального сырья и наноструктурного регулирования свойств материалов / Л.А. Ячменова, А.Г. Сырков, **А.Н. Кущенко**, Н.С. Цыва // Сборник трудов Международного форума-конкурса молодых ученых “Проблемы недропользования”. – СПб: СПГУ, 2018. – С. 119–123.

7. Сырков, А.Г. Экранирование активных центров поверхности дисперсного алюминия при адсорбции аммониевых соединений / А.Г. Сырков, М.О. Силиванов, **А.Н. Кущенко**, И.В. Плескунов // Материалы VIII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2018». – Воронеж: Изд. “Научная книга”, 2018. – С. 362–364.

8. Сырков, А.Г. Оценка дипольных моментов разноразмерных молекул перспективных адсорбатов на основе аммониевых соединений для наслаивания на металлах / А.Г. Сырков, **А.Н. Кущенко**, М.О. Силиванов // Научный альманах. – 2017. – Т.3, №4. – С. 294–299.

9. Силиванов, М.О. Возможности применения индикаторного метода для изучения и контроля физико-химических характеристик наноматериалов и нанопокровов // М.О. Силиванов, **А.Н. Кущенко**, Л.А. Ячменова // Сборник научных трудов Международного симпозиума "Нанозифика и Наноматериалы – НиН-2019". СПб. – 2019. – С. 244–249.

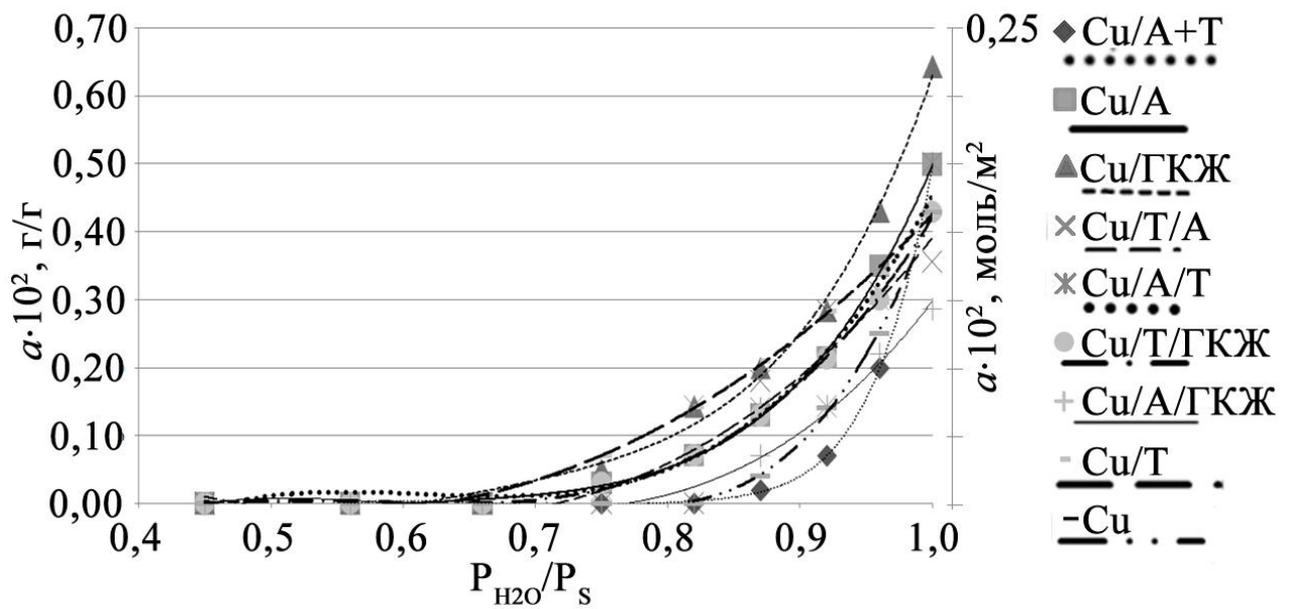


Рисунок 4 – Зависимость сорбции паров воды ( $a$ ) для образцов на основе меди от относительного давления ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ )

