

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»

*На правах рукописи*

**КУЩЕНКО Алексей Николаевич**



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

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Сырков Андрей Гордианович

Санкт-Петербург – 2020

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....  | 5  |
| ГЛАВА 1 СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ИХ ГИДРОФОБНОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ГИДРИДАМИ..... | 14 |
| 1.1 Поверхностные явления на металлах. Адсорбция. Природа адсорбционных сил.....   | 14 |
| 1.1.1 Адсорбция на металлах. Типы адсорбции.....   | 16 |
| 1.1.2 Особенности сорбции газов на металлах .....  | 19 |
| 1.1.3 Гидрофобность и супергидрофобность веществ .....   | 24 |
| 1.2 Физико-химические методы регулирования сорбционных свойств поверхности металлов .....  | 27 |
| 1.2.1 Адсорбционное модифицирование .....  | 27 |
| 1.2.2 Наслаивание веществ-модификаторов на металлах.....   | 32 |
| 1.2.3 Твердотельный гидридный синтез (ТГС) металлов .....  | 42 |
| 1.3 Выводы по главе 1.....   | 47 |
| ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....   | 49 |
| 2.1 Исходные материалы, реактивы .....   | 49 |
| 2.2 Методики поверхностного модифицирования дисперсных металлов. Установка для ТГС металлов.....   | 50 |
| 2.3 Методы исследования и испытаний.....   | 54 |
| 2.4 Выводы по главе 2.....   | 68 |

|  |     |
|--|-----|
| ГЛАВА 3 ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОЙ МЕДИ ПРИ НАНЕСЕНИИ МОЛЕКУЛ ЧСА И ОРГАНОГИДРИДСИЛОКСАНА.....   | 69  |
| 3.1 Синтез образцов на основе меди и их изотермы сорбции.....  | 69  |
| 3.2 Временные зависимости сорбционных свойств поверхностно-модифицированных металлов в экстремальных условиях.....   | 74  |
| 3.3 Выводы по главе 3.....   | 79  |
| ГЛАВА 4 ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА (ТГС) И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛА В УСЛОВИЯХ ТГС..... | 81  |
| 4.1 Сравнительный анализ сорбционных свойств металлов, полученных в условиях ТГС.....  | 81  |
| 4.2 Термодинамическое моделирование восстановления металла в условиях ТГС.....   | 85  |
| 4.3 Выводы по главе 4.....   | 93  |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....   | 95  |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....   | 97  |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А Диплом призера Международного форума-конкурса "Актуальные проблемы недропользования" .....  | 111 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б Диплом призера Международного семинара-симпозиума "Нанопизика и Наноматериалы" N&N-2013.....  | 112 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт внедрения.....  | 113 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Г Отчет по проведенному измерению полной удельной поверхности алюминия.....   | 114 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Д Отчет по проведенному измерению полной удельной поверхности меди.....   | 115 |

|  |     |
|--|-----|
| ПРИЛОЖЕНИЕ Е Отчет по проведенному измерению полной удельной поверхности никеля .....  | 116 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Ж АСМ-снимки Al-пудры (АСД-1).....  | 117 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ И Величины сорбции паров воды на Al, Ni и Fe-образцах.....  | 118 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ К Величины сорбции паров воды на Ni и Cu-образцах .....   | 119 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Л Относительные изменения массы образцов на основе Ni от времени выдержки в парах воды .....                              | 120 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ М Зависимости относительного изменения массы образцов на основе Ni от времени выдержки в парах воды.....                  | 121 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Н Описание временных зависимостей величины сорбции H <sub>2</sub> O при длительном взаимодействии Ni-образцов.....        | 122 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ П Коэффициенты линейной корреляции временных зависимостей $a=f(t)$ при различных относительных давлениях паров воды ..... | 123 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Р Расчет ошибки измерения .....   | 124 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ С РЦА-спектры образцов .....  | 125 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Т Рентгенограммы твердых продуктов восстановления.....  | 126 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность 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 индустриальном 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 исследование 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 GMS (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 элементарными 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 подслой 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 (моль/м<sup>2</sup>) 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 наплаивание), 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 микровеберметра Ф050, а также методом РФЭ-спектроскопии и химическим анализом.

В качестве адсорбатов для модифицирования металла путем наслаивания 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  $C_{17}$ -углеводородным радикалом у атома азота и триамон (Т) с  $C_1$ - $C_2$ -углеводородными радикалами, отвечающий химической формуле  $[(\text{НОС}_2\text{Н}_4)_3\text{N}^+\text{СН}_3][\text{СН}_3\text{SO}_4^-]$ . 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  $0,16$  м<sup>2</sup>/г, преимущественным размером частиц около 84 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  $\pm 0,1$  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 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  $O1s$  с энергией связи 532,5 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 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 ( $M = Ni, Cu, Fe$ ) 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 наслаивание), 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) (диплом призера в Приложении А); на Международном симпозиуме «Нанопизика и Наноматериалы» (Санкт-Петербург, 2013, 2016, 2017, 2018, 2019) (диплом в Приложении Б).

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 GМC 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 – в Приложении В).

**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.

**Благодарности.** Автор выражает огромную благодарность: профессору Сыркову А.Г. – как научному руководителю, а также к.х.н. Силиванову М.О., Ячменовой Л.А., Плескунову И.В., Кавуну В.С., Кабирову В.Р. – за помощь в проведении части исследований; д.х.н., профессору Слободову А.А. – за помощь в проведении термодинамического моделирования ТГС металлов; к.х.н., Маховой Л.В., (Университет г. Лейпцига) – за съемку РФЭ-спектров и определение состава образцов методами РФЛА и EDX-спектроскопии; к.ф.-м.н., доценту Тарабану В.В., – за техническую помощь в математической обработке и описании экспериментальных данных.

# ГЛАВА 1 СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ИХ ГИДРОФОБНОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ГИДРИДАМИ

## 1.1 Поверхностные явления на металлах. Адсорбция. Природа адсорбционных сил

Адсорбция представляет собой пример одного из видов поверхностных явлений [3, 19, 61]. Адсорбция в настоящее время принята как международный термин, означающий обогащение или обеднение одного и более компонентов в межфазном слое. В 1909 г. Мак-Бэн предложил общий термин «сорбция» для обозначения адсорбции на поверхности, адсорбции молекул в решетку твердого тела и капиллярной конденсации в порах [19].

В описании поверхностных явлений используют понятие об энергии, которая необходима для образования единичной площади новой поверхности, – свободная поверхностная энергия. Она является важной термодинамической характеристикой, величина которой определяет протекание многих процессов, таких как гетерогенный катализ, сорбция, коррозия, адгезия, флотация, действие моющих средств и т.д. [3, 61].

Наличие этой энергии вызывает процесс изменения концентрации компонента в поверхностном слое вещества (т.е. на границе раздела фаз) по сравнению с ее значением в каждой объемной фазе – процесс адсорбции. Если твердое тело находится в газовой среде, то на его поверхности всегда будут содержаться какое-либо количество адсорбированных молекул, или атомов веществ, содержащихся в газовой фазе [19, 95].

Возникновение адсорбции можно рассмотреть на примере системы газ – твердое тело. Между атомами и молекулами твердого тела происходят взаимодействия химической и физической природы: возникновение электростатических или кулоновских связей, донорно-акцепторные взаимодействия; возникновение ковалентных связей, при которых происходит

обмен электронами (атомные решетки алмаза, графита); металлические связи, обусловленные обобществлением электронов в решетке металла; вандерваальсовы связи. Частицы (атомы или молекулы), расположенные внутри твердого тела (рисунок 1.1, частицы А и В), подвергаются действию одинаковых сил по всем направлениям, несмотря на природу этих сил, и равнодействующая этих сил равна нулю [31, 61].

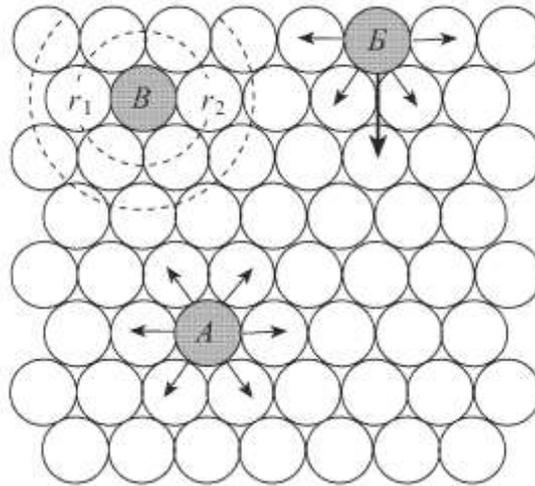


Рисунок 1.1 – Взаимодействие частиц твердого тела (заштрихованные) с соседними частицами [61]

Частицы на поверхности тела находятся под действием неуравновешенных сил, причем их равнодействующая направлена внутрь твердого тела (рисунок 1.1, частица В) и поверхность тела стремится к сокращению. Поэтому твердые тела, как и жидкие, имеют поверхностное натяжение, причем величина его у твердых тел больше, чем у жидких. В результате неуравновешенности сил у поверхности возникает силовое поле. Молекулы газа, ударяясь о поверхность, удерживаются некоторое время в этом силовом поле, что и приводит к явлению адсорбции.

Термодинамическое описание этого явления дается через выражение свободной поверхностной энергии Гиббса (1.1) [11, 31, 53]:

$$G = A \cdot \sigma, \quad (1.1)$$

где  $A$  – величина поверхности,  $\sigma$  – поверхностное натяжение.

Любой процесс, при котором происходит уменьшение свободной поверхностной энергии, считается самопроизвольным. Например, капля жидкости для уменьшения свободной поверхностной энергии сокращает величину своей поверхности за счет принятия сферической формы. Для твердого тела, как для системы с жесткими межуатомными связями, сокращение величины  $A$  маловероятно. Уменьшение величины  $G$  происходит за счет поверхностного натяжения. Атомы или молекулы газа, адсорбируясь на поверхности, компенсируют некоторую часть неуравновешенных сил, уменьшая поверхностное натяжение. Итак, причина адсорбции ненасыщенность поверхностных атомов и молекул твердого тела – особое состояние, в котором находятся его частицы на поверхности по сравнению с их состоянием внутри объема фазы [31, 42, 65].

### **1.1.1 Адсорбция на металлах. Типы адсорбции**

Как было сказано выше, частицы на поверхности твердого тела обладают избыточной энергией, и поэтому любая поверхность может захватить (адсорбировать) молекулы из газовой или жидкой фазы. Этот, как правило, самопроизвольно протекающий процесс концентрирования газа или растворенного вещества из объема в поверхностном слое на границе раздела с твердым телом или иной конденсированной средой, называют адсорбцией. Адсорбция всегда протекает с положительным тепловым эффектом. Адсорбентами являются реагенты с достаточно высокой удельной поверхностью, на которой происходит адсорбция. Адсорбат – реагент, который поглощается адсорбентом из объемной фазы [11, 19, 65].

Поверхность металла в любой среде, за исключением высокого вакуума, имеет слой адсорбата, который может влиять на многие процессы (каталитические, трибохимические, процесс коррозии и другие). В зависимости от строения и природы слоя на поверхности металла, внешних условий, конкретной среды и природы металла будет происходить либо ускорение вышеуказанных процессов, либо их замедление [19, 65].

Различают следующие два основных типа адсорбции [19, 42]:

- 1) физическая;
- 2) хемосорбция (активированная).

Физическая адсорбция – адсорбция в которой, молекулы адсорбата связываются с атомами поверхности твердого тела за счет сил Ван-дер-Ваальса (дисперсионными индукционными и ориентационными). Физическая адсорбция – обратимый процесс.

В хемосорбции (активированной адсорбции) связь между адсорбированными молекулами и адсорбентом (поверхностью твердого тела) происходит за счет химических, валентных сил. Для хемосорбции характерны следующие особенности:

- 1) необратимость;
- 2) она сопровождается большими тепловыми эффектами (от 400 кДж/моль и более).

Важная величина, характеризующая тип адсорбции, – это теплота сорбции. Для физической адсорбции данная величина намного меньше, чем для хемосорбции.

Скорость адсорбции может быть медленной (при наличии активационного барьера) или быстрой. Переход от физической адсорбции в хемосорбцию может происходить при повышении температуры (рисунок 1.2). Условием для выполнения данного процесса является превышение тепловой энергии над энергией активации данного процесса.

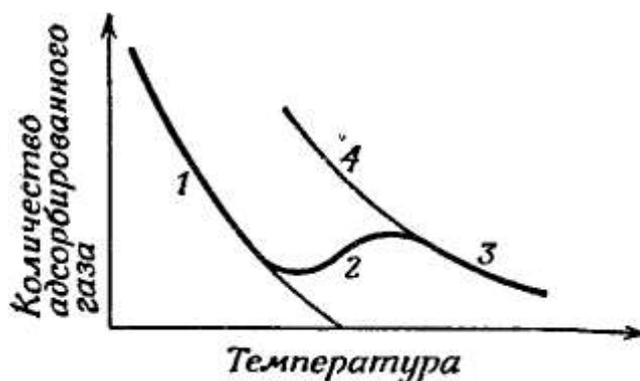


Рисунок 1.2 – Адсорбция  $H_2$  на поверхности Ni. Переход от физической (1) к химической (2–4) адсорбции [3, 42]

При низких температурах (от  $-200$  до  $-160^{\circ}\text{C}$ ) изобара описывает физическую адсорбцию, когда количество адсорбированного газа уменьшается с ростом температуры. При несколько более высоких температурах количество адсорбированного газа увеличивается, так как начинается хемосорбция, но затем после  $-100^{\circ}\text{C}$  вновь падает. В области 1 адсорбция обратима (физическая), в области 2 – необратима (переход от физической к химической адсорбции). Процесс перехода хемосорбции из области 3 в область 4 наблюдается при охлаждении.

Один из методов изучения адсорбции заключается в установлении зависимости между важными физическими величинами для данной системы адсорбат-адсорбент: температура, равновесное давление адсорбата, температура и тепловой эффект адсорбции. Существует фундаментальное уравнение Клапейрона-Клаузиуса, связывающее вышеперечисленные физические величины (1.2) [42, 97]:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{R \cdot T^2} \cdot dT, \quad (1.2)$$

где  $p$  – равновесное давление адсорбата,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $\lambda$  – тепловой эффект адсорбции. Интегрирование в предположении, что  $\lambda$  не зависит от температуры, то есть  $\lambda \approx \text{const}$ , дает (1.3):

$$\ln p = -\frac{\lambda}{R \cdot T} + C, \quad (1.3)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования.

Однако, определение теплоты адсорбции таким путем в неравновесных процессах может быть недостаточно корректным [33], а ее измерение и расчет весьма сложны [42, 83]. Поэтому, оценить прочность связи адсорбата с твердой поверхностью в этом случае помогают данные РФЭ-спектроскопии [83, 104]. В первую очередь это касается дисперсных материалов, где прямое измерение адгезии адсорбированной пленки к подложке является большой проблемой [22].

### 1.1.2 Особенности сорбции газов на металлах

Данные по адсорбции газов на металлах приведены в многочисленных публикациях и систематизированы в научных монографиях [9, 42, 59, 92, 100], переведенных на русский язык. Адсорбция кислорода на молибдене, изученная методами дифракции медленных электронов (ДМЭ), электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) и измерения работы выхода электрона, иллюстрирует изменение поверхности при образовании покрытия от малых долей монослоя до поверхностного оксида. Наблюдали три стадии адсорбции кислорода. На первой стадии вплоть до плотности покрытия в 0,5 монослоя в картине ДМЭ присутствует сверхструктура типа  $(2 \times 2)$ . По мере адсорбции кислорода работа выхода снижается, что отвечает внедрению атомов кислорода в междоузлия решетки молибдена. При величине покрытия от 0,5 до 1-ого монослоя процесс перемещения продолжается и поверхность становится фасеточной [42]. Полосы в картине ДМЭ позволяют полагать, что идет формирование своеобразных ступеней глубиной в 3–4 постоянных решетки, которые открывают кристаллографические грани (110). При толщине покрытия, превышающей монослой, поверхность снова выравнивается и картина ДМЭ соответствует пленке оксида молибдена [9, 42].

Помимо ДМЭ, есть другие методы, которые позволяют судить о степени перехода от адсорбции к образованию новой фазы. В работе [42] описаны опыты Моргана и Кинга по измерению коэффициента прилипания (вероятность адсорбции молекулы в момент удара о поверхность) для кислорода на никеле, которые обнаружили, что вариации этого коэффициента при изменении плотности покрытия соответствуют изменениям в сверхструктуре ДМЭ. Холл и Ми измеряли изменение работы выхода в процессе адсорбции кислорода на железе, кобальте и марганце. Они отметили наличие трех различных этапов сорбции: собственно адсорбции (работа выхода  $W$  возрастает), внедрения кислорода в решетку ( $W$  снижается) и образования оксида ( $W$  стабилизируется по значению). Эффективность использования параметра  $W$  в качестве критерия

этапов сорбции кислорода была установлена и другими исследователями [9, 59, 92, 100].

Чтобы отличить адсорбцию кислорода от его абсорбции, Робертс и Макки предложили использовать метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На целом ряде металлов ими показано, что наблюдаемые в спектре пики характеристического уровня  $O1s$  могут быть отнесены следующим образом. Пик 530,4 эВ приписан решеточному кислороду, 531,4 эВ – кислороду поверхностных гидроксидных групп, 532,4 эВ – адсорбированному кислороду (воде) [59].

Наличие адсорбционного слоя на поверхности раздела фаз, например, на границе газ–твердое тело, вызывает измеримые изменения межфазного электрического потенциала. Если молекулы пограничного адсорбционного слоя полярны, зависимость между электрическим дипольным моментом молекулы ( $\mu$ ) и скачком электрического потенциала ( $\Delta\varepsilon$ ), вызванным ориентацией этой молекулы, можно представить в виде (1.4) [32, 61]:

$$\Delta\varepsilon = 2 \cdot \pi \cdot N_s \cdot \mu \cdot \cos \alpha, \quad (1.4)$$

где  $\mu$  – дипольный момент молекулы,  $N_s$  – число поверхностных дипольных молекул, ориентированных под углом  $\alpha$  к нормали поверхности раздела фаз. Изучение зависимости  $\Delta\varepsilon$  от поверхностной концентрации *n*-крезола показало, что, по мере увеличения  $N_s$ ,  $\Delta\varepsilon$  растет и достигает участка насыщения. Авторы предполагают, что по мере повышения  $N_s$  молекул *n*-крезола (при двумерном сжатии поверхностного слоя) происходит постепенное уменьшение угла  $\alpha$ . Участок насыщения соответствует плотному монослою молекул *n*-крезола с углеводородными радикалами, расположенными перпендикулярно границе раздела [32]. Ориентированные на поверхности раздела фаз дипольные молекулы образуют двойной электрический слой [61].

Практически все описанные выше исследования адсорбции газов на металлах были выполнены после восстановления поверхностных оксидов в водороде при нагревании и последующего вакуумирования изучаемых образцов.

В работе [59] сообщается, что, если на чистую поверхность металла, полученную в результате описанных процедур, напустить пары воды, то масс-спектрометрически регистрируется выделение водорода. Стехиометрия процесса такова: взаимодействие металла с двумя молекулами воды приводит к выделению одной молекулы водорода и образованию соответственно двух гидроксидных групп на твердой поверхности. При изучении сорбции воды на реальных образцах металлов, особенно, на дисперсных металлах, картина может быть значительно сложнее [9]. Дисперсные металлы (порошки), выпускаемые промышленностью, как правило, содержат стабилизирующие добавки, которые предотвращают дальнейшее окисление металла и его агрегирование в более крупные частицы. В качестве добавок чаще всего применяют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), мыла и т.п. Например, для стабилизации порошка алюминия ПАП-2 в заводских условиях наносятся 1–2 монослоя стеарина [32]. Исследование ПАП-2 методом РФЭ-спектроскопии, адсорбционными методами и индикаторным методом (метод А.П. Нечипоренко) показало, что образец является довольно гидрофобным и содержит в поверхностном слое частично окисленный металл и основные ОН-группы [115]. Т.Г. Камалова изучала изотермы сорбции паров воды на исходном ПАП-2 и модифицированном препаратами на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА). Было установлено, что изотермы относятся к изотермам III типа со слабым взаимодействием адсорбат–адсорбент; после модифицирования наблюдали снижение величины сорбции воды почти вдвое на отдельных образцах, где эта характеристика имела значение на уровне 8–10 мкмоль/м<sup>2</sup> [29]. Вопросы адсорбции ЧСА подробнее рассмотрим далее в п.п. 1.2.1 и 1.2.2.

Хемосорбция простейших газов на металлах происходит обычно при температурах между –183°С и 0°С [92]. Водород практически не сорбируется медью, алюминием, калием, цинком, кадмием, серебром. Водород хорошо сорбируют W, Ta, Mo, Ti, Zr, Fe, Ca, Ba, Ni, Pt, Rh, Pd. Эти же металлы демонстрируют сорбционную активность по отношению к метану и монооксиду

углерода. Поверхностные межуатомные связи, образующиеся при сорбции на металлах и угле, водорода, монооксида углерода, азота, углеводородов, галогенидов отличаются высокой степенью ковалентности. Сорбция вышеуказанных газов на переходных металлах и близких им металлов группы IV Периодической системы Д.И. Менделеева происходит благодаря образованию ковалентных связей с использованием не полностью занятых d-орбиталей этих металлов [6, 9, 92].

Такие молекулы, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ , атомы которых имеют свободные электронные пары, при сорбции образуют ковалентные координационные связи путем перехода этих электронных пар на d-орбитали соответствующих металлов. Последние при этом теряют свою каталитическую активность. Поэтому подобные молекулы называют каталитическими ядами [7, 92].

Приведенная информация об электронодонорных свойствах аммиака представляет интерес для твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов [83], где  $\text{NH}_3$  выступает одновременно и как газ-восстановитель, и как модификатор образующихся металлов (Ni, Cu). Аммониевые препараты (триамон и алкамон) на основе ЧСА, используемые при наплавлении на металлах [29, 83, 115] также являются достаточно электрононасыщенными системами, хотя говорить о наличии неподеленной пары электронов на атоме азота (как в  $\text{NH}_3$ ) здесь уже недостаточно корректно. Учитывая важность величины дипольного момента молекулы для ее адсорбции на твердой поверхности [61], в нашей научной группе были выполнены разными методами оценки величин  $\mu$  для активных веществ триамона и алкамона [28, 85, 110, 116]. Работы разных авторов показали, что дипольный момент более низкомолекулярного триамона ниже, чем у алкамона. Количественно более корректные результаты Кабирова, Мусиной, Плескунова и соавторов свидетельствуют, что  $\mu$  для трис-(оксиэтил)метиламмоний метилсульфата (триамона) составляет около 5,3 Дебая, у алкамона с  $\text{C}_{17}$ -углеводородным радикалом у атома азота  $\mu=20,2$  Дебая [28, 110]. Квантово-химические расчеты позволили также определить энергию нижней

вакантной молекулярной орбитали (НВМО) для названных веществ и других аммониевых соединений: алкилтриметиламмонийхлорида (АТМАХ) и метиламмония (МА). Значения энергии связи НВМО составили: для триамона 0,38, для алкамона –1,95, для АТМАХ 3,09, для МА –3,45 в эВ [110]. Поскольку энергия НВМО для триамона положительна, он является нуклеофилом [28], для алкамона с отрицательной энергией характерны электрофильные свойства. Возможно, что в этом состоит коренная причина необычных свойств молекулярных конфигураций триамон–алкамон (Т/А) на поверхности металла М [29, 83, 115], поскольку есть все основания для формирования электронных (донорно-акцепторных) взаимодействий, стабилизирующих систему М/Т/А: между Т и М и Т с А.

При образовании на металлах монослоев водорода или кислорода на 1 атом Н или О приходится один атом поверхности металла [92]. При хемосорбции азота, монооксида углерода, углеводородов образуются более сложные сорбционные соединения [15, 23].

Аммиак хемосорбируется на металлах по схеме (1.5) [92]:



Формирование на металле поверхностных аминогрупп или нанопленок хемосорбированных аммониевых соединений (ЧСА) способствует ингибированию поверхности металла, например, меди в кислых растворах [42, 83].

Активированная адсорбция SiH<sub>4</sub> на никеле, приводящая к диссоциативной хемосорбции моносилана на металле, по данным работ [101, 103], начинается с 200°С. Для метана, обладающего более прочными элементоводородными связями, аналогичный результат достигается при более высоких температурах (450–500°С) [102]. Обратим внимание, что при названных температурах SiH<sub>4</sub> или CH<sub>4</sub> не выделяет водород в газовую фазу, но уже способен, адсорбируясь на твердых соединениях металлов, восстанавливать их [83]. Эта информация важна для

понимания механизма ТГС металлов, предложенного в СПбГУ Сырковым и сотр. и развиваемого ныне под его руководством в СПбГУ [80, 114, 119].

### 1.1.3 Гидрофобность и супергидрофобность веществ

Физико-химическое свойство молекул, веществ, при котором взаимодействия между частицей вещества и частицей воды не происходит, принято называть гидрофобностью. В этом случае саму частицу, которая стремится избежать контакта с водной средой, называют гидрофобной.

Для гидрофобных молекул характерна неполярность, и поэтому они «предпочитают» находиться среди других нейтральных молекул и неполярных растворителей. Исходя из вышесказанного, понятно, почему молекулы воды на гидрофобной поверхности (для данной поверхности характерен высокое значение угла смачиваемости) собираются в капли. А если вспомнить пример с нефтью, то данное вещество, попадая на воду, распределяется по ее поверхности.

Типичные гидрофобные вещества:

- 1) алканы;
- 2) масла;
- 3) жиры и другие подобные материалы.

Гидрофобные вещества широко используются, например, в системах для очистки воды от нефти и в других промышленных целях (удаление разливов нефти, химический процесс разделения полярных и неполярных веществ).

Часто аналогом, синонимом к понятию «гидрофобный» используют термин «липофильный» («жиролюбивый»). В большинстве случаев, гидрофобные вещества являются и липофильными. Но существуют примеры, когда вещества, будучи гидрофобными, не являются липофильными: силиконы, фторопласт.

Рассмотрим некоторые химические основы свойства «гидрофобность».

Исходя из термодинамики, любая химическая система, любая материя пытается достигнуть состояния с минимальной энергией. Поэтому при образовании связи молекул происходит понижение химической энергии [11, 42,

53, 65]. Для молекул воды характерна поляризация и способность образования водородных связей между собой. Это и является объяснением для многих уникальных свойств воды. В свою очередь, для гидрофобных веществ, материалов характерна противоположная особенность: их молекулы не поляризованы, и отсутствует способность образовывать водородные связи. Именно поэтому молекулы воды отталкиваются от таких молекул, и связь образуется только между молекулами воды.

Данный эффект, возникающий на границе раздела двух фаз, иногда называют гидрофобным взаимодействием. Но надо понимать, что такое взаимодействие является весьма слабым. Сильное взаимодействие характерно для взаимодействия молекул воды (гидрофильных молекул) друг с другом. Например, гидрофильная и гидрофобная фазы, которые являются несмешивающимися, будут находиться в состоянии, при котором контактная поверхность между ними будет минимальна. Данный эффект наблюдается при расслоении водно-масляной эмульсии.

Количественная оценка гидрофобности наиболее развита для компактных материалов, путем измерения краевого угла смачивания  $\theta$  поверхности твердого тела водой [14, 15, 96, 97, 113]. Принято считать, что если  $\theta$  больше  $0^\circ$  и меньше  $90^\circ$ , то поверхность твердого тела является гидрофильной (капля воды растекается по поверхности). Если краевой угол смачивания твердого тела каплей воды больше  $90^\circ$  и меньше  $180^\circ$ , соответствующая поверхность считается гидрофобной [15, 97]. Тема гидрофобности и развития методик измерения  $\theta$  сейчас очень популярна в связи с перспективами применения супергидрофобных материалов и покрытий [14, 15, 96, 113]. Область использования супергидрофобных материалов весьма широка: от антиобледенительных составов [96] до предотвращения утечки в линиях электропередач путем нанесения соответствующих пленок на полимерные изоляторы [14]. Принято считать, что супергидрофобными являются материалы, у которых при смачивании водой  $\theta$  превышает  $150^\circ$  [14, 15]. По мнению авторов работы [14], гидрофобность –

поверхностное свойство материала, которое определяется не столько характеристиками материала в целом, сколько свойствами приповерхностного слоя вещества толщиной в несколько нанометров. На гладких поверхностях, меняя только химический состав, трудно достичь углов  $\theta$  более  $100\text{--}110^\circ$  [14, 15]. Опыты показали, что лучшие результаты по увеличению  $\theta$  наблюдается на шероховатых поверхностях, особенно, где удается сочетать микрошероховатость с наношероховатостью. В качестве таких систем, где достигается увеличение угла смачивания водой до  $150^\circ$  и более, предлагаются пленки, содержащие микронные частицы аэросила с нанесенным монослоем гидрофобизатора [15, 96]. В качестве гидрофобизаторов используют различные ПАВ с большими углеводородными радикалами в структуре молекулы, фторсодержащие диалкоксисиланы, силиконы и т.д. [15, 94].

Обратим внимание, что определение смачиваемости водой поверхности методом «сидячей капли» малопригодно для дисперсных материалов (сорбентов, катализаторов, наполнителей, присадок и т.д.). Самый надежный путь в этом случае определить гидрофильность или гидрофобность поверхности вещества – измерить на нем адсорбцию паров воды и паров какого-нибудь алкана, например н-гексана [51, 66]. Именно так поступали исследователи из известной киевской научной школы (ИФХ АН УССР), которые синтезировали высокогидрофобные кремнийорганические адсорбенты, в частности, полиметилсилоксан и полигидридсилоксан. Величина сорбции воды на таких адсорбентах даже в области капиллярной конденсации не превышает 0,1 монослоя [66]. Из рисунка 1.3 следует, что величина сорбции н-гексана на полигидридсилоксане на порядок превышает величину сорбции воды при относительном давлении паров, близком к 1.

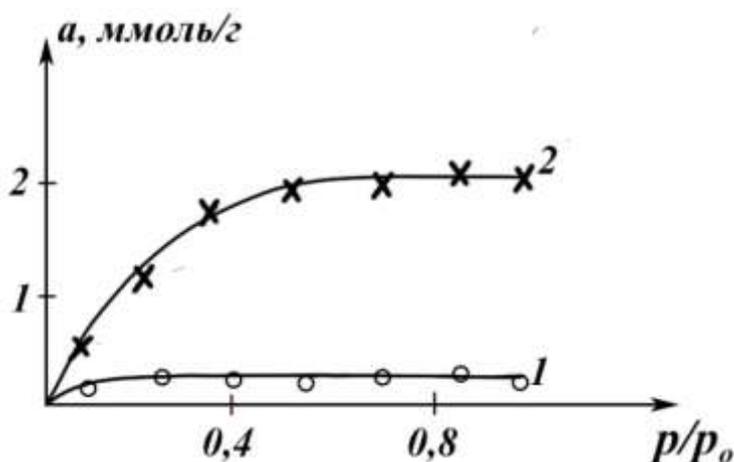


Рисунок 1.3 – Доказательство гидрофобности поверхности полигидридсилоксана (ПГС) путем измерения величины сорбции ( $a$ ) паров воды (1) или  $n$ -гексана (2) [66]

Исходя из изложенного выше, можно предложить такую трактовку определения гидрофобности как свойства. Гидрофобность – физико-химическое свойство молекул, веществ, поверхностей, характеризующее их слабое сродство к частицам воды. Усилению водоотталкивающих свойств твердого вещества способствует нанесение пленки гидрофобных агентов, обладающих хорошей адгезией к подложке [15, 83] и обеспечивающих сочетание микро- и наношероховатости в поверхностном слое вещества [14, 15, 96, 113].

## 1.2 Физико-химические методы регулирования сорбционных свойств поверхности металлов

### 1.2.1 Адсорбционное модифицирование

Поверхностное (адсорбционное) модифицирование металлов, оксидов, полимеров активно применяют для регулирования и улучшения свойств исходной твердой подложки. По Г.В. Лисичкину, поверхностно-модифицированный материал – это твердое тело, физические свойства которого определяются носителем (подложкой, матрицей), а химические – молекулярной природой привитого к поверхности носителя слоя молекул [37].

Адсорбционное модифицирование широко используют для гидрофобизации поверхности материалов. Для снижения поверхностной энергии  $\sigma_{\text{пл}}$  (на границе

раздела твердое тело–пар), что по уравнению Юнга необходимо для гидрофобизации [15, 97], на поверхность наносится наноразмерный слой гидрофобного агента – вещества с низкой поверхностной энергией. При нанесении фторорганических соединений с самой низкой  $\sigma_{\text{ТП}}$  (6,6–6,7 мДж/м<sup>2</sup>) на гладких поверхностях удается добиться углов смачивания порядка 120–125°. Чтобы выйти на углы смачивания, характерные для супергидрофобности (не менее 150°), как уже отмечалось, нужна шероховатость, а, значит, перспективно модифицирование дисперсных веществ.

Многие авторы отмечают также необходимость химического взаимодействия гидрофобного агента с подложкой, что препятствует удалению его молекул при длительном контакте с водой [14, 15, 83, 96, 113]. Наиболее активно для химической адсорбции используют перфторалкилметакриловые сополимеры, фтордецилполиэдрические силсесквиоксаны, функциональные перфтороксисиланы и полидиметилсилоксаны [14, 15, 94, 96, 113].

Фтороксисиланы с оксиметильными концевыми группами хемосорбируются на поверхности металла на химические активные центры, роль которых чаще всего выполняют поверхностные гидроксидные группы (рисунок 1.4).

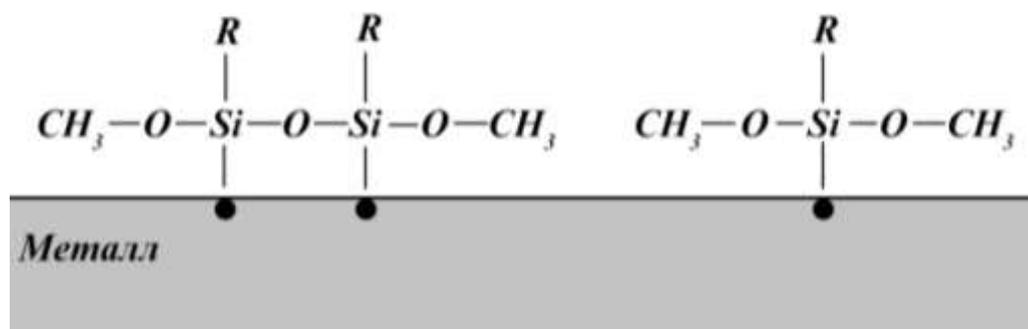


Рисунок 1.4 – Структура монослоя гидрофобного агента на поверхности металла (черные кружки – гидроксидные группы) [15]

При адсорбции на металле, как правило, образуется неплотный монослой модификатора. Химическое взаимодействие оксиметильных групп соседних адсорбированных молекул в присутствии молекул воды ведет к образованию

силоксановой связи с формированием двумерной полимерной сетки покрытия на металле [15]. Полученный монослой имеет ряд дефектов. В этом слое могут находиться молекулы модификатора, физически сорбированные на металле и связанные лишь силоксановыми связями с соседними молекулами в монослое. Кроме того, в силу описанных выше причин, в покрытии могут быть «прорехи», то есть участки поверхности, не закрытые гидрофобными молекулами.

Эти недостатки могут быть минимизированы, на наш взгляд, если при формировании защитного покрытия использовать идеи молекулярного наслаивания [6, 7] и, в частности, наслаивание разноразмерных молекул аммониевых соединений [29, 83, 115] (см. также п. 1.2.2). Избежать структурного несоответствия молекул адсорбата с активными центрами поверхности можно, например, путем ее предварительной стандартизации (увеличением концентрации этих центров или предварительным нанесением подслоя, структурно-подобного гидрофобному агенту) [6, 82].

Из других недостатков большинства рекомендуемых эффективных гидрофобизаторов [14, 15, 113] следует отметить их токсичность. Прежде всего, это касается фторорганических соединений. Экологическая небезопасность подобных покрытий [20] служит серьезным ограничением их применения в деликатных сферах: пищевой промышленности, здравоохранении, медицине и т.п. Еще серьезней последствия могут быть при утилизации объектов с нанесенными фторорганическими покрытиями [44]. Из рекомендованных в работах [15, 96] гидрофобных агентов экологически приемлемыми являются полидиметилсилоксаны. По сути, это силиконы с малыми алкильными радикалами. Подобные препараты используют при обработке хирургических инструментов, в стоматологии и медицинском протезировании [56, 94].

Следует обратить внимание, что гидрофобизация поверхности материалов защищает их не только от повышенной влажности, от различных загрязнений, развития плесени и коррозии, предотвращает токи утечки и обледенение поверхностей, но и делает дисперсные материалы перспективными

наполнителями и присадками полимеров, смазок, сплавов, защитных лакокрасочных покрытий, защитных неорганических покрытий, в том числе, – на фосфатно-хроматном связующем и т.д. [15, 52, 56, 83, 113, 119].

Одним из методов «мягкой химии» в приготовлении наноструктурированных материалов является адсорбционное модифицирование поверхности металлов и других твердых веществ с применением ПАВ [1, 83]. В данном случае основным используемым свойством ПАВ является их способность адсорбироваться на границах раздела фаз и менять при этом поверхностное натяжение. ПАВ используются во многих технологических процессах, где необходимо регулирование смачивания, например, для придания поверхности гидрофобных свойств [47] (рисунок 1.5).

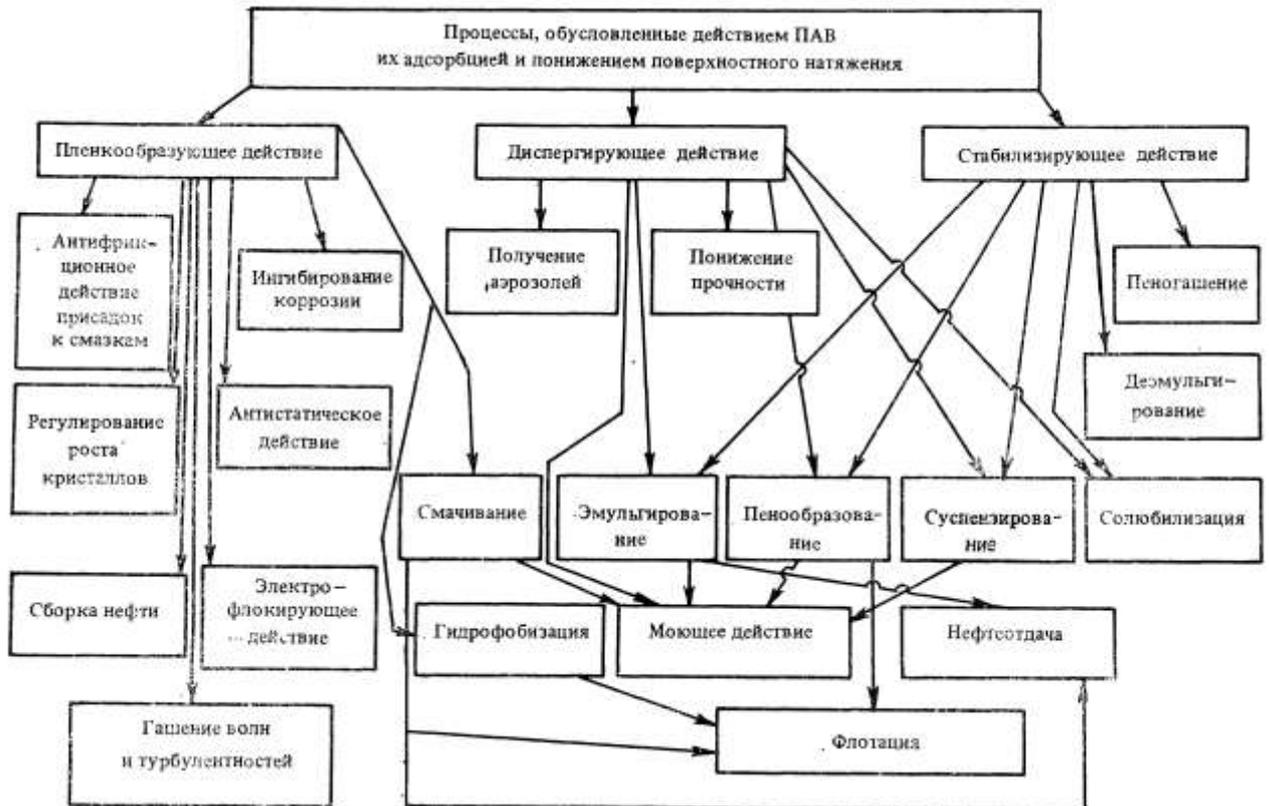


Рисунок 1.5 – Взаимосвязь действия ПАВ в различных процессах [1]

В работах Ворончихиной Л.И. и сотр. исследовали закономерности и механизм адсорбции катионных ПАВ на поверхность различных подложек [12, 13]. В частности, адсорбцию четвертичных солей пиридиния проводили из водных растворов с концентрацией ниже критической концентрации

мицеллообразования (ККМ) и оценивали по изменению концентрации ПАВ в равновесном растворе интерферометрическим, спектрофотометрическим методами и по изотермам поверхностного натяжения. Авторы обнаружили, что величина адсорбции ПАВ на металлизированном алюминием стекловолокне систематически в среднем на 25 % выше, чем в тех же условиях на стекловолокне и может достигать 0,1 мкмоль/г. Также были сделаны следующие выводы: в области низких концентраций порядка  $10^{-4}$  моль/л, до ККМ ( $10^{-3} \div 10^{-2}$  моль/л) адсорбироваться могут только ионы пиридиния на отрицательно заряженной поверхности волокон (заряд обусловлен диссоциацией поверхностных гидроксидных групп в водном растворе). В этом случае вероятна горизонтальная ориентация молекул ПАВ, что обеспечивает довольно высокую гидрофобизацию поверхности даже при невысоких степенях заполнения поверхности. При увеличении концентрации вплоть до ККМ завершается формирование гидрофобного адсорбционного слоя с вертикальным расположением углеводородных радикалов с одновременным протеканием ассоциации молекул ПАВ в объеме раствора и образованием мицеллярной фазы. В диапазоне концентраций, отвечающих по порядку величины ККМ, существование такой гидрофобной поверхности энергетически не выгодно, наблюдается образование второго монослоя. Вследствие гидрофобных взаимодействий между алкильными цепями первого монослоя и молекул адсорбата, полярные группы последних ориентируются в водную фазу и поверхность становится более гидрофильной. Следует обратить внимание, что точно такую же картину для других катионных ПАВ описывает А.А. Абрамзон. Обсуждаемые факты означают, что для получения гидрофобного монослоя ПАВ на твердой поверхности необходимо работать при концентрации ПАВ около 0,1 ммоль/л. Простой пересчет показывает, что при типичных молекулярных массах ПАВ в диапазоне 200–500 приведенная концентрация отвечает водным растворам ПАВ с массовой концентрацией порядка 0,01 масс. %. Авторы исследования также изучали десорбцию нанесенных ПАВ в воде и в водно-спиртовом растворе в течение

суток. Опыты показали, что во всех случаях после десорбции на поверхности волокон оставался недесорбированный слой, что свидетельствует об образовании прочно связанных с поверхностью молекул ПАВ. Также было отмечено, что увеличение длины углеводородного радикала ПАВ приводит к возрастанию степени ассоциации и адсорбции на поверхности сорбента. Наличие нанопленок ПАВ на поверхности волокна позволяет, гидрофобизируя поверхность, уменьшать контактное сопротивление между волокнами, снизить силы трения и слипания, повысить рассыпаемость волокон.

В работе Г.В. Лисичкина и сотр. (МГУ) также применялся метод нанесения катионных ПАВ на металл – химическое модифицирование наночастиц серебра четвертичными аммониевыми основаниями с целью регулирования гидрофильно-липофильных свойств твердой поверхности [36, 37].

### **1.2.2 Наслаивание веществ-модификаторов на металлах**

В 2001–2016 г.г. в СПГУ под руководством А.Г. Сыркова был разработан инновационный подход к получению поверхностно-наноструктурированных металлов [17, 29, 38, 43, 57, 58, 62, 83, 86, 119], получивший название «наслаивание разноразмерных молекул модификаторов на металле» [83, 84, 110, 121]. По сравнению с широко известным методом молекулярного наслаивания (МН), развитым Алесковским, Кольцовым и их научной школой [6, 28], метод, разработанный в СПГУ, имеет следующие особенности. Во-первых, он ориентирован, прежде всего, на исходные металлические подложки (дисперсные и компактные). Во-вторых, он оперирует нетипичными для МН реагентами-модификаторами (ЧСА и органокремнийгидридами со связью Si–H в структуре молекулы). В-третьих, и это самое главное, – метод построен на формировании в поверхностном слое металла пленки разноразмерных молекул аммониевых и кремнийорганических соединений, которая обеспечивает необычные (новые) свойства модифицированного металла [16, 87, 90, 104, 115, 118, 120, 123]. В-четвертых, что немаловажно для внедрения метода в практику (это уже произошло [17, 29, 43, 58, 62, 83]), – разработанные на сегодня варианты метода

реализованы при комнатной температуре и атмосферном давлении [50] и, как правило, вещества-модификаторы наносятся на металл из газовой фазы.

Разработанные и научно обоснованные подходы к адсорбционному модифицированию поверхности твердых тел в настоящее время применяют не только в СПГУ, но и в других университетах. Тутов Е.А. и Al-Khafaji, например, используют идеологию метода наслаивания разноразмерных молекул (НРМ) для модифицирования портланд-цементов. Хемосорбция триамина из газовой фазы позволила названным исследователям улучшить гидростабильность и электрофизические свойства портланд-цементов [125].

Безусловно, метод НРМ на металлах является развитием идей нашего Учителя – В.Б. Алесковского. Речь идет, в первую очередь, об идеологии химической сборки твердых веществ (метод МН – частный случай). В основу химической сборки и метода МН положено последовательное наращивание монослоев структурных единиц заданного химического состава и строения на поверхности твердофазной матрицы. Метод МН относится к так называемому матричному синтезу [6]. Синтез монослоев и более сложных многозонных структур основывается на проведении необратимых в условиях эксперимента химических реакций между функциональными группами (ОН–, Н–, ОСН<sub>3</sub>, –Сl и др.) на поверхности твердого тела и молекулами подводимого извне реагента. Используемые модификаторы поверхности и выделяющиеся продукты реакции не должны вступать в химические взаимодействия между собой. Методом МН можно осуществить поатомную химическую сборку поверхностных нано-, микро- и макроструктур путем многократного чередования химических реакций по заданной программе. Принципы, которые были заложены в основу метода МН (химической сборки), исходя из многочисленных исследований отечественных [4, 23–25, 34, 91, 99, 107, 124] и зарубежных ученых [5, 21, 47, 111, 127], обеспечивают воспроизводимое формирование на поверхности твердого тела (подложки) структур с точностью до монослоя [7].

Типичный пример, который обычно приводят для иллюстрации метода МН – наращивание титанооксидных слоев на поверхности кремнезема (силикагеля) с функциональными ОН-группами путем попеременной обработки твердой подложки парами  $TiCl_4$  и  $H_2O$  [6, 7]. В работах зарубежных ученых в настоящее время чаще всего используют металлоорганические соединения ( $M=Ti, Al$  и др.) [111] вместо летучих хлоридов. Синтез на подложках с гидроксидными группами наиболее распространен, как при реализации метода МН, так и в случае ALD (Atomic Layer Deposition), близкого по смыслу к МН [107, 111]. Это связано с тем, что и оксидные, и металлические материалы имеют на своей поверхности ОН-группы [6, 9, 15, 42, 124].

Возвращаясь к разработанному в СПГУ методу НРМ на металлах, следует отметить, что гидроксидные группы присутствуют на реальной поверхности изученных металлов (Al, Cu, Ni, Fe), что подтверждено, в частности спектрами распределения центров адсорбции (РЦА) индикаторным методом [115]. Выяснилось, что даже на поверхности Al-порошка марки ПАП-2, содержащей нанопленку стеарина, такие группы наличествуют. Но наибольший вклад во взаимодействие с ЧСА, наносимыми из газовой фазы, вносят, по данным РЦА-спектров, электроноакцепторные центры. В качестве таких центров, по мнению авторов работ [38, 62, 115], могут вступать атомы металла в поверхностном слое исходной подложки. На медных подложках (порошок ПМ-1) и на поверхности стали (Сталь 3) после обработки ЧСА, по данным РФЭ-спектроскопии, происходит заметное снижение энергии связи характеристического уровня металла  $M2p_{3/2}$ , что связывается со смещением электронов по схеме  $M \leftarrow ЧСА$  [38, 120]. На Al-порошках при взаимодействии с низкомолекулярным триамоном ( $C_1$ – $C_2$ -радикалы) количество электроноакцепторных кислотных центров Льюиса с  $pK_a=14,2$  (где  $K_a$  – константа ионизации органического индикатора) уменьшается более, чем в 2 раза [62]. При взаимодействии с алкамоном ( $C_{17}$ -радикал у атома азота) количество названных центров Льюиса снижается в 1,5 раза. Совместная обработка Al-порошка ПАП-2 триамоном и алкамоном резко снижает (в десятки

раз) число поверхностных электроноакцепторных центров исходного порошка. Таким образом, полученные данные о механизме взаимодействия разноразмерных молекул ЧСА с металлической подложкой свидетельствуют, что оно основано на донорно-акцепторных свойствах ЧСА и подложки. Вспомним, что, по данным квантово-химических расчетов, молекулы ЧСА являются весьма электрононасыщенными системами [28, 110], а металлы имеют вакантные орбитали [6, 42, 92]. Триамон по результатам названных расчетов оказался, как и следовало ожидать, лучшим нуклеофилом из использованных препаратов на основе ЧСА. Поэтому он более активно провзаимодействовал с электроноакцепторными центрами металла, чем алкамон. Когда оба препарата одновременно присутствуют на поверхности металла, донорно-акцепторное взаимодействие ЧСА–подложка, вероятно, усиливается за счет подобного взаимодействия «нуклеофил–электрофил» (триамон–алкамон). Это своего рода синергетический эффект, который отражается на свойствах образца: он становится более гидрофобным и проявляет свои повышенные антифрикционные свойства при добавлении в смазочные материалы [62, 104, 115].