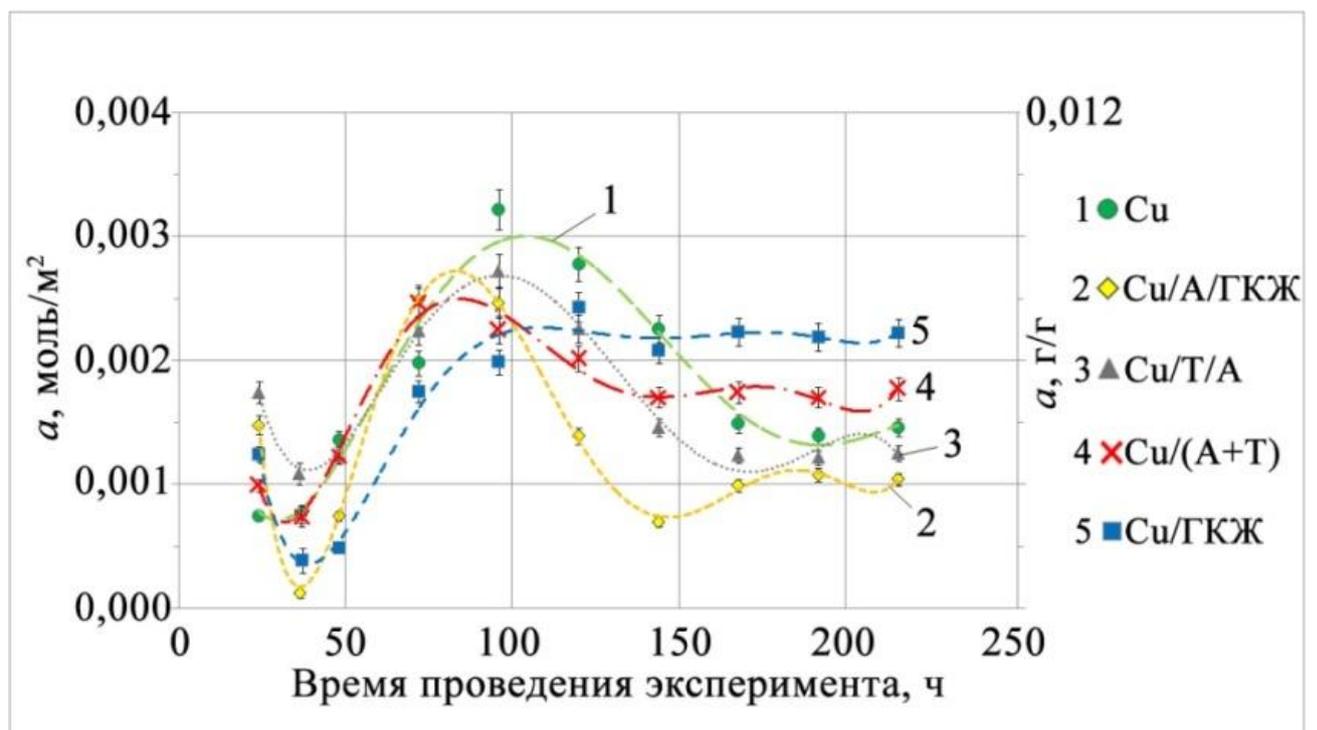


Рисунок 5 – Зависимость величины сорбции воды образцами на основе меди от времени взаимодействия с парами воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{S}}=0,98 \pm 0,02$ )