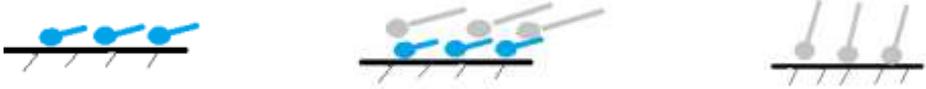
Состав ЧСА описывается общей формулой  $[R_1R_2R_3R_4N]X$ , где  $R_i$  – органическая группа, непосредственно связанная с атомом азота в гидрофобном катионе,  $X$  – неорганический анион. ЧСА относятся к катионным ПАВ. В работе [27] исследовали адсорбцию додецилсульфата натрия (анионного ПАВ) и ЧСА – цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) – на поверхности карбоната кальция с удельной поверхностью  $0,4 \text{ м}^2/\text{г}$ . Об адсорбции судили по убыли концентрации ПАВ в растворе. Об изменении свойств поверхности при адсорбции судили по электрокинетическому потенциалу частиц  $\text{CaCO}_3$ , а также – по результатам смачивания водой твердой поверхности. СТАВ проявил большую адсорбционную активность, связанную со специфическим взаимодействием катиона ПАВ с твердой поверхностью. На первой стадии адсорбции образуется монослой ПАВ, приводящий к сильной гидрофобизации поверхности [27]. На второй стадии образуется плотноупакованная бислойная структура, в которой ионы второго слоя

ориентированы полярными группами в раствор. Описанная картина аналогична описанной Абрамзоном для адсорбции катионных ПАВ [1]. Ряд исследователей (Е.В. Грибанова и сотр. из СПбГУ), изучив адсорбцию разных катионных ПАВ на твердом теле, пришли к выводу, что электростатическое взаимодействие катиона ПАВ с отрицательно заряженными центрами поверхности не является определяющим механизмом для адсорбции ПАВ [83].

С учетом этого, авторы работ [17, 58] пришли к следующему выводу. Если свести к минимуму электростатическое взаимодействие ЧСА и поверхности, например, адсорбируя ЧСА из газовой фазы, то проще и корректнее будет изучить механизм образования химической связи адсорбата с твердой поверхностью.

В работе [17] с применением современных методов EDX-спектроскопии и РФЛА доказана и количественно охарактеризована адсорбция катионных препаратов на основе ЧСА (триамина и алкамина), соответствующая монослойному покрытию (на уровне 0,3–0,6 мол.%). Адсорбцию проводили из паровой фазы при комнатной температуре и давлении паров ЧСА 0,7 мПа. В качестве исходных металлов использовали образцы со стандартизированной поверхностью (см. Главу 2) в виде стальных пластин (Ст 3) и Al-пудры марки ПАП-2. При мягких температурах нанесения ЧСА маловероятно разрушение каких-либо химических связей молекулы ПАВ при адсорбции, которая подтверждается гравиметрически, методами РФЛА, EDX- и РФЭ-спектроскопии. Устойчивость адсорбционного слоя ПАВ, полученного из паров соответствующих ЧСА, к воздействию вакуумирования (в методах РФЛА и РФЭ) свидетельствует в пользу достаточно прочной связи адсорбированных молекул ЧСА с металлом. Эта связь возможна за счет донорно-акцепторного взаимодействия ЧСА и электроноакцепторных центров поверхности металла. Нельзя исключать также, учитывая дифильность молекул ЧСА [1], участие в механизме хемосорбции молекул ЧСА их оксиэтильных фрагментов, полярной группы аниона и гидроксидных групп реальной поверхности металла [38, 83, 115]. Подтверждение этих схем адсорбции ЧСА методом РФЭ-спектроскопии удалось получить на

стальных пластинах [17, 38], на порошке меди (ПМ-1) [43, 58] (рисунок 1.6). РЦА-спектры подтвердили корректность обсуждаемых схем адсорбции на Al-порошке (ПАП-2) [62, 115] (таблица 1.1)



| Наполнитель: | М/Т                     | М/Т/А                   | М/А                     |
|--------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|              | $a_{H_2O}=0,0268$       | $a_{H_2O}=0,0260$       | $a_{H_2O}=0,0299$       |
| EDX (6кВ):   | [N]=0,35ат.%            | [N]=0,71ат.%            | [N]=0,21ат.%            |
|              | $F_{тр1} \sim D_1=1100$ | $F_{тр2} \sim D_2=270$  | $F_{тр3} \sim D_3=1300$ |
| РФЭС:        | $E_{св} (N1S)=402,5эВ$  | $E_{св} (N1S)=404,2эВ$  | $E_{св} (N1S)=402,1эВ$  |
|              | $E_{св} (Cu2p)=933,2эВ$ | $E_{св} (Cu2p)=932,8эВ$ | $E_{св} (Cu2p)=933,5эВ$ |

Рисунок 1.6 – Предположительная схема ориентации молекул ПАВ на металле (M=Cu) и ее взаимосвязь с измеренными трибохимическими характеристиками

системы (смазки с наполнителем;  – молекула триамина;  – молекула

алкамона; ,  – соответствующие органические радикалы;  –

низкомолекулярный (полярный) анион;  $F_{тр}$  – сила трения,  $D$  – показатель трения)

[58]

Таблица 1.1 – Сопоставление кислотности поверхности ( $H_0$ ) порошков на основе алюминия, количества активных центров ( $q$ ) с разными  $pK_a$  (9,5 и 14,2) и трибологических характеристик\* индустриального масла И-20 с добавкой модифицированного алюминия

| Вид дисперсной добавки (1 мас. %) к смазке | Сорбция воды добавкой (г/г) из насыщенных паров | Значения $f$ | Значения $F_{тр}, Н$ | Величина $D$ в смазке | $q$ , мкмоль/г |        | $H_0$ |
|--|---|--------------|----------------------|-----------------------|----------------|--------|-------|
|  |   |              |                      |                       | $pK_a$         | $pK_a$ |       |
|  |   |              |                      |                       | 14,2           | 9,5    |       |
| Al (исх.)                                  | 0,0023  | 0,0092       | 45,06                | 1690                  | 6,63           | 4,95   | 9,65  |
| Al/Т/А                                     | 0,0016  | 0,0074       | 36,05                | 1000                  | 2,57           | 2,75   | 8,54  |
| Al/Т                                       | 0,0017  | 0,0077       | 37,60                | 780                   | 2,83           | 3,62   | 7,77  |
| Al/А                                       | 0,0021  | 0,0076       | 37,03                | 910                   | 4,50           | 2,99   | 7,06  |
| Al/(А+Т)                                   | 0,0013  | 0,0064       | 31,57                | 300                   | 0,24           | 2,28   | 6,32  |

\*f – коэффициент трения,  $F_{тр.}$  – сила трения при нагрузочном давлении  $P = 17$  МПа (пара трения: сталь - бронза);  $D$  – интегральный показатель трения при  $P = 51$  МПа (пара трения: сталь-сталь)

Суммируем основные результаты полученные предыдущими исследователями, о влиянии схемы адсорбции ЧСА на гидрофобный эффект поверхности модифицированного металла. Исходили из того, что, чем меньше величина сорбции воды в насыщенных парах при фиксированном времени (168 ч), тем гидрофобнее образец. При использовании грубодисперсного Al-порошка, применяемого в электронной промышленности (ГОСТ 48-58-43), который не содержал стабилизирующих добавок органических соединений на поверхности, получили следующий ряд повышения гидрофобности (1.6) [17]:

$$\leftarrow \frac{Al/T/A > Al/(A+T) > Al/T > Al/ГКЖ \approx Al/A}{\text{усиление гидрофобных свойств}} \quad (1.6)$$

Анализ этих данных показывает, что наиболее гидрофобными являются образцы, содержащие оба модификатора (триамон и алкамон) с разноразмерными молекулами. Образец сравнения Al/ГКЖ с нанесенным этилгидридсилоксаном из паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ-94 – известного промышленного гидрофобизатора [94]), не дает заметного водоотталкивающего эффекта. Иное дело, когда он наносится на органотфильную поверхность Al-порошка марки ПАП-2 с нанесенной в заводских условиях стеариновой нано пленкой (1.7) [17, 29]:

$$Al/ГКЖ > Al/(A+T) > Al/T/A > Al/T > Al/A \approx Al \quad (1.7)$$

В этом случае Al/ГКЖ становится лидером по гидрофобности. Величина сорбции воды на лучшем из образцов с нанесенными разноразмерными молекулами ЧСА – Al/(A+T) – примерно в 2 раза меньше, чем на достаточно гидрофобном исходном порошке ПАП-2, что является позитивным результатом в контексте актуальной темы «супергидрофобность» [29]. Сопоставление данных, полученных на нестабилизированных и стабилизированных Al-порошках,

позволяет выделить следующие тенденции. Повышению гидрофобности образца, как правило, способствует улучшение средства наносимой защитной пленки к металлической подложке; наилучший эффект дают двухкомпонентные (Т–А) пленки. Еще одно интересное наблюдение состоит в том, что нанесенный триамон, несмотря на небольшие алкильные радикалы, в обоих случаях дает лучший водоотталкивающий эффект, чем более гидрофобный алкамон со значительным (C<sub>17</sub>-) углеводородным радикалом у атома азота. Это еще раз подтверждает, что для повышения гидрофобности важнее средство пленки гидрофобного агента к подложке. В случае триамона, очевидно, это достигается за счет стерической доступности (из-за малых C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>-радикалов) нуклеофильных центров молекулы ЧСА, что актуально, для формирования донорно-акцепторного (стабилизирующего систему) взаимодействия по схеме М←ЧСА [83, 110].

В целом, обозначенные тренды в формировании гидрофобных свойств образцов, содержащих адсорбированные ЧСА, соблюдаются и для других металлов: меди (исходный порошок ПМ-1) (1.8) и никеля (исходный порошок – ПНК) (1.9) [43, 58]:

$$\text{Cu/T/A} > \text{Cu/T} > \text{Cu/A} > \text{Cu/(A+T)} > \text{Cu} \quad (1.8)$$

$$\text{Ni/T} > \text{Ni/T/A} > \text{Cu/(A+T)} \approx \text{Ni/A} > \text{Ni} \quad (1.9)$$

←—————  
усиление гидрофобных свойств

Выход в лидеры образца Ni/T среди образцов на основе никеля связывается с лучшей стабилизацией триамона на поверхности карбонильного никеля [43, 83]. По данным специалистов в области карбонильных металлов, в поверхностном слое последних находится около 15 видов низкомолекулярных углеродсодержащих соединений [74, 75].

Особенностью адсорбции ЧСА на Al-, Cu- и Ni-порошках является то, что их удельная поверхность (размер и форма частиц) заметным образом не меняется по сравнению с исходной подложкой и имеет следующие значения [43, 58]. Для образцов на основе ПАП-2 – 2,6±0,2 м<sup>2</sup>/г; для образцов на основе ПМ-1 – 0,34±0,2 м<sup>2</sup>/г; для образцов на основе никеля ПНК–УТЗ – 0,5±0,1 м<sup>2</sup>/г. Частицы

полученных образцов, содержащих ЧСА и органогидридсилоксан в поверхностном слое, в среднем, имеют размер порядка от одного до нескольких микрон [43]. По Л.Б. Бойнович подобные системы с бимодальным распределением частиц по размерам (субмикронные частицы металла и нанометровый по толщине слой ЧСА) представляют интерес для создания супергидрофобных материалов. Однако, измерить краевой угол смачивания водой порошка и доказать, что он не менее  $150^\circ$ , – нетривиальная экспериментальная задача. Но даже в таком дисперсном виде (без компактирования) синтезированные образцы представляют большой научно-практический интерес для катализа, сорбции, создания новых материалов на органополимерной и неорганической основе, в том числе для электронной техники [25, 34, 127].

Интерес к дисперсным металлам существовал всегда [9, 42], но в последние годы он усилился в связи с развитием нанотехнологии и стал предметом многих исследований физико-химической направленности [18, 48, 49, 52, 54, 72, 93, 100, 106].

Современный этап изучения дисперсных металлов и материалов на их основе характерен применением не только прецизионных инструментальных методов (АСМ, СТМ, EXAFS и др.), но и активным моделированием строения наноструктур и их свойств [28, 25, 34, 46, 48, 71, 105, 110]. В цитированных работах идет речь о моделировании небольших кластеров металла (до 8 атомов) [48] с использованием программного пакета GAMMES–9.0 [105]; о квантово-химическом моделировании адсорбции метандиола на меди, серебре и золоте [46, 71].

В контексте данной работы не меньший интерес представляет численное моделирование временных зависимостей величины сорбции образцов при длительном взаимодействии с насыщенными парами воды. Описание этих зависимостей проводили для образцов на основе алюминия в работах [17, 29]. Но только Камаловой удалось снизить относительную погрешность описания зависимости до 9%, используя в качестве одной из аппроксимирующих функций

«гауссиану» (функцию Гаусса). Но сделано это было только для образца одного вида – Al/T. Представляется актуальным улучшить качество аппроксимации и расширить набор образцов, содержащих ЧСА, для порошка меди стабилизированного (ПМС-1). Для этого объекта имеется еще один неизученный аспект. Неизвестно, можно ли будет улучшить гидрофобность и ее стабильность во времени для уже достаточно гидрофобного промышленного металлического порошка (ПМС-1), содержащего в поверхностном слое водостойкую пленку веществ на основе ПАВ?

Обращение к функциям экспоненциального типа для описания временных зависимостей адсорбции – вполне естественно. Экспоненту используют для описания кинетики сорбции в химико-технологических процессах [60] и для аппроксимации процессов переноса молекул воды в мелкодисперсных средах [35].

В проведенных ранее исследованиях решалась вполне понятная академическая задача – изучить влияние состава и строения поверхностного слоя образцов на основе металлов на гидрофобность. Специальных задач по поиску супергидрофобных образцов не ставилось, так как они дисперсные, а не компактные, на которых можно строго доказать супергидрофобность, измеряя принятыми методиками краевой угол смачивания водой и угол скатывания [96]. Поэтому на защите диссертации Камаловой никто, кроме профессора О.А. Шиловой – специалиста в этой области, не заметил, что на компактных образцах меди с нанесенными триамоном и алкамоном диссертант зафиксировал юнговский угол смачивания водой в  $125^\circ$  [29]. По Л.Б. Бойнович, это максимальный угол смачивания, который по теории можно получить на обычной гладкой поверхности, хемосорбируя гидрофобные агенты, если дополнительно не решать проблему увеличения шероховатости путем нанесения частиц, обладающих шероховатостью на микро- и наноуровне [14, 15].

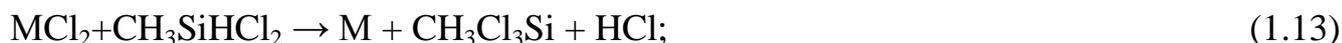
Таким образом, анализ проведенных ранее исследований показывает, что есть новый неизученный объект – порошок меди ПМС-1, – который может

служить перспективной твердофазной матрицей для синтеза различных бислойных структур на поверхности, содержащих аммониевые и кремнийорганические соединения. Синтез более двух различных нанослоев на металле, как показали исследования Быстрова [17] и Силиванова [62], как правило, не дает увеличения гидрофобности образцов. Поскольку, в отличие от ПМ-1, ПМС-1 содержит органофильную пленку на поверхности, не исключено, что в качестве «эффективного» подслоя можно использовать не только триамон. Но это надо проверить экспериментально. Учитывая, что ПМС-1 является востребованным промышленностью материалом, усиление его гидрофобности и повышение стойкости к длительному воздействию паров воды при относительном давлении  $p/p_0$  близком к 1, также является важным направлением исследования. В этой связи создание математического описания, имеющего понятную физико-химическую интерпретацию, для временных зависимостей величины сорбции воды позволит решить актуальную задачу фундаментальной науки – прогноз поведения синтезированных веществ и изменения их свойств в экстремальных условиях.

### 1.2.3 Твердотельный гидридный синтез (ТГС) металлов

ТГС металлов основан на восстановлении при нагревании и по заданной программе твердых соединений металлов ( $M=Ni, Fe, Cu$  и др.) в открытой проточной системе летучими элементородородными соединениями в области термостабильности последних [12, 31]. ТГС является перспективным методом получения поверхностно-наноструктурированных металлов и их модификации [40, 98]. Разработаны теория и более десятка разновидностей ТГС металлов с регулируемой термо-химической стабильностью металла и энергией связи электронов поверхностных атомов [43, 58, 119]. В основу метода ТГС положены более 50 впервые осуществленных твердотельных реакций восстановления металлов гидридами N, C, Si [79, 81]. Наиболее известные из них приведены ниже (1.10–1.14) [80, 83]:





Установлено, что восстановление исходных твердых хлоридов (оксидов) никеля, меди, железа сопровождается хемосорбцией восстановителя в субмонослойном количестве на металле [80]. Развиты и экспериментально подтверждены методами РФЭ- и ИК-спектроскопии представления о донорно-акцепторном механизме гетероатомного взаимодействия  $\text{M} \cdots \text{Э}$  при адсорбции элементводородного соединения ( $\text{Э} = \text{N}, \text{C}, \text{Si}$ ) на металле (M) и о роли адсорбции в формировании структуры и физико-механических свойств поверхности металла [81].

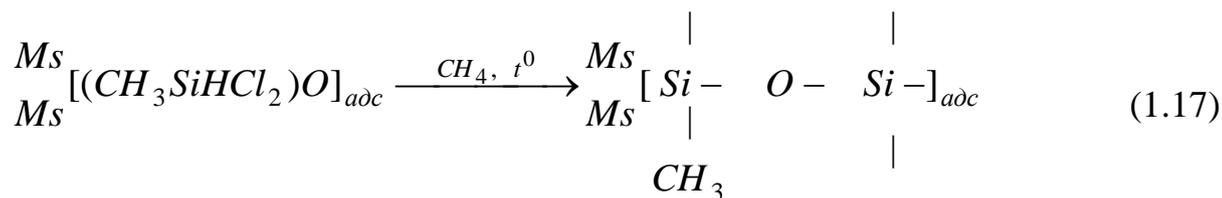
В Si–C-содержащих металлических продуктах ТГС, которые получены последовательным восстановлением соединений Ni, Cu, Fe в парах кремнийгидридных реагентов и метаном при нагревании, обнаружено, что увеличение энергии связи электронов уровня Si2p в поверхностном слое, по данным РФЭС, от 102 до 106 эВ, не описанное ранее для подобных по составу металлокерамических систем, происходит закономерно со снижением химического сдвига уровня  $\text{M}2\text{p}_{3/2}$  металла и жаростойкости образцов на воздухе [79, 80].

Восстановление до металла в ТГС сопровождается хемосорбцией гидридного реагента или продукта его окисления по схеме (1.15):



где  $\text{M}_S$  – поверхностный атом металла,  $\text{R} = -\text{NH}_2, -\text{SiH}_3, -\text{CH}_3, -\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ .

Особый интерес представляют реакции (1.13) и (1.14) восстановления в парах метилдихлорсилана (МДХС). Твердые продукты восстановления в МДХС схематично изображены в левой части уравнений (1.16) и (1.17) соответственно.



После химико-термической обработки метаном в условиях ТГС ( $600^\circ C < 700^\circ C$  – температуры деструкции  $CH_4$  в газовой фазе) формируются металлические продукты с уникальным строением и свойствами. По схеме (1.16) получается дисперсный металл, содержащий на поверхности кремнийкарбидные наноструктуры. По схеме (1.17) формируется металл с хемосорбированными метил- и карбосилокосновными структурами. Важно подчеркнуть, что в обоих случаях защитная пленка, содержащая Si–C-группы, связана с металлом силами химической природы. Толщина этой пленки, по оценкам методов электронной микроскопии и РФЭ-спектроскопии, не превышает 4–5 нм [80, 81]. Образцы, полученные по схемам (1.16) и (1.17), обладают чрезвычайно высокой жаростойкостью [83, 119].

Кроме того, реакции, подобные процессам (1.10) – (1.17), были проведены на кремнеземных подложках [78]: с Si–ОН функциональными группами (силикагель) и с группами Si–Н на поверхности (полигидридсилоксан). Металлизированные кремнеземные носители представляют интерес не только для катализа и конструкционного материаловедения [79]. В принципе, при соответствующем подборе реагентов здесь автоматически получаются материалы с бимодальным распределением частиц по размерам, востребованные для создания супергидрофобных покрытий [14, 15]. В этой области уже используют аэросил с гидрофобным монослоем, отмечая ее механическую непрочность [14]. Аэросил – разновидность кремнезема, – на котором хорошо хемосорбируются хлориды металлов [6, 7, 83]. При восстановлении нанесенных хлоридов за счет

металлизации возможно получение механически более прочной системы вида гидрофобизированный нанослой металла – кремнеземная подложка с субмикронным размером частиц.

Гидрофобные свойства металлических продуктов ТГС систематически не исследовали. Но есть указания на высокую гидрофобность полученных объектов: частицы синтезированных порошков способны неделями плавать на поверхности воды; порошки хорошо себя показали как наполнители различных воскопарафиновых композиций и кремнийорганических эмалей [78, 79]. Некоторые из синтезированных в 1989–1990 г.г. твердых продуктов ТГС сохранились в нашей лаборатории. Поэтому есть редкая возможность измерить стандартным путем величину сорбции воды, оценить гидрофобность этих образцов, сравнив со свежеприготовленными образцами, полученными разными методами. Это и стало одной из задач выполненного исследования.

Развитие ТГС в последние годы связано с переходом на менее токсичные и взрывоопасные кремнийорганические восстановители: этил- и метилгидридсилоксаны, входящие в состав гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости [43, 58, 83].

Кроме того, разработан процесс, где все стадии, включая осушку исходного хлорида или оксида металла, проводят в среде метана особой чистоты. За счет этой инновации в синтезе на заключительных стадиях (1.16) и (1.17) удалось в 1,5 раза повысить гидрофобность металлических продуктов ТГС [43]. Механизм данного эффекта связан с блокированием гидрофильных центров поверхности на всех стадиях ТГС за счет хемосорбции метана на твердой поверхности [109].

Анализ термохимических свойств четырнадцати летучих гидридов В, С, N, Si, P, S, Ge, As показал, что мономерные молекулы гидридов N, С, Si являются относительно устойчивыми к нагреванию, при температурах, когда термодинамически благоприятно восстановление ими большинства металлов VIII группы, меди, золота, серебра, кадмия, ртути и, возможно, цинка (рисунок 1.7).

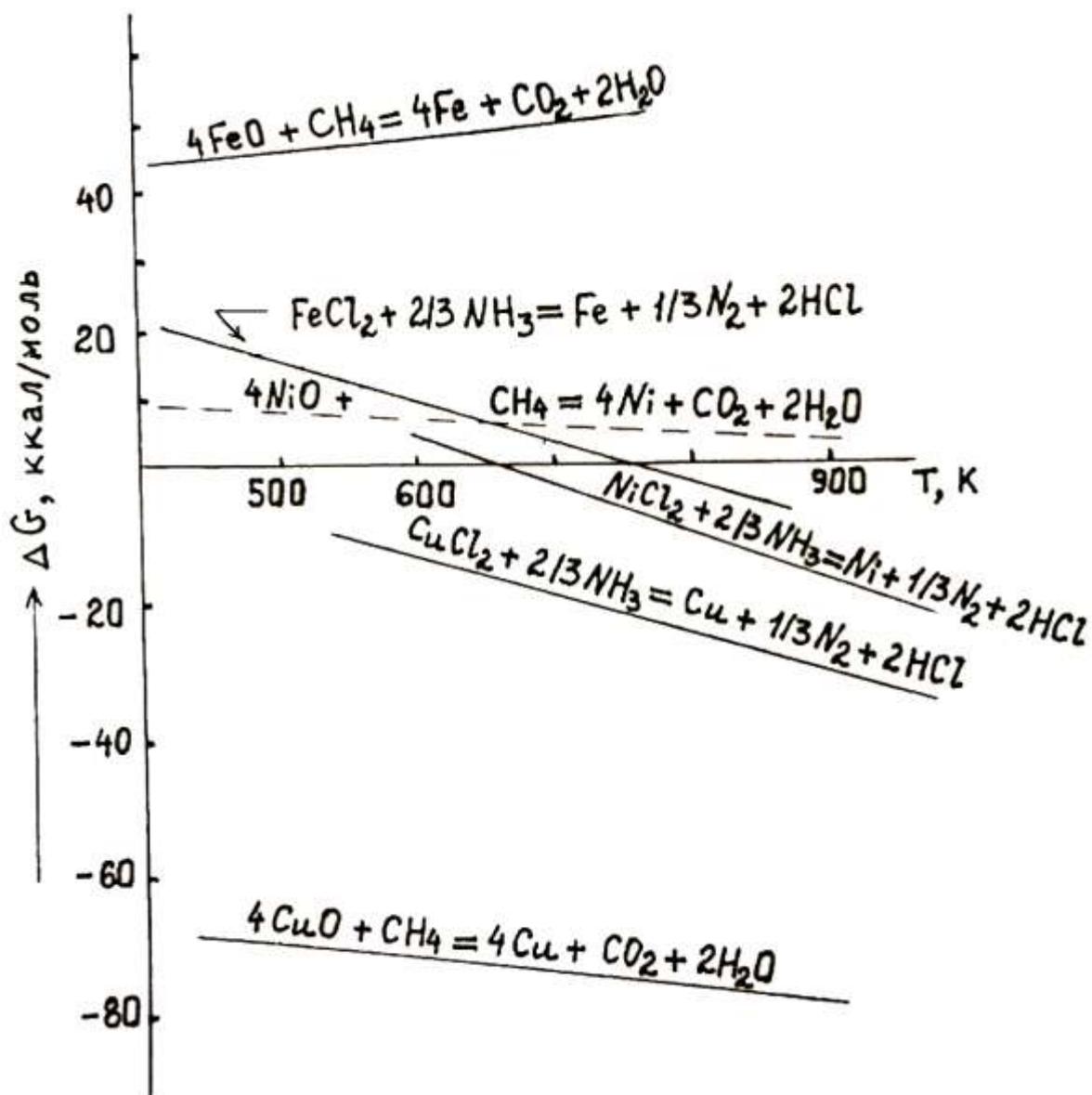


Рисунок 1.7 – Температурная зависимость изменения стандартного изобарного потенциала реакций восстановления гидридами хлоридов и оксидов металлов [79]

В работе [79] рассчитаны для равновесных условий  $\Delta G$  реакций восстановления различных металлов до элементарного состояния. В этих условиях отрицательное значение  $\Delta G$  достигается при восстановлении  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{NiCl}_2$ . Реальный эксперимент показал, что в условиях ТГС (вдали от равновесия) можно добиться восстановления до металла  $\text{NiO}$ , оксида  $\text{Fe}$  (II), для которых характерно положительное  $\Delta G$  в равновесных условиях (рисунок 1.7). Эти расчеты делались в середине 90-х годов прошлого века, когда методики термодинамического моделирования неравновесных процессов были недостаточно развиты.

В настоящее время, благодаря работам СПбГТИ (ТУ) под руководством А.А. Слободова метод термодинамического моделирования с помощью созданного программного продукта ASTICS уже достаточно апробирован для расчета различных сложных гетерогенных процессов, в том числе, – на Международном уровне [69, 112]. Основываясь на определении условий минимизации свободной энергии системы, метод позволяет рассчитать влияние температурного фактора на стехиометрию процесса и состав продуктов в реакции, определять движущие силы процесса и т.д.

Поэтому представляется актуальным и интересным провести термодинамическое моделирование ТГС металлов, например, для меди. Благоприятным моментом здесь является то, что есть опытные данные для сравнения [81].

Проведенный в этой главе обзор литературы по тематике диссертации позволил определить цель и задачи диссертационного исследования, сформулированные во Введении.

### **1.3 Выводы по главе 1**

1. Адсорбция, как один из видов поверхностных явлений, является важной составляющей в исследованиях различных веществ, в особенности дисперсных металлов. Рассмотрены основные типы и методы изучения адсорбции.

2. Рассмотрены особенности сорбции газов на металлах.

3. Исходя из материала, рассмотренного в данной главе, предложена трактовка определения гидрофобности как свойства. Установлено, что для усиления водоотталкивающих свойств (супергидрофобности) твердого вещества необходимо сочетание двух важных составляющих. Это нанесение пленки гидрофобных агентов, обладающих хорошей адгезией к подложке и наличие микро- и нанощероховатости в поверхностном слое вещества.

4. Рассмотрены физико-химические методы регулирования сорбционных свойств поверхности металлов: метод "наслаивания" разноразмерных молекул

модификаторов на металле" (метод НРМ) и твердотельный гидридный синтез (ТГС) металлов.

## ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Исходные материалы, реактивы

В данном исследовании объектами являются сорбционные свойства при взаимодействии с парами воды и гидрофобность поверхностно-модифицированных металлов, сформированных методом наслаивания разноразмерных молекул (НРМ) веществ-модификаторов и путем ТГС металлов.

Предмет исследования – особенности и закономерности формирования гидрофобности и сорбционных свойств модифицированных металлов и механизм восстановления меди в условиях ТГС.

В качестве основных исходных подложек для реализации метода НРМ использовали металлические порошки, выпускаемые отечественной промышленностью, с параметрами, приведенными в таблице 2.1. В качестве образца сравнения применяли также порошок медный ПМ-1 с удельной поверхностью  $0,34 \pm 0,02$  м<sup>2</sup>/г (см. Приложение Г, Д, Е).

Таблица 2.1 – Адсорбционно-структурные характеристики исходных металлических порошков, определенные методом БЭТ и методом лазерной дифракции (ПМС-1)

| Марка порошка | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Удельный объем монослоя азота, мл/г | Константа БЭТ |
|---------------|---|-------------------------------------|---------------|
| ПМС-1 (Cu)    | 0,16±0,02                               | 0,04                                | 17            |
| ПНК-УТЗ (Ni)  | 0,50±0,10                               | 0,11                                | 24            |
| ПАП-2 (Al)    | 2,62±0,10                               | 0,60                                | 26            |

В сериях сравнительных опытов использовали исходные подложки со стандартизованной поверхностью, характеризующиеся идентичными РФЭ-спектрами, адсорбционными свойствами и реакционной способностью при окислении (900°С, 300 с) [17, 58]

Все исходные металлические порошки до использования хранили в герметичных заводских упаковках. После использования металлических

порошков для синтеза и определения свойств, вскрытую упаковку закрывали с помощью зажима и помещали в герметичный эксикатор с прокаленным силикагелем. При измерениях сорбционных свойств в серии параллельных опытов использовали металлические порошки одинакового года выпуска.

Обработку исходных металлов производили парами следующих жидкостей:

– триамон – трис-(оксиэтил) метиламмоний метилсульфат  $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}_4^-]$ , ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  радикалы у атома азота), прозрачная бесцветная или бледно-желтая вязкая жидкость; хорошо растворим в воде [1]; содержание основного вещества в парах 99,7%;

– алкамон ОС-2 – катионный препарат с  $\text{C}_{17}$ -алкильным радикалом у атома азота, густая вязкая масса, желтая или желто-коричневая; растворим в дистиллированной воде с образованием эмульсии [1]; доля связанного азота не более 2,5% по массе;

– ГКЖ-94 (гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость) – моноэтилгидридсилоксаны  $[-\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{H})\text{O}-]_n$  при  $n=15-20$ , бесцветная или слегка желтоватая жидкость без механических примесей; легко превращается в гель в присутствии аминов, аминоспиртов, сильных кислот, промышленный гидрофобизатор поверхности материалов [94].

## **2.2 Методики поверхностного модифицирования дисперсных металлов.**

### **Установка для ТГС металлов**

Получение поверхностно-модифицированных металлов методом ТГС осуществляли на установке проточного типа (рисунок 2.1), 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

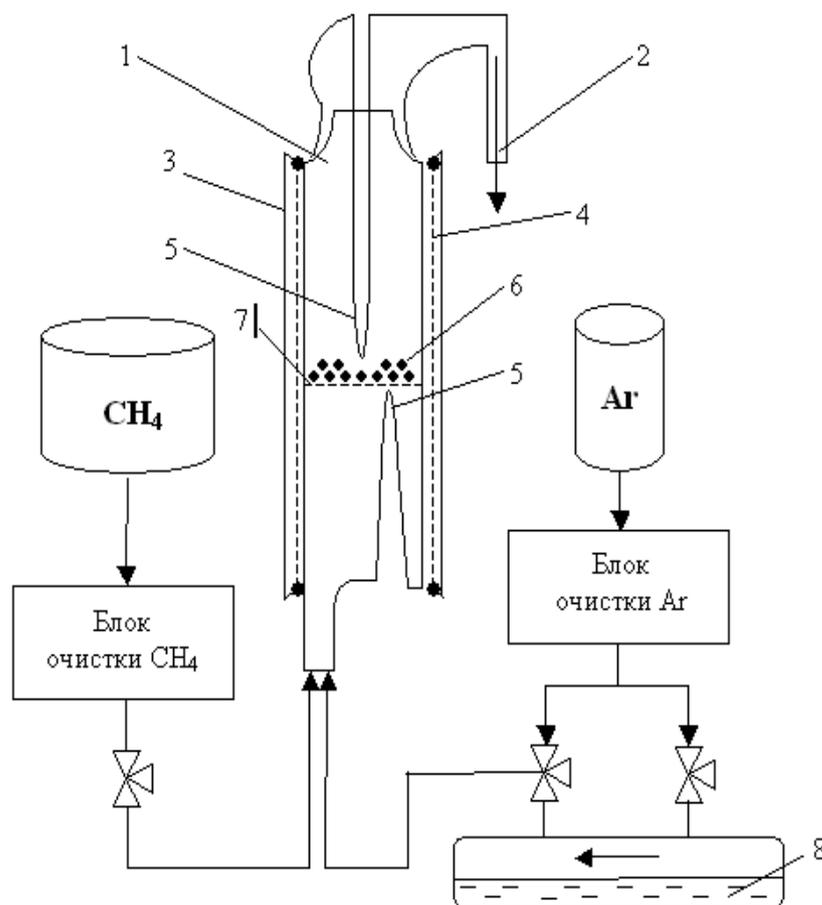


Рисунок 2.1 – Схема установки для твердотельного синтеза с реактором проточного типа: 1– реактор; 2 – поток отходящих газов; 3 – теплоизоляционный кожух; 4 – нагревательный элемент; 5 – термопарные карманы; 6 – образец (соединение металла); 7 – сетка; 8 – жидкий модификатор-восстановитель

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, имели близкую поверхность (не более нескольких м<sup>2</sup>/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°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 микровеберметра Ф050. Дополнительно восстановление твердой фазы до металла контролировали визуально, гравиметрически, методом РФЭ-спектроскопии, при восстановлении хлоридов металлов – по убыли содержания хлора в образце до следовых количеств. В сравнительных опытах в качестве исходного минерального сырья применяли оленегорский суперконцентрат (близок по составу к  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , до 99,5 масс. %), а в качестве простейшего кремнийгидридного восстановителя – моносилан высокой чистоты, используемый при производстве полупроводникового кремния.

Основными частями установки являются (рисунок 2.1):

- 1) реактор;
- 2) система отвода отходящих газов;
- 3) теплоизоляционный кожух;
- 4) нагревательный элемент (резистивная обмотка);
- 5) система контроля и регулирования температуры, снабженная термопарой;
- 6) образец (металл или исходные соединения металла);
- 7) впаянная в реактор сетка;
- 8) система подачи паров модификатора в реактор.

Реактор (1) – кварцевая трубка со специальной сеткой (7), на которой располагается образец соединения металла, который необходимо восстановить. Нагревательный элемент (4) представляет собой обмотанную вокруг кварцевой трубки нихромовую проволоку. Контроль температуры производился потенциометрически ХА-термопарами (поддержка постоянной температуры в

изотермической зоне). Метан подавали по силиконовому шлангу в реактор после тщательной очистки и осушки. Расход паров МДХС или гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости регулировали скоростью подачи газа-носителя аргона с помощью редуктора на баллоне, расход Ar составлял не более 0,25 л/мин и контролировался с помощью ротаметра.

Хемосорбцию модификаторов (ЧСА и этилгидридсилоксан) на металлах по методу НРМ проводили из газовой фазы в специальных реакторах. Реактор представляет собой стеклянный сосуд с закрывающейся крышкой (высота  $\approx$  20 см, диаметр  $\approx$  9 см). Модификатор в виде жидкости помещали на дно сосудов в определенном количестве, доводя слой жидкости до 1 см. В разные сосуды одинакового диаметра помещали различные модификаторы: А, Т, А+Т (соотношение 1:1) и ГКЖ. Модифицирование образцов происходило в специальных перфорированных контейнерах, которые помещали на сетку реактора над жидкостью вещества модификатора (А, Т, ГКЖ). Процесс НРМ 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 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). Выбор ПМС-1 обусловлен как широкой востребованностью, так и тем фактом, что на поверхности медного порошка уже присутствует гидрофобизирующая пленка стабилизатора на основе олеата натрия, наносимого в заводских условиях. 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  $\pm 0,1$  эВ.

### 2.3 Методы исследования и испытаний

#### *Измерение удельной поверхности образцов*

Для определения удельной поверхности металлических образцов, использовали метод БЭТ, получивший наибольшее распространение при исследовании поверхностей. Данный метод был предложен американскими учеными-исследователями Стивеном Брунауэром, Полом Хью Эмметом, Эдвардом Теллером в 1938 году (метод назван в честь его авторов).

Принципы метода БЭТ [19]:

1) проводят десорбцию всех веществ на поверхности рассматриваемого образца в результате нагрева последнего (термотренировка образца);

2) на поверхность исследуемого материала адсорбируют молекулы азота или аргона при низкой температуре ( $-196^{\circ}\text{C}$ ). Молекулы данных газов покрывают достигаемую для них поверхность монослоем.

Расчет удельной поверхности по уравнению БЭТ производили, исходя из следующих данных:

1) количества газа, которое адсорбировалось на единице массы исследуемого образца;

2) размеров молекул адсорбированного газа (кинетические диаметры);

Преимущества данного метода по сравнению с другими:

– относительная простота техники необходимой для проведения эксперимента;

– универсальность;

– высокая точность проведенного эксперимента.

– при измерении удельной поверхности образца, применяемые в качестве адсорбированных молекул инертные газы не оказывают заметного влияния на исследуемую поверхность.

Исследования по определению удельной поверхности дисперсных металлов были проведены в Центре коллективного пользования «Химическая сборка наноматериалов» Санкт-Петербургского государственного технологического

института (технического университета) на кафедре химической нанотехнологии материалов и изделий электронной техники.

Отчеты об измерениях даны в Приложениях Г, Д, Е.

#### *Определение адсорбции паров воды*

Проводили гравиметрически эксикаторным методом. Факт адсорбции паров воды образцами дополнительно контролировали по появлению в РФЭ-спектрах и усилению интенсивности пика с энергией связи  $532,5 \pm 0,1$  эВ, характерной для воды, адсорбированной на металле [59].

Исходные образцы металлов, которые не подвергались модифицированию, и поверхностно-модифицированные порошки, полученные методом ТГС или наслаивания ЧСА на их поверхность, помещались в специальную «корзину» (для каждого образца отдельная емкость). Затем эти «корзины» с исследуемыми образцами устанавливались на сетку эксикатора. Перед установкой «корзин», на дно эксикатора наливали дистиллированную воду для создания среды с насыщенными водяными парами ( $P_{H_2O}/P_S \rightarrow 1$ ). На протяжении всего времени проведения эксперимента (в течение 7-ми суток), через определенный интервал времени (через каждые 2 часа) проводили измерение относительного прироста массы адсорбированных молекул водяных паров. Измерения массы образцов были выполнены на аналитических весах HR-300 с точностью не ниже  $10^{-4}$  г. Кроме этого, были проведены измерения для построения изотерм адсорбции воды на образцах при различных значениях  $P_{H_2O}/P_S$ , где  $P_S$  – давление насыщенных водяных паров. Необходимая влажность среды в эксикаторе регулировалась добавлением определенного объема серной кислоты в дистиллированную воду (ГОСТ 29244–91).

Пример расчета погрешности указан в Приложении Р.

#### *Индикаторный метод*

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 (таблица 2.2) одинаковой концентрации 1 г/л готовили по ГОСТ 4919.1. Оптическая плотность водных растворов ( $D$ ) была измерена спектрофотометром ПЭ 5400 УФ (длина волны соответствовала максимуму поглощения раствора индикатора). Среднеквадратичная относительная ошибка параллельных измерений оптической плотности одного образца  $\Delta q_{pKa} = \pm 0,40\%$ .

Таблица 2.2 – Значения  $pK_a$  использованных индикаторов Гаммета

| Индикатор                 | Формула                      | $pK_a$ |
|---------------------------|------------------------------|--------|
| Ортонитроанилин           | $C_6H_6N_2O_2$               | -0,3   |
| Бриллиантовый зеленый     | $C_{27}H_{34}N_2O_4S$        | 1,5    |
| Фуксин (основание)        | $C_{20}H_{20}N_3Cl$          | 2,1    |
| Ксиленовый оранжевый      | $C_{13}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$ | 2,6    |
| Метиловый оранжевый       | $C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$      | 3,5    |
| Бромфеноловый синий       | $C_{19}H_{10}O_5Br_4S$       | 4,1    |
| Метиловый красный         | $C_{15}H_{15}O_2N_3$         | 5,0    |
| Бромкрезоловый пурпуровый | $C_{21}H_{16}O_5Br_2S$       | 6,4    |
| Феноловый красный         | $C_{19}H_{14}O_5S_1$         | 8,0    |
| Фенолфталеин              | $C_{20}H_{14}O_4$            | 9,5    |
| Ализариновый желтый       | $C_{13}H_8O_5N_3Na$          | 11     |
| Индигокармин              | $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$     | 12,8   |

Примеры РЦА-спектров даны в Приложении С.

#### *Атомно-силовая микроскопия*

Микроструктуру поверхности ряда образцов исследовали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (НТ – МДТ, Россия) со сканирующей головкой АСМ (атомно – силовой микроскопии) в контактном и полуконтактном (tapping mode) режимах на воздухе в Центре химической сборки и диагностики наноматериалов СПбГТИ (ТУ). Использовали кремниевый кантилевер (радиус

зонда 10 или 20 нм) и титанонитридные зонды. Сканирование образца проводили в нескольких точках и рассматривали наиболее характерные особенности его поверхности. Большинство поставленных экспериментов выполнено с образцами в виде пластин. Пробные опыты по исследованию порошков включали стадию их запрессовывания под давлением 110 бар и проводили с учетом особенностей пробоподготовки и тестирования дисперсных нанообъектов по методике, описанной в работах [70, 73]. Сведения о физических основах и возможностях АСМ приведены в работах [10, 64]. Относительно четкие АСМ-снимки удалось получить (Приложение Ж) для Al-порошка АСД-1 (аналога ПАП-2 с меньшей поверхностью).

#### *Сканирующая электронная микроскопия и EDX-спектроскопия*

Морфологию образцов изучали с помощью сканирующих электронных микроскопов «Nanolab» (Университет Лейпцига) и Carl Zeiss MERLIN в полной комплектации микроанализа Oxford Instruments Nanoanalysis (Центр коллективного пользования «Физика наноструктур», НИУ ИТМО). В микроскопе угол между плоскостью исследуемого образца и пучком электронов составлял 70°. Количественный анализ состава поверхности образцов (на Al, Cu, O, N, S, C) проводился с помощью аналитической приставки EDAX/TSL методом EDX-спектроскопии (Electronic Dispersive X-ray Spectroscopy) в двух режимах (6 и 20 кВ).

#### *Рентгенофлуоресцентный анализ*

Количественные определения содержания элементов в образцах осуществляли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на установке «Bruker S4 Explorer» без фильтра в вакууме при напряжении 10 кВ и времени 100 с. Метод основан на возбуждении атомов исследуемого вещества излучением маломощной рентгеновской трубки. Когда атомы образца облучаются фотонами с высокой энергией – возбуждающим первичным излучением рентгеновской трубки, это вызывает испускание электронов. Электроны покидают атом. Как

следствие, в одной или более электронных орбиталях образуются «дырки» – вакансии, благодаря чему атомы переходят в возбужденное состояние, т.е. становятся нестабильны. Через миллионные доли секунды атомы возвращаются к стабильному состоянию, когда вакансии во внутренних орбиталях заполняются электронами из внешних орбиталей. Такой переход сопровождается испусканием энергии в виде вторичного фотона – этот феномен и называется "флюоресценция". Энергия вторичного фотона находится в диапазоне энергий рентгеновского излучения, которое располагается в спектре электромагнитных колебаний между ультрафиолетом и гамма-излучением.

Каждой орбитали электрона в атоме каждого элемента соответствует собственный энергетический уровень. Энергия испускаемого вторичного фотона определяется разницей между энергией начальной и конечной орбиталей, между которыми произошел переход электрона.

Длина волны испускаемого фотона связана с энергией формулой  $E = E_1 - E_2 = hc/l$ , где  $E_1$  и  $E_2$  – энергии орбиталей, между которыми произошел переход электрона,  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света,  $l$  – длина волны испускаемого (вторичного) фотона. Таким образом, длина волны флюоресценции является индивидуальной характеристикой каждого элемента и называется характеристической флюоресценцией. В то же время интенсивность (число фотонов, поступающих за единицу времени) пропорциональна концентрации (количеству атомов) соответствующего элемента. Таким образом, вторичное флюоресцентное излучение, которое попадает на диспергирующий кристалл-анализатор и отражается от него, регистрируется пропорциональным детектором. Кристалл-анализатор и детектор перемещаются гониометром. При этом каждому фиксированному положению гониометра соответствует определенная длина волны вторичного излучения, избираемая анализатором. Элементный состав образца характеризуется спектральными линиями, а их интенсивность связана с содержанием присутствующих в образце элементов. Концентрация

рассчитывается с помощью компьютера путем сравнения с результатами анализа стандартных образцов [26].

Рентгенофлуоресцентный метод позволяет быстро и с высокой точностью анализировать практически все элементы периодической системы (кроме водорода и углерода) в твердых, жидких, порошкообразных и пленочных образцах с высокой чувствительностью. Средняя глубина анализируемого слоя составляет  $10^2$ – $10^3$  нм, пространственная разрешающая способность – 1 мкм, минимальный анализируемый объем – 1 куб. мкм. РФЛА позволяет анализировать навески твердого вещества не менее 0,1 мг; предел обнаружения  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  отн. % или  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  г. Специфика определения кислорода этим методом состоит в том, что находится суммарное содержание кислорода в образце и приборе. Содержание кислорода в приборе, – одинаковое во всех опытах.

#### *Метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии*

Энергии связи электронов атомов в поверхностном слое определяли методом рентгенофотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии. Метод основан на измерении энергии спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии. Анализируется испускание электронов твердыми телами под действием фотонов. По Эйнштейну, сумма энергии связи вылетающего электрона (работа выхода) и его кинетической энергии равна энергии падающего фотона. По спектру определяют энергию связи электронов и их уровни энергии в исследуемом веществе. Метод также позволяет исследовать распределение электронов в зоне проводимости, анализировать состав вещества, тип химической связи. Средняя глубина анализируемого слоя 1–3 нм, пространственная разрешающая способность в плоскости поверхности  $10^3$  мкм (тонкие фольги – 1 мкм), максимальная чувствительность  $10^{-3}$  ат.%,  $10^8$  атомов,  $10^{-14}$  г; погрешность определения состава 5–20% [8, 30, 45, 108].

РФЭ-спектры образцов снимали на приборе «VG ESCALAB 220iXL» (в Институте физической и теоретической химии им. Вильгельма Оствальда Университета г. Лейпцига (Германия). Данный спектрометр оснащен  $180^\circ$

полусферическим анализатором, 6 каналами электронных множителей, 1 магнитной и 6 электронными линзами. Максимальную интенсивность в этом излучении имеют характеристические фотоны с энергией 1486,6 эВ (Al  $K_{\alpha 1,2}$ ). Управление режимом регистрации спектров, их оцифровку и первичную обработку осуществляли на компьютере с использованием программы Unifit 2002 (для разделения пиков на компоненты по Лоренцевской и Гауссовской функциям с учетом фона) в составе системы управления и обработки информации в спектрометре. Для представления спектров использовалась лицензированная программа Origin 6.0. При калибровке аналитической шкалы спектрометра в качестве реперной использовали энергию связи электронов C1S (285,0 эВ) или O1S (533,6 эВ). Образцы, обработанные парами ПАВ, помещали в камеру спектрометра системы ввода проб (СВП), в которой образцы откачивали до давления не ниже  $10^{-6}$  тор. Из камеры СВП с помощью манипулятора образцы переносили в высоковакуумную камеру ( $\leq 10^{-8}$  тор) анализатора. В результате сканирования образцов определяли энергию связи характеристического уровня (N1S, C1S, и др.) с разрешением не менее 0,5 эВ (для обзорных спектров). Сравнение полученных энергий связи химических элементов в поверхностном слое образцов со справочными данными проводили с использованием сайта в Интернете <http://srdata.nist.gov> и работ [8, 30, 45, 108]. При съемке обзорных спектров (US) сканирование осуществляли с шагом 1 эВ, для точного определения характеристической линии – с шагом 0,1 эВ. Для количественной оценки соотношения атомов различных химических элементов в поверхностном слое вещества учитывали факторы чувствительности из работ [8, 30].

#### *Термодинамическое моделирование*

Для нахождения фазово-химического состава системы и исследования восстановления дихлорида металла в моносилане и аммиаке в широком диапазоне температур 273–1000 К был применен разработанный на кафедре физической химии СПбГТИ (ТУ) программный продукт ASTICS [68, 69], использующий

информацию из созданной собственной базы данных по термодинамическим свойствам веществ.

Разработанный программный комплекс ASTICS написан на языках Pascal, FORTRAN-95, PL/1 и не имеет ни качественных, ни количественных ограничений на компонентный и фазовый состав исследуемых систем. Особенностью комплекса является возможность корректного расчета не только состояний (в т.ч. метастабильных), но и процессов – изменяя состав, температуру и другие параметры.