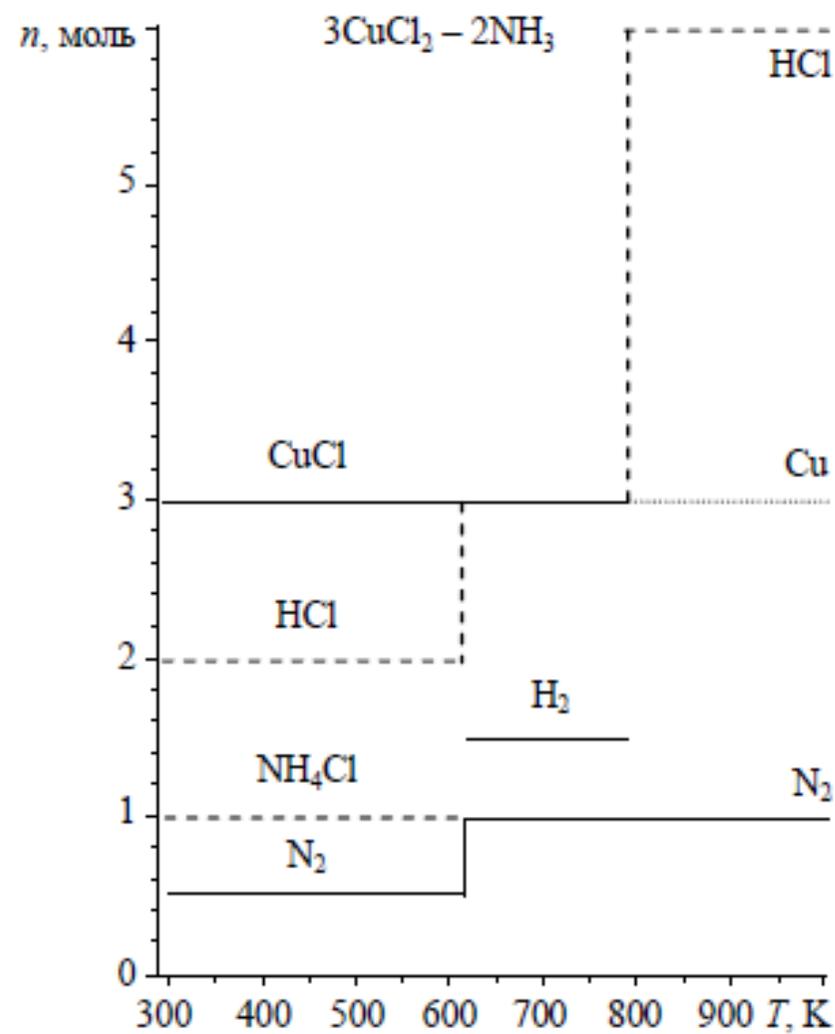
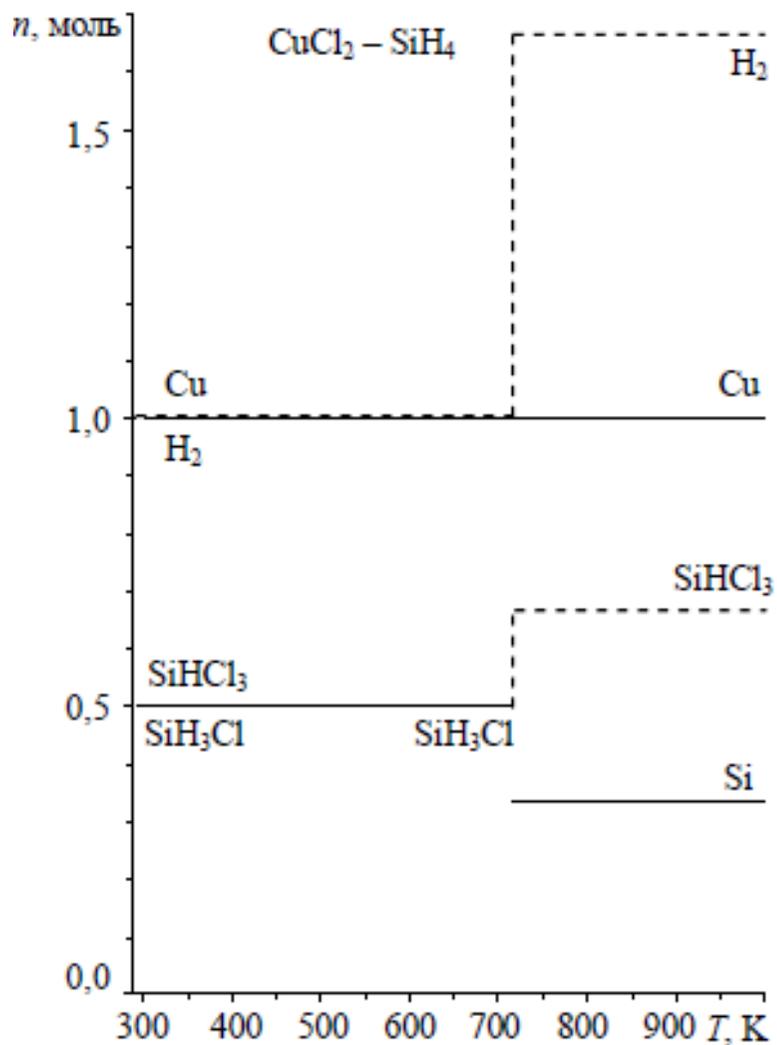


Рисунок 6 – Влияние температуры на процесс восстановления дихлорида меди в атмосфере моносилана (слева) и аммиака по данным термодинамического моделирования с использованием программного продукта ASTICS