В основе метода лежит термодинамическое моделирование квазиравновесного фазово-химического состава  $\{y_1^{(k)}, \dots, y_n^{(k)}\}$  ( $k = 1..r$ ) исследуемой физико-химической системы, основанное на критерии минимизации ее характеристической термодинамической функции (свободной энергии). Эта задача сводится к системе вида (2.1 – 2.3):

$$\mu_i^{(k)} = \sum_{j=1}^m a_{ij} \mu_j, \quad (i,k) \in \Gamma^0 : y_i^{(k)} > 0 \quad (2.1)$$

$$\mu_i^{(k)} \geq \sum_{j=1}^m a_{ij} \mu_j, \quad (i,k) \notin \Gamma^0 : y_i^{(k)} = 0 \quad (2.2)$$

$$\sum_{k=1}^r \sum_{i=1}^n a_{ij} y_i^{(k)} = y_j^o \quad j = 1..m \quad (2.3)$$

где  $r$  – число возможных фаз;  $n$  – число различных химических форм системы, определяемых по исходным  $m$  компонентам посредством стехиометрической матрицы  $\{a_{ij}\}$ ;  $\Gamma^0$  – искомое множество равновесных фазово-химических форм системы,  $y_i$  и  $\mu_j$  – искомые количества (в молях) компонентов системы и их химические потенциалы соответственно.

Эти соотношения выражают собственно условия изоляции по составу (материальный баланс (МБ)) – типа (2.3) и соответствующие им дифференциальные условия (2.1), (2.2) (обобщенный закон действующих масс (ЗДМ)). Разработана эффективная методология итерационного решения этой системы.

Важным аспектом при решении задачи (2.1) – (2.3) является определение

химических потенциалов  $\{\mu_i^{(k)}\}$  всех фазово-химических форм (веществ), способных образоваться в реагирующей системе. Расчет химического потенциала  $\mu_i$  любого  $i$ -го вещества системы (индекс  $k$  фазы здесь и далее опущен) осуществляется, как правило, на основе известного подхода Льюиса в следующей форме (2.4):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2.4)$$

где  $\mu_i^0, x_i, \gamma_i$  – стандартные химические потенциалы, концентрации и коэффициенты активности соответственно ( $R$  – универсальная газовая постоянная). Для индивидуальных веществ химический потенциал равен его стандартному значению:  $\mu_i = \mu_i^0$ .

Поэтому весьма важным моментом при определении химического потенциала  $\mu$  любого вещества (индивидуального или растворенного) является нахождение его стандартного значения  $\mu^0$ . Для определения последнего как функции температуры  $T$  и давления  $P\mu^0 \equiv \mu^0(P, T)$  необходимо знание целого ряда его термодинамических характеристик (2.5) [11, 39, 53]:

$$\begin{aligned} \mu^0(P, T) = & \Delta_f G^0(P_0, T_0) - S^0(P_0, T_0)(T - T_0) + \\ & + \sum_{j=1}^k \left[ T \int_{T_{j-1}}^{T_j} \frac{C_j^0(P_0, t)}{t} dt - \int_{T_{j-1}}^{T_j} C_j^0(P_0, t) dt + \left( \frac{T}{T_j} - 1 \right) \Delta H_j^0(P_0, T_j) \right] + \int_{P_0}^P V^0(p, T) dp \end{aligned} \quad (2.5)$$

где  $\Delta_f G^0(P_0, T_0) \equiv \Delta_f G_{298}^0$ ,  $S_0(P_0, T_0) \equiv S_{298}^0$  – соответственно энергия Гиббса образования и энтропия вещества при стандартных ( $P_0 = 1$  бар,  $T_0 = 298,15$  К) условиях;

$T_j \equiv T_{tr}$ ,  $\Delta H_j^0(P_0, T_j) \equiv \Delta H_{tr}^0$  – соответственно температуры и стандартные тепловые эффекты фазовых (полиморфных, агрегатных и др.) переходов вещества (если таковые имеются);

$C_j^0(P_0, t) \equiv C_{P_j}^0(t) = \partial H^0 / \partial t$  – температурные зависимости стандартных изобарных теплоемкостей для каждой из  $k$  фаз вещества, образующихся на интервалах  $[T_{j-1}, T_j]$  ( $j \in 1:k$ ;  $T_0 = T_o$ ,  $T_k = T$ ).

$V^0(p, T)$  – барическая зависимость стандартного мольного объема на

интервале  $[P_0, P]$  при температуре  $T$ .

Для решения всей задачи (2.1) – (2.5) в применении к процессу ТГС разработана эффективная методология, кратко изложенная ниже.

Комплексная задача (2.1) – (2.5) естественным образом разбивается на две «подзадачи» (нередко взаимосвязанные), качество решения которых определяет в итоге корректность и достоверность итоговых результатов. Одна из них носит более математический характер, другая – более физико-химический (термодинамический). Первая состоит в поиске (выявлении) множества (набора)  $I^\circ$  фазово-химических форм (соединений – продуктов ТГС) среди всех потенциально возможных и расчет соответствующих их количеств  $\{y_i^{(k)} > 0\}$  (система (2.1) – (2.3)). Вторая – это определение, по (2.4) – (2.5), химических потенциалов  $\{\mu_i^{(k)}\}$  всех возможных форм (т.е. всех  $n$  веществ во всех  $r$  фазах), являющихся фактически параметрами при решении первой задачи (системы (I) – (2.3)).

Сложность решения первой задачи обусловлена, во-первых, наличием в системе (2.1) – (2.3) как уравнений, так и неравенств. А во-вторых, в случае протекания в исследуемой физико-химической системе достаточно сложных химических процессов с образованием ряда взаимодействующих продуктов в отдельной фазе (процессы растворения и химические реакции в растворах, газовых смесях и др.) химические потенциалы  $\{\mu_i^{(k)}\}$  перестают быть параметрами «в чистом виде» (т.е. постоянными величинами, не зависящими от содержания веществ, её образующих). Они становятся переменными, зависящими от количественного состава  $\{y_i^{(k)} > 0\}$  такой фазы (переменного состава – раствора) – с изменением содержания (количеств, концентраций  $\{y_i^{(k)} > 0\}$ ) всех составляющих фазу веществ (исходных и образующихся продуктов) будут изменяться значения химических потенциалов.

Во всех случаях система (2.1) – (2.3), с математической точки зрения, не имеет явного аналитического решения. Однако, если зависимость химических потенциалов  $\{\mu_i^{(k)}\}$  от состава  $\{y_i^{(k)}\}$  отсутствует (все фазы – постоянного состава,

индивидуальные вещества), то система (2.1) – (2.3), с математической точки зрения, линейна по переменным  $\{y_i^{(k)}\}$  и представляет собой задачу линейного программирования, методы решения которых достаточно разработаны (основаны на симплекс-методе).

В случае же образования в исследуемой физико-химической системе растворов химических потенциалы  $\{\mu_i^{(k)}\}$  уже зависят от состава  $\{y_i^{(k)}\}$ , а система (2.1) – (2.3) становится существенно нелинейной, требующей применения численных методов, когда достижение достаточно высокой их эффективности и точности результатов решения является весьма нетривиальной математической задачей. Большинство разработанных к настоящему времени математических методов решения подобных задач имеют существенные ограничения на область применимости, приближенны и совсем не всегда обеспечивают получение корректных результатов [69].

Весьма плодотворным подходом для решения широкого класса подобных задач оказалось использование современных численных методов теории оптимизации, разработка специальных итерационных процедур последовательного приближения и др. Они показали свою корректность, эффективность и универсальность для решения задач, описываемых условиями типа (2.1) – (2.3) при исследовании даже достаточно сложных физико-химических систем [67, 112, 127].

Качество решения второй задачи – определения химических потенциалов  $\{\mu_i^{(k)}\}$  – формируется тремя основными факторами (во многом взаимосвязанными). Первое – это полнота задания круга химических соединений (форм), потенциально способных образоваться в системе в ходе исследуемого процесса (ТГС, в частности).

Второе – степень достоверности стандартных термодинамических характеристик найденных соединений, определяющих значения  $\{\mu_i^{(k)0}\}$  стандартных химических потенциалов. Это, в соответствии с (2.5), численные значения энтальпии  $\Delta_f H_{298}^0$  и энергии Гиббса  $\Delta_f G_{298}^0$  образования вещества, и его

энтропии  $S_{298}^{\circ}$  при 298,15 К, температуры  $T$  и теплоты (энтальпии)  $\Delta H_{\text{т}}$  фазовых (структурных, агрегатных и др.) превращений вещества (если таковые имеются), температурные зависимости изобарной теплоемкости  $C_p^{\circ}(T)$  и др. Нередко эти данные термодинамически не согласованы, приближены, взаимно противоречивы, неполны, отрывочны, отсутствуют – даже в наиболее авторитетных справочных изданиях [69].

Третий аспект корректности определения химических потенциалов – задание модели взаимодействий веществ исследуемой системы между собой (в отдельной фазе и межфазных), определяемой природой системы и внешними условиями. В одних случаях эта задача относительно проста (индивидуальные вещества, смесь газов, близкая к идеальной и др.), в других существенно сложнее (растворы электролитов, высокие значения температуры и давления, и др.).

Привлечение и разработка различных методов экспертизы, согласования, расчета, оценки термодинамических данных, выявление закономерностей их изменения в зависимости от ряда физико-химических характеристик и др. позволило в итоге решить эту многоаспектную термодинамическую проблему и построить соответствующие термодинамические базы данных (для твердых, жидких, газообразных веществ, водных растворов и др.) с достаточно полной и достоверной содержащейся в ней информацией [39, 69, 112].

Особенности моделирования процессов ТГС. Разработанные (на основе описанных выше подходов) методы моделирования и расчета, а также базы термодинамических данных, реализованы в программно-информационную систему для решения достаточно широкого круга задач определения физико-химических превращений и равновесий. Они были использованы и при исследовании рассматриваемого процесса ТГС – с необходимым учетом его характерных особенностей.

Отметим, что представленная термодинамическая методология позволяет всесторонне, достаточно корректно и строго исследовать весь комплекс

протекающих в ходе ТГС фазовых и химических взаимодействий и превращений, определить итоговые количества всех образующихся продуктов.

Учитывая однако, что все процессы ТГС протекают в условиях движущегося потока газа-восстановителя, наиболее важными, определяющими движущие силы процесса, являются не столько химические процессы в газовой фазе-потоке, сколько фазовые превращения на поверхности металла (его соли, оксида и др.).

И именно с отмеченных позиций выявления движущих сил процессов восстановления решение чисто фазовой задачи является приоритетным – позволяет определить основные продукты исследуемого гетерогенного процесса. Тогда система (2.1) – (2.3) представляет собой, как показано выше, задачу линейного программирования (химические потенциалы вещества не зависят от его содержания), и разработанный для «фазовых задач» метод решения (основанный на симплекс-методе) и его программно-компьютерная реализация позволили определить происходящие в ходе процесса ТГС превращения в зависимости от условий проведения процесса (температуры, в первую очередь) для всех исследуемых в работе систем. Некоторые из полученных результатов моделирования и расчетов для этой, фазовой задачи представлены ниже (исследование химизма взаимодействий процессов ТГС – предмет последующего, отдельного рассмотрения).

Реализация методов моделирования для процессов ТГС. Кратко представленный выше метод моделирования (решения задачи (2.1) – (2.5)) был использован в данной работе для расчета фазово-химических превращений (в указанной «фазовой формулировке») для трех процессов ТГС – восстановления меди из её хлорида  $\text{CuCl}_2$  в трех атмосферах газов-восстановителей: аммиака  $\text{NH}_3$ , моносилана  $\text{SiH}_4$  и метана  $\text{CH}_4$  [114].

Для указанной «фазовой постановки» задачи (без учета взаимного растворения и химических взаимодействий в газовой фазе), наиболее четко позволяющей выявить основные «движущие силы» процесса ТГС, её

параметрами для задачи (2.1) – (2.3) являются, как показано, значения  $\{\mu_i^{(k)} = \mu_i^{(k)O}\}$  стандартных химических потенциалов веществ. В ходе реализации процедур моделирования и расчета для каждого из процессов ТГС были «извлечены» из соответствующих баз термодинамических данных все необходимые вещества и их термодинамические характеристики (стандартные и высокотемпературные), а затем посредством разработанного программно-информационного комплекса рассчитаны, в соответствии с (2.4) – (2.5), их химпотенциалы для всего изученного диапазона температур (298,15–1000 К).

В качестве иллюстрации работы описанных методов, баз данных и хода моделирования-расчета в Главе 4 приведены (таблица 4.4) указанные термодинамические характеристики веществ (необходимые для расчетов (2.5)) для одного из изученных процессов ТГС (восстановления меди из хлорида) – в токе моносилана (система  $\text{CuCl}_2 - \text{SiH}_4$ ).

Структура и порядок расположения термодинамических характеристик любого вещества базы (в т.ч., и в таблице 4.4) иллюстрируется данными (схемой) таблицы 4.5 – выборочным фрагментом БД с «вложенными» краткими обозначениями-пояснениями по содержанию и использованию (расчету) данных.

Также для этого же процесса ТГС с моносиланом при одной температуре (типичной для ТГС) и заданного исходного материального баланса (состава) системы (хлорид плюс гидрид) в таблице 4.6 приведены некоторые результирующие данные – полученная стехиометрическая матрица системы  $\{a_{ij}\}$ , описывающая (в соответствии с (2.1) – (2.3)) реакции образования всех потенциально возможных соединений из полученных в результате решения (строка 3 сверху в таблице 4.6), а также соответствующие значения констант равновесия-образования (для стандартного состояния –  $K_{298}^O$ , и с учетом условий МБ –  $K_{298}$ ) и итоговый состав продуктов взаимодействия в результате протекания ТГС (последняя строка таблицы 4.6).

## 2.4 Выводы по главе 2

1. В качестве основных исходных подложек для реализации метода НРМ использовали металлические порошки меди, никеля и алюминия, выпускаемые отечественной промышленностью. В качестве образца сравнения применяли также порошок медный ПМ-1.

2. Получение поверхностно-модифицированных металлов методом ТГС осуществляли на установке проточного типа.

3. Определение величины адсорбции паров воды  $a_{H_2O}$  и измерение изотерм адсорбции для образцов проводили гравиметрически эксикаторным методом.

4. Для термодинамического моделирования ТГС металлов применяли программный продукт ASTICS. Важной составляющей для данного продукта является определение условий минимизации свободной энергии системы, что позволяет рассчитать влияние температурного фактора на стехиометрию процесса и состав продуктов в реакции, определять движущие силы процесса и т.д.

5. Структурно-химические характеристики образцов контролировали методами РФЭ-, EDX-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), электронной микроскопии и др.

## ГЛАВА 3 ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОЙ МЕДИ ПРИ НАНЕСЕНИИ МОЛЕКУЛ ЧСА И ОРГАНОГИДРИДСИЛОКСАНА

### 3.1 Синтез образцов на основе меди и их изотермы сорбции

Дисперсные металлы и материалы на их основе находят широкое применение в катализе, электронике, как полезные добавки к защитным покрытиям, полимерам, смазкам, в качестве компонентов нагревательных элементов печей и т.д. Среди сорбционных свойств дисперсных металлов, включая порошки меди, наибольший научно-практический интерес представляют свойства, связанные со способностью поглощать (или отталкивать) воду. По современным представлениям, от этой способности в значительной мере зависят устойчивость дисперсных металлов во влагосодержащих и агрессивных средах, органофильность, усвояемость в органополимерных компаундах, стабильность свойств металлов при длительном функционировании в экстремальных условиях [9, 15, 42, 83, 92, 100, 113].

В данной части работы проанализированы сорбционные свойства стабилизированной дисперсной меди (ПМС-1), содержащей на поверхности аммониевые и кремнийорганические соединения, при взаимодействии с парами воды. Образцы исходного ПМС-1 привлекательны тем, что они достаточно устойчивы в воздушной атмосфере благодаря гидрофобизирующему слою ПАВ, нанесенному при производстве порошка (ГОСТ 4960–75). Поэтому представляло интерес изучить, используя методологию наслаивания разноразмерных молекул модификаторов, закономерности регулирования и усиления гидрофобного эффекта исходной металлической матрицы-подложки.

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, обозначенных как Cu/Т, Cu/А, Cu/Т/А, Cu/А/Т, Cu/(А+Т), Cu/А/ГКЖ, Cu/Т/ГКЖ. Образцы Cu/Т или Cu/А 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/Т/А содержал последовательно нанесенные слои триамона и алкамона; образец вида Cu/(А+Т) был обработан из смеси паров А и Т (1:1 по массе). По данным лазерной дифракции на образцах и электронной микроскопии (рисунки 3.1 и 3.2), 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.

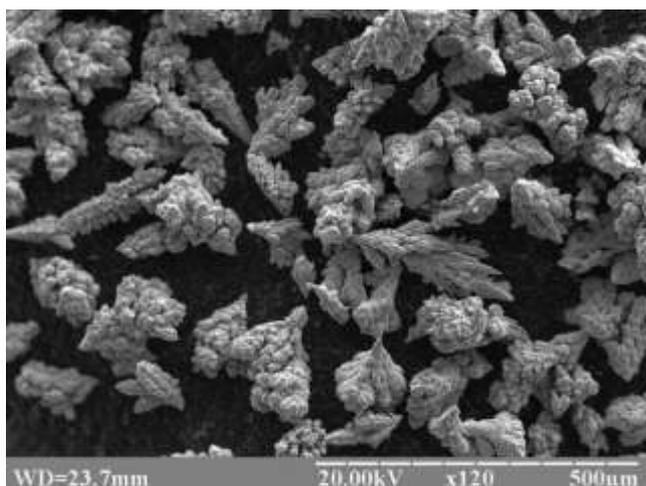


Рисунок 3.1 – Исходный ПМС-1 (Cu)

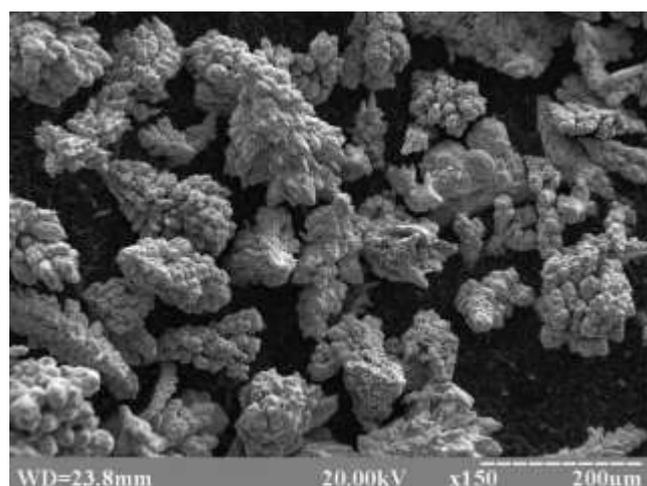


Рисунок 3.2 – ПМС-1 после поочередной обработки парами Т и А

Химический анализ полученных поверхностно-модифицированных образцов на основе меди осложнен тем, что наносимые в заводских условиях ПАВ в составе исходного ПМС-1 содержат практически все элементы, входящие в структуру адсорбируемых ЧСА, кроме серы. Сравнительный анализ иллюстрирует (рисунок 3.3), 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).

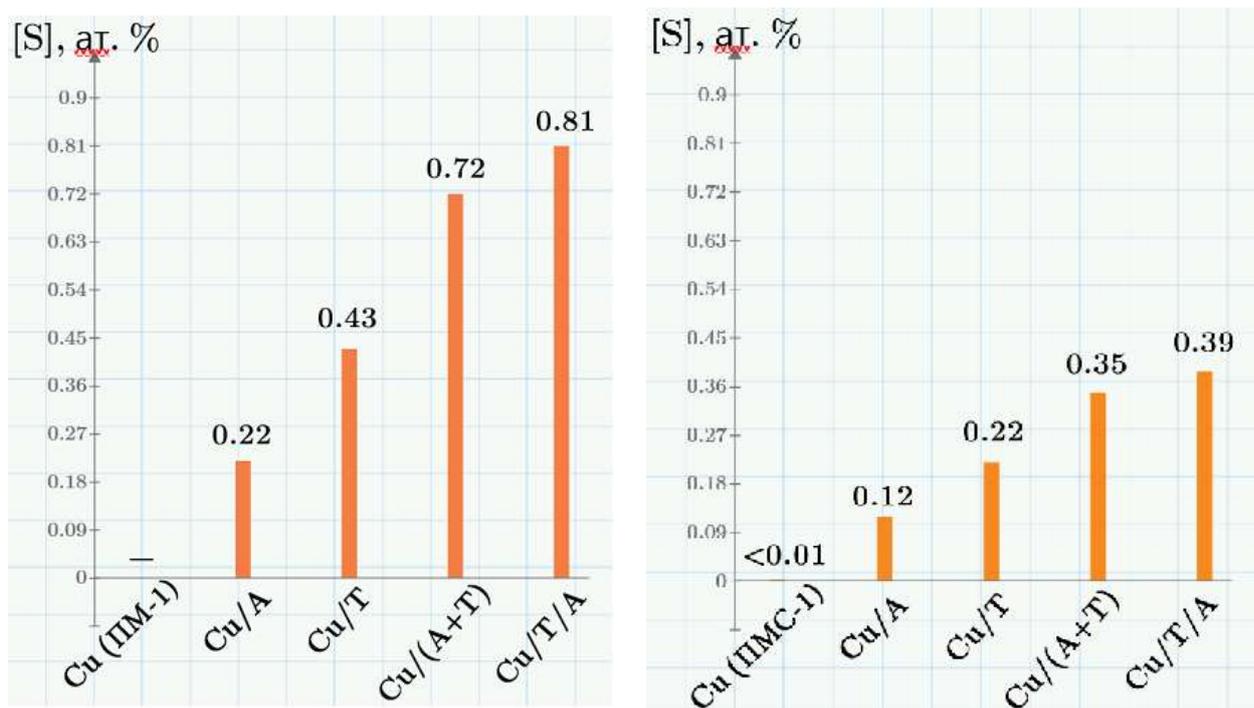


Рисунок 3.3 – Концентрация серы в образцах в зависимости от марки исходной меди и выбранной схемы адсорбции ЧСА на металле (данные EDX-спектроскопии, режим 6 кВ)

Из данных рисунка 3.3 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. Обратим внимание еще на одно интересное наблюдение. 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. По-видимому эти экспериментальные факты отражают следующую ситуацию. Из-за меньшей посадочной площадки более низкомолекулярного препарата Т, на одном и том же металле триамона в молях 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  $20 \pm 2$  °C и давление паров ЧСА на уровне 0,7–1,0 мПа).

Факт адсорбции кремнийорганических соединений при синтезе образцов вида Cu/T/ГКЖ и Cu/A/ГКЖ доказывається 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 3.1). 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 других веществ, например, ЧСА. В пользу этого предположения говорит то обстоятельство (см. таблицу 3.1), что наиболее сильно энергия акцепторного уровня Si2p снижается в образце 2 с подслоем триамина, который обладает, по данным квантово-химических расчетов [28, 110], сильными нуклеофильными свойствами по сравнению с алкамоном в составе подслоя образца 3.

Таблица 3.1 – Данные о концентрации и состоянии химических элементов в образцах с внешним слоем этилгидридсилоксана, полученные методами EDX-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) и РФЭ-спектроскопии

| Образец       | Концентрация элементов |                  | Энергия связи, эВ |       |
|---------------|------------------------|------------------|-------------------|-------|
|               | S (EDX), ат.%          | Si (РФЛА), 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 3.4 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<sub>2</sub>O при давлениях ниже указанных значений.

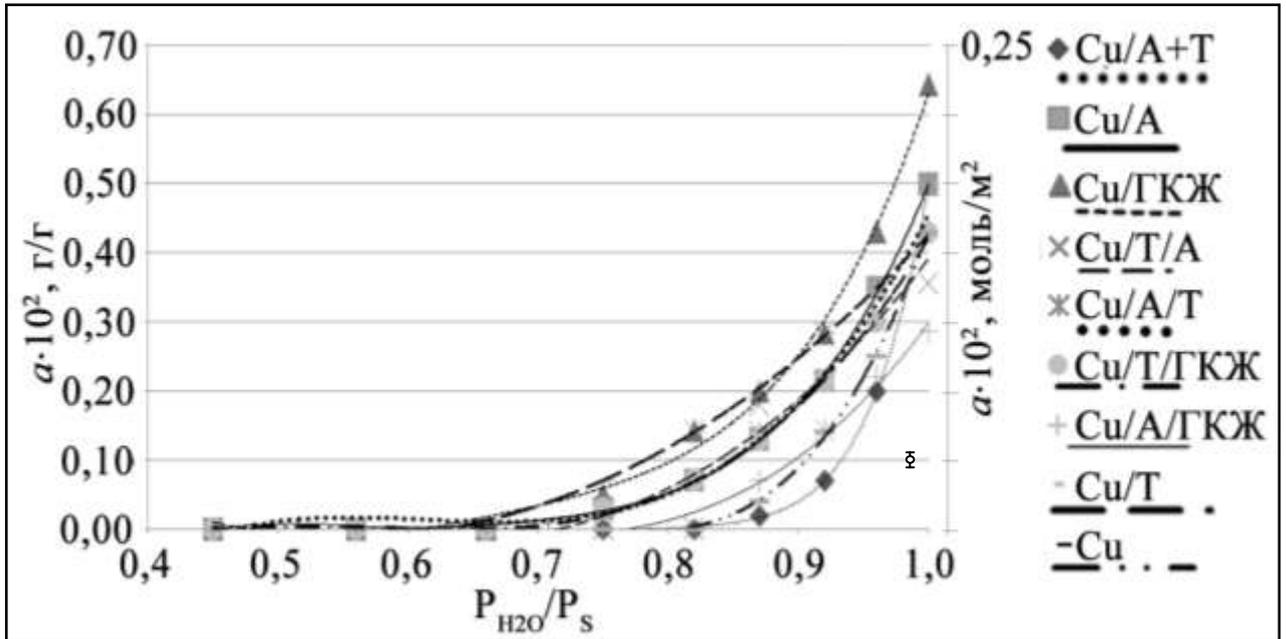


Рисунок 3.4 – Изотермы адсорбции паров воды ( $a_{H_2O}$ ) для поверхностно-модифицированных образцов меди; Cu – порошок ПМС-1

Образцы Cu/(A+T), Cu/A/ГКЖ заметно сорбируют влагу при  $P_{H_2O}/P_s$  большем, чем 0,75–0,82 (рисунок 3.4) и являются наиболее гидрофобными. Изотермы сорбции паров воды для большинства образцов соответствуют виду изотерм III типа согласно классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера [42]. Подобные изотермы характерны для систем со слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент и, как правило, для тепористых твердых тел [2, 41]. 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 [82].

Весьма интересно, судя по данным рисунка 3.4, ведет себя образец вида Cu/A/Т. Измеримая адсорбция воды на нем соответствует относительному давлению около 0,5. Образец Cu/Т/А, где триамон находится в подслое проявляет себя более гидрофобным. Логика этого эффекта вполне объяснима. Триамоновый

подслою с малыми органическими радикалами во внешнем слое образца не защищает от воды так, как алкамон с  $C_{17}$ -алкильным радикалом. С точки зрения усиления гидрофобности, триамон лучше располагать в подслое, согласующем поверхность ПМС-1 с алкамоном. Но еще интересней – повышенная гидрофобность Cu/A/ГКЖ, что не встречали ранее для такой комбинации для алюминия (ПАП-2) и ПМ-1 [43, 58].

### 3.2 Временные зависимости сорбционных свойств поверхностно-модифицированных металлов в экстремальных условиях

Исходя из приведенных данных, наибольший интерес представляют поведение и свойства синтезированных образцов при повышенных давлениях паров воды, включая ситуацию, когда  $P_{H_2O}/P_S \rightarrow 1$  и  $t > 200$  ч. В предыдущих работах других авторов (Быстров, Камалова) для Al-образцов предпринимались попытки описать временную зависимость  $a = f(t)$  элементарными функциями (параболой,  $\ln t$ ,  $\sin t$  и их комбинацией). Однако, погрешность аппроксимации часто превышала десятки процентов [17, 43].

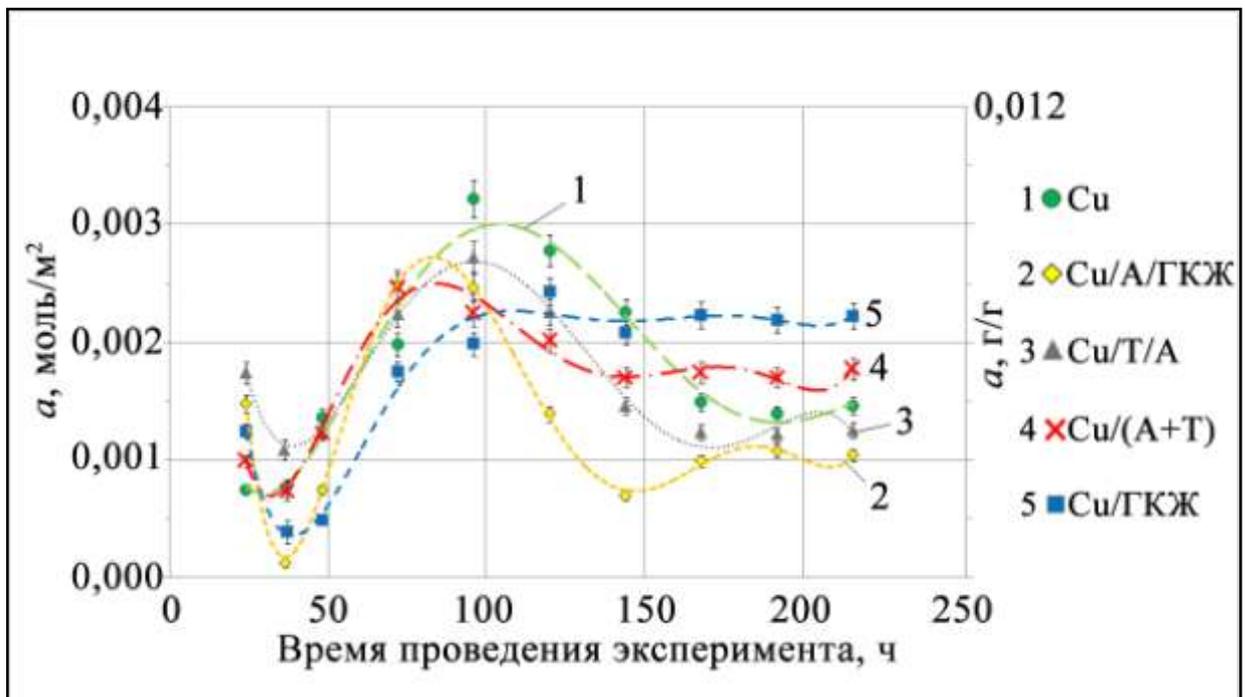


Рисунок 3.5 – Зависимость величины сорбции воды образцами на основе меди от времени взаимодействия с парами воды ( $P_{H_2O}/P_S = 0,98 \pm 0,02$ ) [82]

Временные зависимости величины сорбции  $H_2O$  при длительном взаимодействии (24 – 216 ч) образцов на основе меди с насыщенными парами воды показывают (рисунок 3.5), что мы имеем дело с весьма сложным колебательным затухающим процессом, который отражает, вероятно, сорбцию-десорбцию по мере насыщения поверхности адсорбированными молекулами воды [43, 82]. Описание этих зависимостей суперпозицией линейной функции и функции Гаусса («гауссианы») обеспечивает среднюю относительную погрешность аппроксимации 6,2 – 9,7% (таблица 3.2). 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 3.2 – 3.4). 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 3.2, производили посредством программного пакета MathCad. Эти коэффициенты являются характеристическими для модифицированных по различной программе образцов на основе меди. Экспоненты используют для описания кинетики сорбционных процессов [35, 60]. Разновидность экспоненциальной зависимости в форме «гауссианы» взята за основу и в предложенном описании (таблица 3.2), что позволяет учесть в описании координату экстремума сложной зависимости. Для исходного образца меди это время 96,4 ч, указанное в таблице 3.2, 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 3.5). 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 3.2 – Математическое описание временной\*) зависимости величины сорбции воды образцами на основе меди

| Образец    | Уравнение на основе функции Гаусса  | Средняя относительная погрешность, % |
|------------|---|--------------------------------------|
| Cu (ПМС-1) | $a = 0.165 + 1.26 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0.589 \cdot \exp\left(- (0.025 \cdot (t - 96.4))^2\right)$  | 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)   | $a = -0.418 + 4.03 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0.383 \cdot \exp\left(- (0.011 \cdot (t - 71.9))^2\right)$ | 9,69                                 |
|            | $1/a = 718 - 2.207 - 385 \cdot \exp\left(- \frac{(t - 71.6)^2}{10000}\right)$                         | 7,09                                 |
| Cu/T/A     | $a = 0.431 - 4.04 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0.383 \cdot \exp\left(- (0.031 \cdot (t - 95.4))^2\right)$  | 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 3.3 – Сопоставление экспериментальных значений величины сорбции воды и расчетных значений, полученных по уравнению из таблицы 1 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 3.4 – Сопоставление экспериментальных значений параметра  $1/a$  и его расчетных значений, полученных по уравнению из табл. 1 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 нанесенным триамоном [43], относительная погрешность при описании зависимости  $1/a = f(t)$  составляла 8.7%, а для зависимости  $a = f(t)$  еще больше (свыше 10%). Заметим, параметр  $1/a$  характеризует гидрофобные свойства образца [43, 83].

Таким образом, описание временных зависимостей для сорбции влаги в случае модифицированных медных образцов оказалось более точным и в общем виде соответствует уравнению (3.1):

$$1/a = A + B \cdot t + C \cdot \exp\left(-k \cdot (t - t_o)^2\right), \quad (3.1)$$

где  $t_o$  отвечает значению аргумента  $t$  для экстремума зависимости, коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $k$ , как следует из таблицы 3.2, являются характеристиками конкретного образца и зависят от строения его поверхностного слоя. В правой части уравнения находятся только линейная функция и «гауссиана». В работе [43], чтобы добиться снижения погрешности аппроксимации до 8,7% пришлось добавлять слагаемые  $\ln t$  и  $t^2$  с коэффициентами. Упрощение описания в нашем случае (Cu-образцы), в первом приближении, можно связать с меньшей дисперсностью образцов, что, как правило, приводит к ослаблению нелинейных эффектов в процессах (например, сорбции), протекающих в системе [17, 41, 83]. Действительно, если удельная поверхность синтезированных нами образцов на основе меди (ПМС-1) составляет порядка 0,16 м<sup>2</sup>/г, то в аналогично модифицированных образцах на основе Al-пудры ПАП-2 [95], величина поверхности находится на уровне 2,6 м<sup>2</sup>/г.

На основе данных, приведенных на рисунках 3.4 и 3.5, а также в таблице 3.5, можно сделать вывод, что наибольшим гидрофобным эффектом (наименьшим  $a_{H_2O}$ ) из изученных объектов обладает образец вида Cu/A/ГКЖ с последовательно нанесенными алкамоном и этилгидридсилоксаном. Названный эффект для образцов, сорбционная активность которых охарактеризована на рисунке 3.5, увеличивается в ряду (сравнение произведено для  $t = 145$  ч) (3.2):

$$\overleftarrow{\text{Cu/A/ГКЖ} > \text{Cu/T/A} > \text{Cu/(A+T)} > \text{Cu} \geq \text{Cu/ГКЖ}} \quad (3.2)$$

Усиление гидрофобных свойств

Таблица 3.5 – Средние значения величины сорбции паров воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{S}} = 0,98 \pm 0,02$ ) разными образцами во временном интервале  $24 \leq t \leq 216$  ч

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

Впервые полученные в этой работе данные о сорбционной активности поверхностно-модифицированных образцов на основе меди ПМС-1 полезно сравнить с известными результатами изучения образцов, также содержащих нанесенные ЧСА, на основе дисперсного алюминия (ПАП-2) и порошка меди ПМ-1 [43, 58]. Сравнение интересно тем, что исходная медь ПМ-1 не содержит на поверхности стабилизирующую органическую пленку (как у ПМС-1); Al-порошок ПАП-2 стабилизируется в заводских условиях модифицирующей добавкой стеарина, толщина пленки которого, по данным работы [32], не превышает 1–2 монослоя. Краткие выводы анализа таковы. В образцах на основе ПМС-1 и ПМ-1 более гидрофобным является порошок Cu/T/A (при сравнении образцов вида Cu/(A+T) и Cu/T/A). Для Al-порошков, наоборот, более гидрофобным и стабильным по свойствам оказывается образец вида Al/(A+T), то есть полученный в смесевом режиме обработки ПАП-2 парами А и Т [17, 62]. При введении аммониевых подслоев под внешний слой органогидридсилоксана (получен из ГКЖ) на алюминии более гидрофобным показывает себя образец вида Al/T/ГКЖ, а не M/A/ГКЖ как в случае исходного медного порошка ПМС-1 (рисунок 3.5).

Поведение образцов на основе ПМС-1 при взаимодействии с парами воды не повторяет полностью поведение аналогично модифицированных образцов на основе Al-порошка ПАП-2 (со стабилизированной поверхностью, как и у ПМС-1) и на основе порошка меди ПМ-1. Общее объяснение наблюдаемых различий, на

наш взгляд, связано со структурным соответствием поверхности исходной металлической подложки и наносимым веществом (ЧСА или органогидридсилоксаном) [82, 83]. В случае соответствия наносимый слой вещества, обладающего достаточно гидрофобными углеводородными радикалами, достаточно прочно закрепляется на поверхности; нанесение двухкомпонентных слоев (Т/А или А/ГКЖ) уплотняет структуру защитного водоотталкивающего слоя на металле, усиливая гидрофобные свойства образца. Химическое взаимодействие ЧСА с дисперсной медью в ряде случаев надежно регистрируется методом РФЭ-спектроскопии [43, 58, 62]. Судя по данным рисунков 3.4 и 3.5, гидрофобизирующая пленка на частицах исходного ПМС-1 (Cu) является достаточно рыхлой, что делает возможным проникновение нуклеофильных малоразмерных молекул триамина непосредственно к металлу и взаимодействия с ним в образце Cu/Т/А по донорно-акцепторному механизму. С другой стороны, по-видимому, нанесенные в заводских условиях на медь поверхностно-активные вещества по ГОСТ 4960-2009 для ПМС-1, структурно подобны алкамону, что, в конечном счете, делает образец Cu/А/ГКЖ наиболее устойчивым к воздействию паров воды [82].

Достижение максимальных значений величины сорбции воды для большинства образцов в районе 100 часов (рисунок 3.5), вероятно свидетельствует о достижении насыщения поверхности молекулами воды. В дальнейшем, наиболее гидрофобные образцы эту воду легче отдают (десорбируют). Это не касается образца Cu/ГКЖ, величина сорбции, которого в интервале 100–216 ч практически неизменна и в разы больше величины сорбции образца с А-подслоем – Cu/А/ГКЖ.

### 3.3 Выводы по главе 3

1. В данной главе проанализированы сорбционные свойства стабилизированной дисперсной меди (ПМС-1), содержащей на поверхности аммониевые и кремнийорганические соединения, при взаимодействии с парами воды.

2. Установлено, что при длительном (24-216 ч) взаимодействии насыщенных паров воды с поверхностно-модифицированными порошками на основе меди ПМС-1 в статических условиях величина сорбции воды ( $a$ , г/г) изменяется сложным образом, похожим на затухающие колебания.

3. Предложено математическое описание процесса, позволяющее с относительной погрешностью 5-7% аппроксимировать опытные данные по временным зависимостям  $a=f(t)$  и  $1/a=F(t)$  на основе линейной функции и функции Гаусса.

4. Показано, что среди синтезированных образцов на основе меди, содержащих нанесенные по различным программам препараты на основе четвертичных соединений аммония и органогидридсилоксан, , наиболее гидрофобными являются образцы вида Cu/A/ГКЖ и Cu/T/A с последовательно нанесенными слоями структурно подобных веществ.

## **ГЛАВА 4 ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА (ТГС) И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛА В УСЛОВИЯХ ТГС**

### **4.1 Сравнительный анализ сорбционных свойств металлов, полученных в условиях ТГС**

Результаты, полученные в предыдущей части работы, показывают, что для формирования устойчивого гидрофобного эффекта на реальной поверхности металла мало нанести вещество, обладающее слабым сродством к частицам воды. Важно организовать достаточно сильное взаимодействие (хорошую адгезию) наносимой пленки модификатора с твердой подложкой при прочих равных условиях, включая шероховатость [15]. 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 элементводородными соединениями ( $\text{Э} = \text{N}, \text{C}, \text{Si}$ ) в области термостабильности последних. В процессе восстановления при нагревании твердых соединений никеля, меди и железа кремнийгидридными реагентами или метаном, обладающими гидрофобными и органотфильными свойствами, свежесформированная металлическая поверхность хемосорбирует избыток восстановителя в субмонослойном количестве [76, 79]. С точки зрения формирования химически стойких металлических продуктов, наибольший интерес представляет последовательное восстановление соединения металла парами кремнийорганического реагента со связью  $\text{Si-H}$  в структуре и метаном с повышением температуры до  $600^\circ\text{C}$  на последней стадии (в токе метана). Ниже приведены впервые систематически измеренные величины

сорбции воды полученными металлическими продуктами, содержащими Si–С-группы в поверхностном слое (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Величины сорбции паров воды при  $p/p_0 = 0,98$  и  $t = 168$  ч для металлических продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением исходных  $MCl_2$  или ОСК в парах МДХС ( $340^\circ C$ ) и в токе  $CH_4$  ( $600^\circ C$ )

| Вид образца                     | NiCl <sub>2</sub> +<br>МДХС+<br>CH <sub>4</sub> | NiCl <sub>2</sub> +<br>МДХС+<br>CH <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> ) | NiCl <sub>2</sub> +<br>МДХС+<br>CH <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) | CuCl <sub>2</sub> +<br>МДХС+<br>CH <sub>4</sub> | ОСК+<br>МДХС+<br>CH <sub>4</sub> |
|---------------------------------|---|---|--|---|----------------------------------|
| номер образца                   | 1   | 2   | 3  | 4   | 5                                |
| <i>a</i> , 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 бюксах с притертыми крышками без эксикатора

Исследовали образцы, синтезированные восстановлением до металла ( $M = Ni, Cu$ ) из твердых обезвоженных дихлоридов  $NiCl_2$  или  $CuCl_2$ . 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 ( $H_2$ ) или аммиака ( $NH_3$ ) при температуре  $450^\circ C$ . Образец 5 получали восстановлением оленегорского суперконцентрата (ОСК), в составе которого 99,5 масс.%  $Fe_3O_4$ . 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 кремнийорганических адсорбентов,

созданных киевской научной школой (Неймарк, Слиякова, Денисова и др.) в Институте физической химии АН УССР [51, 66]. 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 (таблицы 4.2 и 4.3).

Таблица 4.2 – 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/ГКЖ | Ni/Т | Ni/Т/А | Ni/А | Ni/(А+Т) | Cu/А/ГКЖ |
|------------------------------------|--|--------|------|--------|------|----------|----------|
| <i>a</i> ,<br>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. Сравнительные данные по величине сорбции воды на рисунках приведены также в Приложениях И и К.

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 4.3 – Величина сорбции воды ( $p/p_0 = 0,98$ , 168 ч), химический состав металлических продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением в МДХС и  $\text{CH}_4$ , и параметры РФЭ-спектра образцов

| $a$ ,<br>$\frac{\text{ммоль}}{\text{м}^2}$ | Соединение, из<br>которого получен<br>металл (М) | Содержание в металлическом<br>продукте, мас.% |         |         | $E_{\text{Si}2p}$ ,<br>эВ | Химический<br>сдвиг уровня<br>$M2p_{3/2}$ , эВ |
|--|--|---|---------|---------|---------------------------|--|
|  |  | М   | Si      | C (EDX) |                           |  |
| 0,027                                      | хлорид Ni (II)                                   | 96,0±0,1                                      | 2,3±0,2 | 1,6±0,1 | 104,8                     | 2,4  |
| 0,030                                      | оксид Ni (II)                                    | 95,8±0,3                                      | 2,4±0,1 | 1,7±0,1 | 105,7                     | 1,4  |
| 0,024                                      | оксид Cu (II)                                    | 95,3±0,1                                      | 2,3±0,7 | 1,4±0,2 | 103,8                     | 2,5  |
| 0,016                                      | оксид Fe (II)                                    | 94,5±0,5                                      | 0,8±0,4 | 1,4±0,2 | 102,4                     | 4,9  |

Данные, приведенные в таблице 4.3, показывают, что механизм формирования гидрофобности может быть объяснен с учетом строения поверхностного слоя металлических продуктов ТГС и интенсивности химического взаимодействия образующегося металла и кремнийорганической защитной пленки (кремнийкарбидных структур при восстановлении  $\text{NiCl}_2$  и метил- и карбосилоксановых структур при восстановлении из оксидов). Учитывая, что, по данным РФЭ-спектроскопии, атомное отношение  $M/\text{Si}$  в поверхностном слое для Ni-продуктов ТГС равно нулю, а в Cu- и Fe-продуктах составляет 0,8 и 1,0 [79, 81], 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. Действительно, наиболее гидрофобному твердому Fe-продукту ТГС соответствует, судя по параметрам РФЭ-спектра (таблица 4.3), наиболее сильное гетероатомное химическое взаимодействие за счет смещения электронной плотности металла, восстановленного в условиях ТГС, к кремнию в составе карбосилоксановой пленки по схеме  $M \rightarrow \text{Si}$ .

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.). В частности, ими отмечается, что хорошая адгезия и прочная хемосорбционная связь гидрофобизирующего агента с подложкой препятствует срыванию защитной пленки при десорбции воды [1, 14, 15, 94, 96, 113].

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  $NiCl_2 + \text{МДХС} + CH_4$  составил 0,948 (см. Приложения Л, М, Н, П). 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 [17], оценочная толщина Т/А-нанопокрyтия 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 [43, 58, 71, 119].

#### **4.2 Термодинамическое моделирование восстановления металла в условиях ТГС**

Учитывая важность глубокого восстановления металла для формирования прочного химического взаимодействия с электроноакцепторными атомами кремния гидрофобизирующей пленки, актуально термодинамическое моделирование восстановления в объеме твердой фазы в условиях ТГС.

В настоящее время известны уравнения брутто-реакций восстановления  $NiCl_2$  и  $CuCl_2$  аммиаком,  $NiCl_2$ ,  $CuCl_2$  и  $FeCl_2$  моносиланом, хлоридов и оксидов Ni (II), Cu (II) и Zn (II) метаном. Приведенные в работах [79, 80, 83, 119] уравнения химических реакций восстановления до металла в условиях ТГС (в  $NH_3$ ,  $SiH_4$  и  $CH_4$  при температурах ниже 500, 400 и 650°C соответственно)

базируются на данных анализа твердой и газовой фазы современными инструментальными методами. Восстановление до металла исходных соединений доказывалось методами рентгенофазового, химического анализа, РФЭ-, ИК-, ЯГР-спектроскопии, ферромагнетизмом твердых Ni-продуктов [43, 58, 79]. Состав газовой фазы анализировали, используя газовую хроматографию, волнометрический анализ, поглощение отходящих газов растворами с последующим элементным анализом, путем контроля выделения водорода по реакции с  $\text{PdCl}_2$  и др. [76, 79]. Восстановление до металла в условиях ТГС сопровождается хемосорбцией гидридного реагента в субмонослойном количестве. В зависимости от выбранного восстановителя, осуществлено направленное регулирование величины удельной поверхности ( $1\text{--}120 \text{ м}^2/\text{г}$ ) полученного металлического материала, его жаростойкости и коррозионной стойкости, гидрофильно-липофильных свойств, состава и структуры поверхностного слоя, включая энергию связи электронов (РФЭС) поверхностных атомов [79, 83]. Особый интерес представляет ТГС с участием паров органических производных моносилана, метилдихлорсилана или органогидридсилоксанов, что приводит к формированию уникальных материалов, содержащих на поверхности хемосорбированные карбидокремниевые или карбосилоксановые структуры, обеспечивающие улучшенные жаростойкость, механические свойства и химическую устойчивость полученного модифицированного металла (Ni, Fe, Cu) [43, 58, 119]. Подобные материалы внедрены на ряде предприятий минерально-сырьевого комплекса России и Беларуси для защиты и смазки металлического оборудования [83].

В данном параграфе методом термодинамического моделирования проанализировано влияние температурного фактора ( $273 - 1000 \text{ К}$ ) на восстановление твердого дихлорида меди газообразными восстановителями, используемыми в ТГС ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ). Температурный диапазон изучения, перекрывая интервал типичных температур ТГС [79], значительно его превосходит. Это, исходя из возможностей термодинамического моделирования

[69], позволит более глубоко изучить движущие силы процесса и образующиеся фазы. В отличие от классического термодинамического анализа в равновесных условиях используемые методики моделирования позволяют учесть отклонения от равновесия [69, 112], характерные для реальных процессов ТГС [58, 83].

Условия проведения ТГС металлов – повышенные температуры (более 300°C), наличие химически активной газовой среды – обеспечивают достаточно быстрое протекание процессов на поверхности твердых веществ. В системе, как правило, успевает установиться локальное равновесие, что мотивирует корректность термодинамического подхода для оценочных расчетов. Для нахождения равновесного фазово-химического состава и исследования системы в широком диапазоне температур 273 – 1000 К был применен разработанный программный продукт ASTICS [69] (Подробнее – см. Главу 2).

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) [69], 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  $\text{CuCl}_2\text{--NH}_3$  (см. таблицы 4.4.–4.6) 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) [112]. Результаты ТДМ, приведенные

на рисунке 4.1, 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 мольное отношение металл/хлорсилан = 1 (система  $\text{CuCl}_2\text{-SiH}_4$ ), а для системы  $\text{CuCl}_2\text{-NH}_3$  мольное отношение металл/хлороводород = 1/2 (см. таблицу 4.7). 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 [121–123] (Приложение Т).

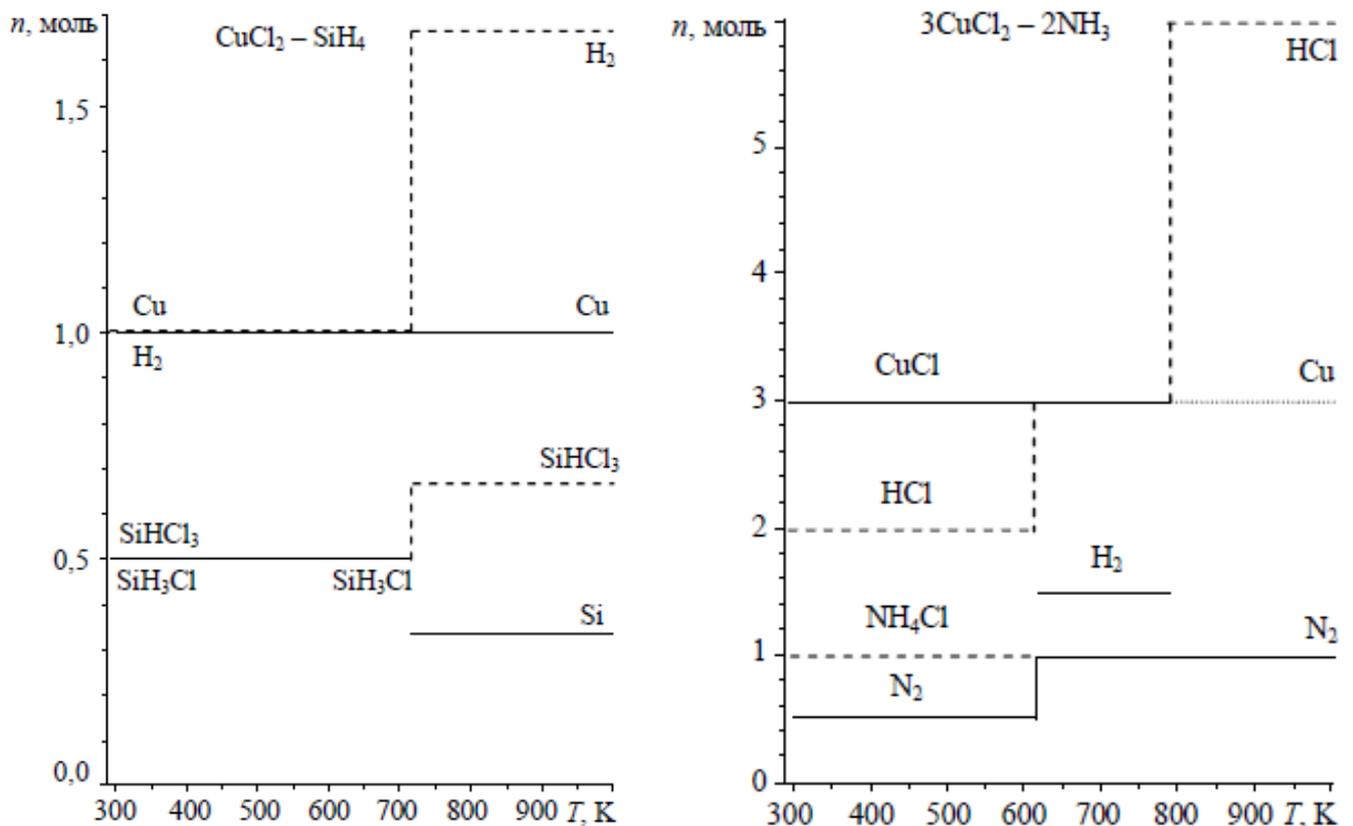


Рисунок 4.1 – Влияние температуры на процесс восстановления дихлорида меди в атмосфере моносилана (слева) и аммиака по данным термодинамического моделирования с использованием программного продукта ASTICS

Таблица 4.4 – Термодинамические характеристики основных соединений при моделировании процесса ТГС в системе  $\text{CuCl}_2 - \text{SiH}_4$

| N    | Вещество                        | Мол. масса         |           | $\Delta_f G^\circ_{298}$ |         | $S^\circ_{298k}$ |        |
|------|---------------------------------|--------------------|-----------|--------------------------|---------|------------------|--------|
| Фаза | $\Delta_{tr} H^\circ$           | $T_{tr} C_p (T) :$ | a         | b                        | c       | d                | e      |
| 1    | 'Cu                             |                    | 63.54600  | .000                     | 33.150  | 2                |        |
| 'cs' | .000                            | 1.35660            | 26.740    | -2.590                   | -.1760  | 4.810            | .0000  |
| 'l'  | 13.140                          | 2.84500            | 32.840    | .000                     | .0000   | .000             | .0000  |
| 2    | 'CuCl <sub>-a;-b</sub>          |                    | 98.99870  | -119.880                 | 86.200  | 3                |        |
| 'c1' | -137.200                        | .68000             | 36.110    | 41.800                   | .0000   | .000             | .0000  |
| 'c2' | 6.070                           | .69600             | 64.680    | .000                     | .0000   | .000             | .0000  |
| 'l'  | 7.322                           | 1.48500            | 58.200    | .000                     | .0000   | .000             | .0000  |
| 3    | 'CuCl <sub>2</sub>              |                    | 134.45140 | -175.700                 | 108.070 | 1                |        |
| 'c1' | -220.100                        | .76600             | 75.060    | 8.410                    | -.5100  | .000             | .0000  |
| 4    | 'Si                             |                    | 28.08550  | .000                     | 18.830  | 2                |        |
| 'cs' | .000                            | 1.68500            | 22.800    | 3.850                    | -.3560  | .000             | .0000  |
| 'l'  | 50.200                          | 3.49200            | 27.200    | .000                     | .0000   | .000             | .0000  |
| 5    | 'SiCl <sub>4</sub>              |                    | 169.89630 | -619.910                 | 239.700 | 1                |        |
| 'l'  | -687.000                        | .33429             | 146.400   | .000                     | .0000   | .000             | .0000  |
| 6    | 'Cl                             |                    | 35.45270  | 105.696                  | 165.089 | 1                |        |
| 'g'  | 121.679                         | 2.50000            | 24.810    | -2.970                   | -.1920  | .630             | .0000  |
| 7    | 'Cl <sub>2</sub>                |                    | 70.90540  | .000                     | 222.957 | 1                |        |
| 'gs' | .000                            | 2.50000            | 37.070    | .670                     | -.3010  | .000             | .0000  |
| 8    | 'HCl                            |                    | 36.46064  | -95.299                  | 186.700 | 1                |        |
| 'g'  | -92.307                         | 2.50000            | 24.430    | 8.490                    | .2090   | -1.460           | .0000  |
| 9    | 'Cu                             |                    | 63.54600  | 298.610                  | 166.270 | 1                |        |
| 'g'  | 338.320                         | 2.50000            | 22.130    | -2.470                   | -.0670  | 1.090            | .0000  |
| 10   | 'Cu <sub>2</sub>                |                    | 127.09200 | 431.950                  | 241.460 | 1                |        |
| 'g'  | 484.170                         | 2.50000            | 37.388    | .741                     | -.0912  | .000             | .0000  |
| 11   | 'CuCl                           |                    | 98.99870  | 63.520                   | 237.095 | 1                |        |
| 'g'  | 91.090                          | 2.50000            | 37.305    | .515                     | -.1979  | .000             | .0000  |
| 12   | '(CuCl) <sub>3</sub>            |                    | 296.99610 | -257.300                 | 429.408 | 1                |        |
| 'g'  | -258.600                        | 2.50000            | 132.825   | .092                     | -.7406  | .000             | .0000  |
| 13   | 'H <sub>protonium</sub>         |                    | 1.00794   | 203.263                  | 114.604 | 1                |        |
| 'g'  | 217.965                         | 2.50000            | 20.786    | .000                     | .0000   | .000             | .0000  |
| 14   | 'H <sub>2</sub>                 |                    | 2.01588   | .000                     | 130.575 | 1                |        |
| 'gs' | .000                            | 2.50000            | 26.570    | 3.770                    | .1170   | .000             | .0000  |
| 15   | 'Si                             |                    | 28.08550  | 411.300                  | 167.860 | 1                |        |
| 'g'  | 455.600                         | 2.50000            | 20.710    | -.210                    | .1420   | .380             | .0000  |
| 16   | 'Si <sub>2</sub>                |                    | 56.17100  | 536.000                  | 229.780 | 1                |        |
| 'g'  | 594.000                         | 2.50000            | 49.400    | -2.770                   | -4.1700 | .000             | .8710  |
| 17   | 'Si <sub>3</sub>                |                    | 84.25650  | 552.000                  | 267.784 | 1                |        |
| 'g'  | 615.000                         | 2.50000            | 60.480    | 1.276                    | -.3364  | .000             | -.0548 |
| 18   | 'SiH                            |                    | 29.09344  | 327.070                  | 197.928 | 1                |        |
| 'g'  | 361.000                         | 2.50000            | 25.669    | 10.129                   | .1335   | -2.142           | .0000  |
| 19   | 'SiH <sub>2</sub>               |                    | 30.10138  | 228.049                  | 207.438 | 1                |        |
| 'g'  | 245.351                         | 2.50000            | 65.607    | -2.752                   | -8.3110 | .000             | 1.7030 |
| 20   | 'SiH <sub>3</sub>               |                    | 31.10932  | 208.852                  | 216.387 | 1                |        |
| 'g'  | 209.357                         | 2.50000            | 60.819    | 16.914                   | -8.2187 | -3.557           | 1.7469 |
| 21   | 'SiH <sub>4</sub>               |                    | 32.11726  | 56.900                   | 204.510 | 1                |        |
| 'g'  | 34.300                          | 2.50000            | 40.500    | 56.690                   | -1.2430 | -12.970          | .0000  |
| 22   | 'Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |                    | 62.21864  | 127.200                  | 272.550 | 1                |        |
| 'g'  | 80.300                          | 1.30000            | 53.930    | 136.400                  | -1.0330 | -44.800          | .0000  |
| 23   | 'SiCl                           |                    | 63.53820  | 157.890                  | 237.718 | 1                |        |
| 'g'  | 189.910                         | 2.50000            | 37.250    | .464                     | -.1464  | .000             | .0000  |

## Продолжение таблицы 4.4

| N  | Вещество |                       | Мол. масса        |           | $\Delta_f G^\circ_{298}$ |          | $S^\circ_{298k}$ |        |
|----|----------|-----------------------|-------------------|-----------|--------------------------|----------|------------------|--------|
|    | Фаза     | $\Delta_{tr} H^\circ$ | $T_{tr} C_p(T) :$ | a         | b                        | c        | d                | e      |
| 24 | 'SiCl2   |                       |                   | 98.99090  | -177.190                 | 280.300  | 1                |        |
|    | 'g'      | -165.640              | 2.50000           | 57.740    | .210                     | -.5900   | .000             | .0000  |
| 25 | 'SiCl3   |                       |                   | 134.44360 | -392.000                 | 318.700  | 1                |        |
|    | 'g'      | -402.000              | 2.50000           | 83.260    | -.040                    | -1.6780  | .000             | .1670  |
| 26 | 'SiCl4   |                       |                   | 169.89630 | -617.010                 | 330.620  | 1                |        |
|    | 'g'      | -657.010              | 2.50000           | 108.240   | -.040                    | -2.5020  | .000             | .2680  |
| 27 | 'SiHCl   |                       |                   | 64.54614  | 24.360                   | 251.222  | 1                |        |
|    | 'g'      | 40.945                | 2.50000           | 54.673    | 1.330                    | -3.6681  | .000             | .7238  |
| 28 | 'SiH3Cl  |                       |                   | 66.56202  | -178.000                 | 250.540  | 1                |        |
|    | 'g'      | -201.000              | 2.50000           | 93.820    | 5.310                    | -11.8080 | .000             | 2.3540 |
| 29 | 'SiH2Cl2 |                       |                   | 101.00678 | -294.600                 | 285.600  | 1                |        |
|    | 'g'      | -320.500              | 2.50000           | 98.640    | 3.490                    | -8.9620  | .000             | 1.6830 |
| 30 | 'SiHCl3  |                       |                   | 135.45154 | -482.000                 | 313.760  | 1                |        |
|    | 'g'      | -513.000              | 2.50000           | 103.420   | 1.720                    | -5.8490  | .000             | .9920  |

Таблица 4.5 – Структура термодинамических данных в задаче моделирования (с поясняющими обозначениями)

| №  | Вещество                | Мол. масса            | $\Delta_f G^\circ_{298}$ | $S^\circ_{298}$ | k      |        |       |   |
|----|-------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------|--------|--------|-------|---|
| 6  | NH <sub>4</sub> Cl      | 53.49120              | -202.97                  | 94.6            | 3      |        |       |   |
|    | Фаза/C <sub>p</sub> (T) | $\Delta_{tr} H^\circ$ | $T_{tr}$                 | a               | b      | c      | d     | e |
|    | c <sub>1</sub>          | -314.43               | .4577                    | 38.45           | 161.30 | 0      | 0     | 0 |
|    | c <sub>2</sub>          | 3.95                  | .7932                    | 34.75           | 111.51 | 0      | 0     | 0 |
|    | l                       | 15                    | .850                     | 180             | 0      | 0      | 0     | 0 |
| 3  | Cu <sub>4</sub> Si      | 86.77890              | -85.800                  | 46.900          | 2      |        |       |   |
|    | c <sub>1</sub>          | -86.200               | 1.26500                  | 53.572          | 3.774  | -.8837 | .000  |   |
|    | l                       | 43.900                | 1.50000                  | 79.914          | .000   | .0000  | .000  |   |
| 9  | HCl                     | 36.46064              | -95.299                  | 186.7           | 1      |        |       |   |
|    | g                       | -92.307               | 2.500                    | 24.43           | 8.49   | 0.209  | -1.46 | 0 |
| 21 | NH <sub>3</sub>         | 17.03056              | -16.48                   | 192.659         | 1      |        |       |   |
|    | g                       | -46.11                | 2.500                    | 24.73           | 38.91  | -0.008 | -7.36 | 0 |

$\Delta_{tr} H_1^\circ = \Delta_f H^\circ_{298}$   
 $C_p(T) = a + b \cdot T_n + c/T_n^2 + d \cdot T_n^2 + e/T_n^3$ ,  $T_n = T/1000$   
 [T]=K ([T<sub>n</sub>]=kK); [ $\Delta H$ ]=[ $\Delta G$ ]=kJ/mol; [S]=[C<sub>p</sub>]=J/(mol\*K)

Таблица 4.6 – Условия материального баланса (МБ), стехиометрическая матрица  $\{a_{ij}\}$  и результирующий фазовый состав  $\{y_i\}$  для процесса ТГС в системе  $\text{CuCl}_2 - \text{SiH}_4$

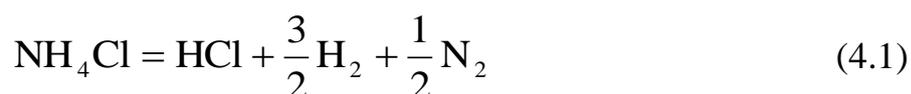
| THE SYSTEM' BASIS MATRIX (LP)       |        |                                |              |                  |                        |                  |
|-------------------------------------|--------|--------------------------------|--------------|------------------|------------------------|------------------|
| Chemical System:                    |        | $\text{CuCl}_2 - \text{SiH}_4$ |              |                  |                        |                  |
| PHASES:                             | Cu     | Si                             | $\text{H}_2$ | $\text{SiHCl}_3$ | $\text{K}_{298}^\circ$ | $\text{K}_{298}$ |
| $\text{CuCl}(\text{cr})$            | 1.0    | -.3                            | -.2          | .3               | -3.4                   | -3.3             |
| $\text{CuCl}_2(\text{cr})$          | 1.0    | -.7                            | -.3          | .7               | -12.6                  | -12.4            |
| $\text{SiCl}_4(\text{cr})$          | .0     | -.3                            | -.7          | 1.3              | -3.0                   | -3.3             |
| $\text{Cl}(\text{cr})$              | .0     | -.3                            | -.2          | .3               | -16.9                  | -16.9            |
| $\text{Cl}_2(\text{cr})$            | .0     | -.7                            | -.3          | .7               | -21.5                  | -21.4            |
| $\text{HCl}(\text{g})$              | .0     | -.3                            | .3           | .3               | -3.5                   | -3.4             |
| $\text{Cu}(\text{g})$               | 1.0    | .0                             | .0           | .0               | -18.2                  | -18.2            |
| $\text{Cu}_2(\text{g})$             | 2.0    | .0                             | .0           | .0               | -26.8                  | -26.8            |
| $\text{CuCl}(\text{g})$             | 1.0    | -.3                            | -.2          | .3               | -12.9                  | -12.8            |
| $(\text{CuCl})_3(\text{g})$         | 3.0    | -1.0                           | -.5          | 1.0              | -13.4                  | -13.2            |
| $\text{H}(\text{g})$                | .0     | .0                             | .5           | .0               | -13.4                  | -13.3            |
| $\text{Si}(\text{g})$               | .0     | 1.0                            | .0           | .0               | -25.8                  | -26.3            |
| $\text{Si}_2(\text{g})$             | .0     | 2.0                            | .0           | .0               | -33.8                  | -34.7            |
| $\text{Si}_3(\text{g})$             | .0     | 3.0                            | .0           | .0               | -34.3                  | -35.8            |
| $\text{SiH}(\text{g})$              | .0     | 1.0                            | .5           | .0               | -20.7                  | -21.0            |
| $\text{SiH}_2(\text{g})$            | .0     | 1.0                            | 1.0          | .0               | -15.0                  | -15.3            |
| $\text{SiH}_3(\text{g})$            | .0     | 1.0                            | 1.5          | .0               | -15.3                  | -15.5            |
| $\text{SiH}_4(\text{g})$            | .0     | 1.0                            | 2.0          | .0               | -6.5                   | -6.5             |
| $\text{Si}_2\text{H}_6(\text{g})$   | .0     | 2.0                            | 3.0          | .0               | -13.8                  | -14.1            |
| $\text{SiCl}(\text{g})$             | .0     | .7                             | -.2          | .3               | -19.2                  | -19.6            |
| $\text{SiCl}_2(\text{g})$           | .0     | .3                             | -.3          | .7               | -7.4                   | -7.8             |
| $\text{SiCl}_3(\text{g})$           | .0     | .0                             | -.5          | 1.0              | -4.5                   | -4.8             |
| $\text{SiCl}_4(\text{g})$           | .0     | -.3                            | -.7          | 1.3              | -1.6                   | -1.8             |
| $\text{SiHCl}(\text{g})$            | .0     | .7                             | .3           | .3               | -11.0                  | -11.3            |
| $\text{SiH}_3\text{Cl}(\text{g})$   | .0     | .7                             | 1.3          | .3               | .0                     | -.1              |
| $\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ | .0     | .3                             | .7           | .7               | -2.5                   | -2.6             |
| CONTENT:                            | 1.0000 | .3333                          | 1.6667       | .6667            |                        |                  |

Применяемая в данной работе методология [69, 112] позволяет моделировать основные стадии реакций ТГС в объеме, изучить влияние температурного фактора на последовательность протекания процессов,

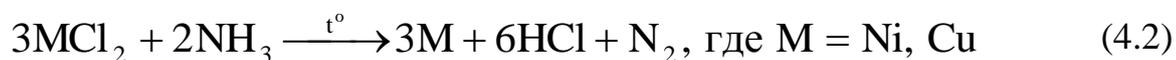
рассмотреть влияние исходных реагентов на возможные продукты; учитывать химические, фазовые переходы, вести учет образующихся побочных продуктов реакций синтеза.

Сделанными расчетами и данными рисунка 4.1 подтверждаются следующие реакции.

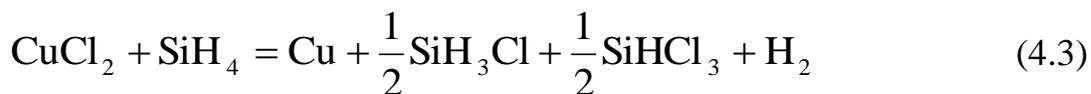
При достижении температуры 614 К происходит диссоциация хлорида аммония по схеме (4.1):



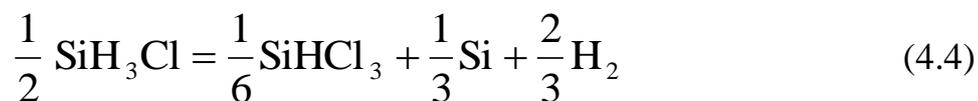
В условиях ТГС идет восстановление до металла (4.2):



Восстановление до металла в атмосфере  $\text{SiH}_4$  в условиях ТГС также идет до металла (4.3):



При 716 К (это выше температур ТГС [79, 17]), как следует из термодинамических расчетов монохлорсилан диссоциирует на трихлорсилан, а моносилан подвергается термораспаду на элементарный кремний и водород (4.4) (рисунок 4.1):



В эксперименте наблюдаем реакцию (4.5) [83]:



Особенности реакции (4.5) по сравнению с реакцией (4.3) вполне объяснимы, как и в случае восстановления в  $\text{NH}_3$ , неравновесными условиями процесса ТГС (непрерывный подвод гидрида-восстановителя к  $\text{CuCl}_2$  и удаление избытка гидрида и газообразных продуктов с поверхности твердого продукта) и локализацией восстановительной реакции на границе раздела фаз [76, 79]. В

результате поверхностной реакции  $\text{SiHCl}_3$  образоваться не может в силу стерических причин: молекула  $\text{SiH}_4$  едва ли способна так изогнуться, чтобы провзаимодействовать сразу с тремя атомами хлора на поверхности твердого хлорида меди [83]. Маловероятно также, что молекула  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  будет хлорироваться при взаимодействии с хлороводородом при непрерывном удалении обоих веществ из обогреваемой реакционной зоны установки, что подтверждается анализом отходящих газов в условиях ТГС [58, 79] и схемой (4.5).

Таблица 4.7 – Некоторые исходные термодинамические данные для гидридов-восстановителей и мольные отношения газообразных продуктов реакции к металлу по результатам моделирования (расч.) и опытов по ТГС (эксп.)

| Восстановитель | $\Delta G_f^0, 298,$<br>кДж/моль | [HCl]/[Cu] |       | [хлорсиланы]/[Cu] |       |
|----------------|----------------------------------|------------|-------|-------------------|-------|
|                |                                  | расч.      | эксп. | расч.             | эксп. |
| $\text{NH}_3$  | -16,7                            | 2          | 2     | -                 | -     |
| $\text{SiH}_4$ | 57,2                             | -          | 1     | 1                 | 1     |
| $\text{CH}_4$  | -50,8                            | 1          | 1     | -                 | -     |

Тем не менее, по результатам фазового расчета, мы имеем целый ряд выводов, подтверждаемых экспериментально. В условиях ТГС точно не происходит силицирования металла с образованием силицидов меди и трудноконтролируемого загрязнения металла элементарным кремнием. Путем рентгенофазового анализа твердых продуктов взаимодействия  $\text{CuCl}_2$  с  $\text{SiH}_4$  ранее показано, что образование металла в заметных количествах не происходит примерно до 580 К [79]. Эта температура близка к температуре 573 К, при которой происходит диссоциативная хемосорбция  $\text{SiH}_4$  на твердой поверхности [101, 103], необходимая для гетерогенного восстановления металла из его хлорида [83, 76].

### 4.3 Выводы по главе 4

1. Проведен сравнительный анализа величин сорбции воды при повышенном давлении паров металлическими порошками на основе меди, никеля

и алюминия, модифицированных методом НРМ, и металлическими продуктами (M=Ni, Cu, Fe) ТГС.

2. Выяснено, что наиболее устойчивым к воздействию паров воды оказался твердый продукт ТГС на основе железа с защитной кремнийорганической пленкой на поверхности за счет достаточно прочной химической связью металла с кремнием защитной пленки. Данный факт подтвержден методом РФЭ-спектроскопии.

3. Проведено термодинамическое моделирование восстановления дихлорида меди в атмосфере газообразных гидридов (в аммиаке и моносилане) в температурном интервале 273 – 1000 К.

4. Расчеты показали, что в более узких диапазонах температур, отвечающих протеканию реакций твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлических веществ, образование металла, как правило, подтверждается теорией.

5. Выявлено, что восстановление твердого дихлорида меди до металла в атмосфере аммиака происходит ступенчато (последовательно, согласно правилу Байкова) через промежуточные стадии образования соединения низковалентной меди – хлорида меди (I).

## 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 Cu/Т/А и Cu/А/ГКЖ с последовательно нанесенными структурно подобными веществами (ГКЖ – этилгидридсилоксан, нанесенный из паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ)). Измеряемая 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 ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А.А. Абрамзон [и др.] – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
2. Адамова, Л.В. Сорбционный метод исследований пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем / Л.В. Адамова, А.П. Сафронов. – Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2008 – 62 с.
3. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
4. Адамчук, В.К. Выявление природы структур типа сверхрешеток, полученных методом химической сборки / В.К. Адамчук [и др.] // Доклады Академии наук СССР. – 1988. – Т.303, №6. – С. 1390–1392.
5. Айлер, Р.К. Химия кремнезема / Р.К. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 1127 с.
6. Алесковский, В.Б. Химия надмолекулярных соединений / В.Б. Алесковский – СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. – 256 с.
7. Алесковский, В.Б. Химия твердых веществ / В.Б. Алесковский – М.: Высшая школа, 1978. – 256 с.
8. Анализ поверхности методом Оже и рентгеновской спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. Сих. – М.: Мир, 1987. – 420 с.
9. Андерсон, Дж. Структура металлических катализаторов / Дж. Андерсон. – М.: Мир, 1978. – 482 с.
10. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 195 с.
11. Бажин, Н.М. Термодинамика для химиков / Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 416 с.
12. Баранова, Н.В. Асдорбционное модифицирование металлизированных материалов / Н.В. Баранова [и др.] // Цветные металлы. – 2005. – №9. – С. 50–54.
13. Баранова, Н.В. Гидрофобизация никелированных стеклянных микросфер поверхностно-активными веществами / Н.В. Баранова, Л.И. Ворончихина // Успехи современного естествознания. – 2004. – №4. – С. 53–59.

14. Бойнович, Л.Б. Получение и применение супергидрофобных пленок для предотвращения токов утечки / Л.Б. Бойнович [и др.] // Успехи химии и химической технологии. – 2008. – Т.22, №9. – С 17–23.

15. Бойнович, Л.Б. Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов / Л.В. Бойнович // Вестник РАН. – 2013. – Т.83, №1. – С. 10–22.

16. Быстров, Д.С. Наноструктурное модифицирование и регулирование свойств поверхности металлов на основе эффекта влияния подслоя низкомолекулярного ПАВа / Д.С. Быстров, Т.М. Магомедов, А.Г. Сырков // Записки Горного института. – 2007. – Т.173. – С. 214–216.

17. Быстров, Д.С. Наноструктурное регулирование реакционной способности и антифрикционных свойств поверхности алюминия и стали: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Д.С. Быстров; СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2009. – 182 с.

18. Голов, О.В. Синтез, строение и свойства низкоразмерных форм серебра, меди и висмута в пористом стекле: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / О.В. Голов, СПбГТИ (ТУ). – СПб, 2016. – 101 с.

19. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Л.: Мир, 1984. – 310 с.

20. Грушко, Я.М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу / Я.М. Грушко. – Л.: Химия, 1986. – 200 с.

21. Дамянов, Д. Получение окисных слоев металлов на носителе методом молекулярного наслаивания / Д. Дамянов, Д. Механджиев. // Известия по химии Болгарской АН. – 1976. – Т.9, №3. – С. 385–393.

22. Дедков, Г.В. Адгезионный механизм трения в нанотрибоконтактах / Г.В. Дедков // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т.24, №19. – С. 44-50.

23. Дубровенский, С.Д. Квантово-химические подходы при идентификации наноструктур, синтезируемых методом молекулярного наслаивания / С.Д. Дубровенский, А.А. Малыгин // Российский химический журнал. – 2009. – Т.8, №2. – С. 98–110.

24. Ежовский, Ю.К. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования / Ю.К. Ежовский // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6, №1. – С. 56–63.

25. Жабрев, В.А. Физико-химические процессы синтеза наноразмерных объектов / В.А. Жабрев [и др.] – СПб.: Изд-во «Элмор», 2012. – 328 с.

26. Жуковский, А.Н. Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ с полупроводниковыми детекторами / А.Н. Жуковский, Г.А. Пшеничный, А.В. Мейер. — М.: Энергоатомиздат, 1991. – 159 с.

27. Иванова, Н.И. Взаимодействие ПАВ с полярной твердой поверхностью / Н.И. Иванова // Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии. – СПб.: СПбГУ, 1998. – С. 179.

28. Кабиров В.Р. Возможности квантово-химического моделирования при описании насаивания четвертичных соединений аммония на дисперсных металлах / В.Р. Кабиров, Д.Т. Мусина // Сборник трудов, посвященный 15-летию работы Международного симпозиума «Нанопизика и Наноматериалы». – СПб: «Политех–Пресс», 2018. – С. 87–92.

29. Камалова, Т.Г. Особенности адсорбционно-химических и антифрикционных свойств металлов, содержащих на поверхности низкоразмерные формы аммониевых соединений: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Т.Г. Камалова; СПбГТИ(ТУ) – СПб., 2017. – 104 с.

30. Карлсон, Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия / Т. Карлсон. – Л.: Машиностроение, 1981. – 432 с.

31. Карнаузов, А.П. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаузов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение РАН, 1999. – 470 с.

32. Колесникова, А.М. Изучение сорбционной активности тонких пленок на основе стеарина на металлах [электронный ресурс] / А.М. Колесникова // Мат. конференции «Современная химическая физика» – 2014. – URL: <http://www.icp.ac.ru/conferences/old/Nanochem/Kolesnikova.html> – Режим доступа: свободный. – Загл. с экрана.

33. Крылов, О.В. Неравновесные процессы в катализе / О.В. Крылов, Б.Р. Шуб. – М.: Химия, 1990. – 390 с.
34. Кузнецов, Н.Т. Основы нанотехнологии / Н.Т. Кузнецов [и др.] – М.: Изд-во «Бином. Лаборатория знаний», 2014. – 397 с.
35. Курмашева, Д.М. Адсорбция и процессы переноса молекул воды в пористых и мелкодисперсных средах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Д.М. Курмашева; ИОФ РАН. – Москва, 2015. – 112 с.
36. Лисичкин, Г.В. Химическое модифицирование поверхности наноматериалов / Г.В. Лисичкин // Тезисы докладов II Всероссийской конференции с международным интернет-участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии». – Ижевск: Изд. ИжГТУ, 2009. – С. 69.
37. Лисичкин, Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин. – М.: Физматлит, 2003 – 592 с.
38. Махова, Л.В. О влиянии энергии связи N1s адсорбированных наноструктур на смазывающее действие поверхностно-активных веществ на границе раздела металл-стекло и металл-полимер / Л.В. Махова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2003. – Т.5, №4. – С. 423–428.
39. Мелвин-Хьюз, Э.А. Физическая химия / Э.А. Мелвин-Хьюз. – М.: Изд. ин. лит., 1962. – 1148 с.
40. Меретуков, М.А. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы / М.А. Меретуков [и др.] – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 128 с.
41. Минакова, Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел / Т.С. Минакова. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 2007 – 284 с.
42. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.

43. Назарова, Е.В. Влияние адсорбции аммониевых и кремнийорганических соединений на трибохимические свойства металлов (Al, Cu, Ni) : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Е.В. Назарова; СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2016. – 139 с.

44. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. – М.: Изд. ЮНЕСКО – EOLSS – Магистр-Пресс, 2010. – 992 с.

45. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В.И. Нефедов. – М.: Мир, 1981. – 255 с.

46. Нечаев, И.В. Квантово-химическое моделирование взаимодействия в системе  $MeN(H_2O)_M$  ( $Me=Cu, Ag, Au$ ;  $N=1-3$ ,  $M=1, 2$ ) / И.В. Нечаев, А.В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т.21, №1. – С. 105–115.

47. Ольман, Г. Окислительный катализ на окисных катализаторах, полученных молекулярным наслаиванием / Г. Ольман // Известия по химии Болгарской АН. – 1980. – Т.13, №1. – С. 48–64.

48. Пак, В.Н. Пористое стекло в качестве реактора синтеза наночастиц висмута / В.Н. Пак [и др.] // Журнал общей химии. – 2015. – Т.85, №10. – С. 1600–1604.

49. Пак, В.Н. Формирование и электрическая проводимость низкоразмерных структур меди в пористом стекле / В.Н. Пак, О.В. Голов // Журнал общей химии – 2015. – Т.85, №5. – С. 535–538.

50. Патент №2425910 Российская Федерация, МПК С 23 С 22/00, В 82 В 1/00. Способ наноструктурной пассивации поверхности неблагородных металлов / Сырков А.Г., Плескунов И.В., Быстров Д.С., Пантюшин И.В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (технический университет)». – 2009127475/02; заявл. 16.07.2009; опубл. 10.11.2011.

51. Плачинда, А.С. К вопросу о химическом строении поверхности ксерогелей метил-полисилоксанов / А.С. Плачинда, В.М Чертов, И.Б. Слиякова // Журнал физической химии. – 1968. – Т.42, №1. – С. 21-26.

52. Плескунов, И.В. Влияние железосодержащих наноструктурированных добавок на защитные свойства лакокрасочных покрытий на основе олигомеров / И.В. Плескунов [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – Т.5, №3. – С. 24–30.

53. Полторак, О.М. Термодинамика в физической химии / О.М. Полторак. – М.: Высшая школа, 1991. – 319 с.

54. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, Н.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 401 с.

55. Приоритет (Журнал инновационного бизнеса). – 1992. – №3–4. – С. 33–34.

56. Пщелко, Н.С. Об усилении адгезии контактирующих поверхностей в системе металл–диэлектрик электрофизическими и химико-физическими методами / Н.С. Пщелко [и др.] // Цветные металлы. – 2009. – №3. – С. 21–28.

57. Пщелко, Н.С. Электрофизические и химико-физические микро- и нанотехнологии усиления адгезии компонентов в системе металл-диэлектрик / Н.С. Пщелко [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, №11–12. – С. 42–47.

58. Ремзова, Е.В. Нелинейность химико-физических свойств поверхностно-модифицированных металлов и гетерогенных систем на их основе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / Е.В. Ремзова; ВГУ. – Воронеж, 2013. – 140 с.

59. Робертс, М. Химия поверхности раздела металл-газ / М. Робертс, Ч. Макки. – М.: Мир, 1989. – 359 с.

60. Романков, П.Г. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи): учебное пособие для вузов / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов, О.М. Фислюк. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. – 544 с.

61. Салем, Р.Р. Физическая химия / Р.Р. Салем. – М.: Физматлит, 2004. – 352 с.

62. Силиванов, М.О. Адсорбционные и кислотно-основные свойства металлов, содержащих на поверхности органогидридсилоксан и аммонивые

соединения, и их влияние на антифрикционный эффект: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / М.О. Силиванов; СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2018. – 108 с.

63. 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.: СПГУ, 2019. – С. 244–249.

64. Сканирующая зондовая микроскопия / Под. ред. И.В. Яминского. – М.: Научный мир, 1997. – 286 с.

65. Скорчеллетти, В.В. Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчеллетти. – Л.: Химия, 1973. – 264 с.

66. Слинякова, И.Б. Кремнийорганические адсорбенты: получение, свойства, применение / И.Б. Слинякова, Т.И. Денисова. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.

67. Слободов, А.А. Возможности и проблемы разработки баз термодинамических свойств индивидуальных веществ и водных растворов / А.А. Слободов [и др.] // Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем, новые технологии и материалы – Ходаковские чтения: Всероссийская конференция с международным участием. – Дубна: Гос. университет «Дубна», 2019. – С. 145–149.

68. Слободов А.А. Единый подход к задачам (постановка и решение) расчета физико-химических равновесий / А.А. Слободов, В.И. Зарембо // VI Всес. шк.-сем. «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». – Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1989. – Т.1. – С. 59–60.

69. Слободов, А.А. Разработка критериев качества систем и баз термодинамических данных для исследования многокомпонентных физико-химических, природных и технологических систем / А.А. Слободов [и др.] // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2015. – №31(57). – С. 8–12.

70. Соснов, Е.А. Исследования наноматериалов методами атомно-силовой микроскопии / Е.А. Соснов, А.А. Малыгин // Тез. докл. Всерос. конф. с межд. интернет-участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии». – Ижевск: Изд. ИПМ РАН, 2007. – С. 91.

71. Стародубов, С.С. DFT-моделирование адсорбции формальдегида и аниона метандиола на (111)-границы IV металлов / С.С. Стародубов, И.В. Нечаев, А.В. Введенский // Журнал физической химии. – 2016. – Т.90, №1. – С. 86–96.

72. Сторожев, В.Б. Получение наноразмерных частиц алюминия левитационным методом и исследование их распределения по размерам / В.Б. Сторожев [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, №3–4. – С. 49–54.

73. Суздаев, И.П. Иерархия строения и магнитные свойства наноструктуры оксидов железа / И.П. Суздаев [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т.1, №1–2. – С. 143–141.

74. Сыркин, В.Г. Газ выращивает металлы / В.Г. Сыркин, В.Н. Бабин – М.: Наука, 1986. – 190 с.

75. Сыркин, В.Г. Карбонильные металлы / В.Г. Сыркин. – М.: Metallurgy, 1978. – 256 с.

76. Сырков А.Г. Влияние восстановителя на состояние атомов в поверхностном слое и химическую устойчивость образующегося металла / А.Г. Сырков, В.Г. Корсаков, Л.В. Махова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – Т.3, №4. – С. 323–326.

77. 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.

78. Сырков, А.Г. Восстановление молекулярнонаслоенных галогенидов металлов в условиях твердотельного гидридного синтеза / А.Г. Сырков, Д.В. Кожевников // Журнал общей химии. – 1993. – Т.63, №10 – С. 2385–2386.

79. Сырков А.Г. Гидридный твердотельный синтез металлических веществ и его основные закономерности // дис. ... докт. техн. наук: 02.00.18 / А.Г. Сырков: СПбГТИ (ТУ). – СПб., 1998. – 347 с.

80. Сырков А.Г. Закономерности гидридного твердотельного синтеза металлических веществ и соединений / А.Г. Сырков // Журнал неорганической химии. – 1993. – Т.38, №5. – С. 753–759.

81. Сырков, А.Г. Закономерности образования и структурно-химические особенности металлических продуктов гидридного синтеза / А.Г. Сырков // Журнал общей химии. – 1994. – №1. – С. 43–50.

82. Сырков, А.Г. Изменение сорбционных свойств дисперсной меди, содержащей в поверхностном слое аммониевые соединения, при длительном взаимодействии с парами воды / А.Г. Сырков [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т.21, № 1. – С. 146–154.

83. Сырков, А.Г. Нанотехнология и наноматериалы. Роль неравновесных процессов / А.Г. Сырков. – СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2016. – 194 с.

84. Сырков, А.Г. Наслаивание разноразмерных молекул аммониевых и кремнийорганических соединений – путь регулирования трибохимических свойств металла / А.Г. Сырков, М.О. Силиванов // Материалы III Международной молодежной научной конференции “Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2016”. – Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2016. – С. 451–452.

85. 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.

86. Сырков, А.Г. Синергетическое усиление реакционной способности алюминия в присутствии четвертичных соединений аммония на поверхности / А.Г. Сырков // Журнал общей химии. – 2013. – Т.83, №8. – С. 1392–1394.

87. Сырков, А.Г. Синергетический эффект в поверхностно-модифицированных порошках алюминия и его проявление в трибологии /

А.Г. Сырков, Т.Г. Камалова, Е.В. Ремзова // Записки Горного института – 2012. – Т.196. – С. 377–380.

88. 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.

89. 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.

90. Тарабан, В.В. Трибохимические свойства гетерогенных систем, содержащих поверхностно-модифицированный дисперсный алюминий / В.В. Тарабан [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. – 2015. – Т.17, №4. – С. 557–564.

91. Толстой, В.П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания / В.П. Толстой // Успехи химии. – 1993. – Т.62, №3. – С. 237–242.

92. Трепнел, Б. Хемосорбция / Б. Трепнел. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 326 с.

93. Ульянова, Н.Ю. Стабилизация наночастиц кластеров серебра в пористых цеолитных матрицах различных структур / Н.Ю. Ульянова, О.Ю. Голубева // Физика и химия стекла. – 2015. – Т.41, №5. – С. 726–736.

94. Хананашвили, Л.Н. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / Л.Н. Хананашвили, К.А. Андрианов. – М.: Химия, 1983. – 380 с.

95. Чеботин, В.Н. Физическая химия твердого тела / В.Н. Чеботин. – М.: Химия, 1982. – 320 с.

96. Шилова, О.А. Синтез и исследование супергидрофобных антиобледенительных гибридных покрытий / О.А. Шилова [и др.] // Транспортные системы и технологии. – 2015. – Т.1, №1. – С. 91–98.
97. Яковлев, В.Ф. Курс физики. Теплота и молекулярная физика. / В.Ф. Яковлев – М.: Просвещение, 1976. – 320 с.
98. Ярцев, И.К. Материаловедение. Современные неметаллические конструкционные материалы / И.К. Ярцев, В.Е. Бахарева, В.А Власов. – СПб.: Изд-во ЦНИИ КМ «Прометей», 2006. – 110 с.
99. Bisengaliev, S.A. Molecular layering of 2D films and superlattices // S.A. Bisengaliev [et.al.] // Physics of the Solid State. – 1998. – V.40, N5. – P. 754–755.
100. Chen, J, Synthesis, characterization and applications of nanoparticles (Book Chapter) / J. Chen [et. al.] – Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials. – 2016. – P. 1–27.
101. Dubois, L.H. The activated adsorption of silane on nickel / L.H. Dubois, B.R. Zegarsky // Surface Science. – 1983. – V.204, N1. – P. 113–115.
102. Ehrlich, C. Activated chemisorption of molecules / C. Ehrlich, C.N. Stewart // Chem. Phys. Letters. – 1972. – V.16, N1. – P. 203–210.
103. Gmelin. Handbook of Inorganic chemistry. Silicon Supl. – Berlin – Heidelberg – New York, 1982. – V.BI. – P. 120.
104. Kamalova, T.G. Influence of the triamon underlayers on the interface on tribochemical characteristics of the metal lubricant / T.G. Kamalova [et. al.] // Smart Nanocomposites. – 2015. – V.6., N1. – P. 213–215.
105. Krishman, R. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / R. Krishman [et. al.] // Journal of Chemical Physics. – 1980. – V.72, №1, – P. 650–654.
106. Liu, Z. Understanding the growth mechanisms of Ag nanoparticles controlled by plasmon – induced charge transfers in Ag-TiO<sub>2</sub> films / Z. Liu [et al.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V.119. – P. 9496-9505.

107. Malygin, A.A. Functional nanomaterials of the «core-shell» type synthesized by the molecular layering method / A.A. Malygin // *Nanomaterials: Properties Perspective Applications*. – 2015. – P. 84–113. Tutov E.A. Charge Carriers and Conductivity Mechanism in VO<sub>2</sub> Films / E.A. Tutov, H.I. Al-Khafaji, V.P. Zlomanov // *Smart Nanocomposites*. – 2017. – V.8. –P. 91.

108. Moulder, J.F. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* / J.F. Moulder. – Publ. By Physical Electronics. Minnesota. USA, 1995. – 261 p.

109. Pleskunov, I.V. Innovative methods of processing and analysis of metal-containing raw materials based on adsorption phenomenon / I.V. Pleskunov [et. al.] // *Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects – 11<sup>th</sup> conference of the Russian-German Raw Materials, 2018. – 2019. – P. 341–351.*

110. Pleskunov, I.V. Quantum-Chemical Modeling of Quaternary Ammonium Compounds for Modification of Metal Surface (Book Chapter) / Ed. A.G. Syrkov, K.L. Levine / I.V. Pleskunov [et. al.] *New Materials: preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology*. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2020. – P. 75–84.

111. Puurunen, R.L. Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/water process / R.L. Puurunen // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V.97, N12. – P. 121301–121352.

112. Ralys R.V. Deriving properties of low-volatile substances from isothermal evaporation curves / R.V. Ralys, A.A. Uspenskiy, A.A. Slobodov // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*. – 2016. – V.41, N1. – P. 3–11.

113. Schellenberger, F. How Water Advances on Superhydrophobic Surfaces / F. Schellenberger [et. al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – V.116. – P. 096101.

114. Slobodov, A.A. Effect of Temperature on Solid-state Hydride Metal Synthesis According to Thermodynamic Modeling / A.A. Slobodov, A.G. Syrkov, L.A. Yachmenova [et. al.] // *Journal of Mining Institute*. – 2019. – V.239. – P. 550–555.

115. Syrkov, A.G. Alteration of the Acid-Base Properties of the Oxidized Surface of Disperse Aluminum during the Adsorption of Ammonium Compounds and the Antifriction Effect / A.G. Syrkov, [et. al.] // *Glass Physics and Chemistry*. – 2018. – V.44, N5. – P. 474–479.

116. 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.

117. 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.

118. Syrkov, A.G. Stabilization of disperse metals by nitrogen-containing tensides with different-sized molecules / A.G. Syrkov [et.al.] // *Journal of Physics*. – 2019. – V.1313, N1. – P.012052.

119. Syrkov, A.G. Surface-Nanostructured metals and Their Tribochemical Properties (Book Chapter) / A.G. Syrkov. *Smart Nanoobjects: from laboratory to industry* / Ed. K. Levine. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. – 214 p.

120. Syrkov, A.G. Synergetic change of tribochemical properties of copper in the presence of Quaternary Ammonium Compounds at the surface / A.G. Syrkov // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2015. – V.85, N6. – P. 1538–1539.

121. Syrkov, A.G. The study of low-dimentional systems in Saint-Petersburg Mining University: from P.P. Weimarn to present days / A. G. Syrkov, I. V. Pleskunov // *Smart Nanocomposites letters*. – 2018. – V.1, N2. – P. 119–125.

122. 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. – P. 012026.

123. Syrkov, A.G. Water repellent properties of dispersed metals containing low-dimensional forms of ammonium compounds on the surface / A.G. Syrkov, V.R. Kabirov, M.O. Silivanov // *Journal of Physics*. – 2017. – V.872. – P. 012048.
124. Tolstoy, V.P. C–The Synthesis of  $\text{CeO}_2+n\cdot\text{nH}_2\text{O}$  nanolayers on silicon and fused-quartz surfaces by the successive ionic layer deposition technique / V.P. Tolstoy, A.G. Ehrlich // *Thin Solid Films*. – 1997. – V.307, N1–2. – P. 60–65.
125. Tutov E.A. Charge Carriers and Conductivity Mechanism in VO<sub>2</sub> Films / E.A. Tutov, H.I. Al-Khafaji, V.P. Zlomanov // *Smart Nanocomposites*. – 2017. – V.8. – P. 91.
126. Uspensky, A.A. Synthesis of functional inorganic and organic materials – possibilities of thermodynamic research / A.A. Uspensky [et. al.] // 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019. – Vienna: STEF92 Technology, 2019. – P. 289–294.
127. Wachs, I.E. Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials / I.E. Wachs // *Catalysis Today*. – 2005. – V.100. – P. 79–94.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Диплом призера Международного форума-конкурса "Актуальные проблемы  
недропользования"



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Диплом призера Международного семинара-симпозиума "Нанозфизика и  
Наноматериалы" N&N-2013



## ПРИЛОЖЕНИЕ В

## Акт внедрения



## Geological Mining Consulting

ООО «Джи Эм Си» г. Москва, тел. +7(499) 390 12 14, [www.gmc-consulting.ru](http://www.gmc-consulting.ru), e-mail: [consulting@gmc-consulting.ru](mailto:consulting@gmc-consulting.ru)

27 мая 2020 г.

«УТВЕРЖДАЮ»  
Генеральный директор ООО «Джи Эм Си»  
  
А.А. Твердов

## АКТ

## внедрения результатов НИР

Настоящий акт составлен в том, что научно-исследовательская работа (НИР) «Разработка поверхностно-модифицированных металлов, присадок и методов их контроля для улучшения характеристик трансмиссии и защиты от коррозии оборудования горно-строительных и перерабатывающих производств», выполненная под руководством профессора А.Г. Сыркова, проводилась в рамках научно-технического сотрудничества между Санкт-Петербургским горным университетом (СПГУ) и ООО «Джи Эм Си» (Москва) для обеспечения выполнения госконтракта №14.577.21.0127 по федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» и совместного хоздоговора 18017у.

Основные научные положения кандидатских диссертаций Куценко А.Н. и Ячменовой Л.А. (руководитель – проф. Сырков А.Г.), подготовленных в рамках этого сотрудничества, использованы в ООО «Джи Эм Си» и рекомендованы к внедрению для увеличения ресурса работы трансмиссии, защиты промышленного оборудования и отбора наиболее эффективных присадок к смазочным составам для производств ООО «К-Поташ Сервис». Для расширенного практического применения полезны результаты, подтвержденные независимо на предприятиях-заказчиках РБ (ОАО «Белгорхимпром», «Славкалий», БГТУ и др.), в ПАО «Лукойл» (г. Буденновск, РФ), в НИИ «Энергосталь» (СПб, РФ), ООО «МК Констракшн» и ООО «ГСК-Шахтпроект» (Москва):

- повышение в 10-15 раз уровня гидрофобности и органофильных свойств Cu- и Fe-присадок, удовлетворяющих стандартам NSF; разработка методик контроля и отбора эффективных присадок к индустриальным смазкам с использованием длительных (не менее 200 ч) лабораторных испытаний образцов, модифицированных аммониевыми и кремнийгидридными препаратами, и термодинамического моделирования получения присадок (аспирант Куценко А.Н.)
- разработка способа получения металлов (железо, медь), защищенного патентом РФ №2570599, с химически и биологически инертной карбосилоксановой пленкой на поверхности, повышение устойчивости металла к солевой коррозии в условиях производства пищевой соли в 1,5-2 раза; апробация методик наслаивания разноразмерных молекул модификаторов и твердотельного гидридного синтеза металлических присадок к защитным покрытиям, которые удовлетворяют требованиям международного стандарта NSF International (не содержат ароматизаторов, примесей Pb, Sb, Cd или Ni), - (аспирант Ячменова Л.А.)

Ожидаемый экономический эффект составляет не менее 8 млн. руб/год. Проведенные научные исследования имеют народнохозяйственное и социальное значение.

Главный инженер, к.т.н.



А.А. Твердов

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

## Отчет по проведенному измерению полной удельной поверхности алюминия

SoftSorbi-II ver.1.0, прибор №2624

Распечатано: 11.04.2017 11:29

Отчет по проведенному измерению  
полной удельной поверхности с помощью многоточечного метода ВЕТ

|          |                            |          |
|----------|----------------------------|----------|
| Дата     | Время                      | Оператор |
| 10.04.17 | 15:10 - 16:19 всего: 01:08 | Ищенко   |

| Образец         |                          |
|-----------------|--------------------------|
| Наименование    | ПАП-2                    |
| Масса           | 2.0321 г                 |
| Влажность       | 0.00 %                   |
| Сухая масса     | 2.0321 г                 |
| Термотренировка | не проводилась в приборе |

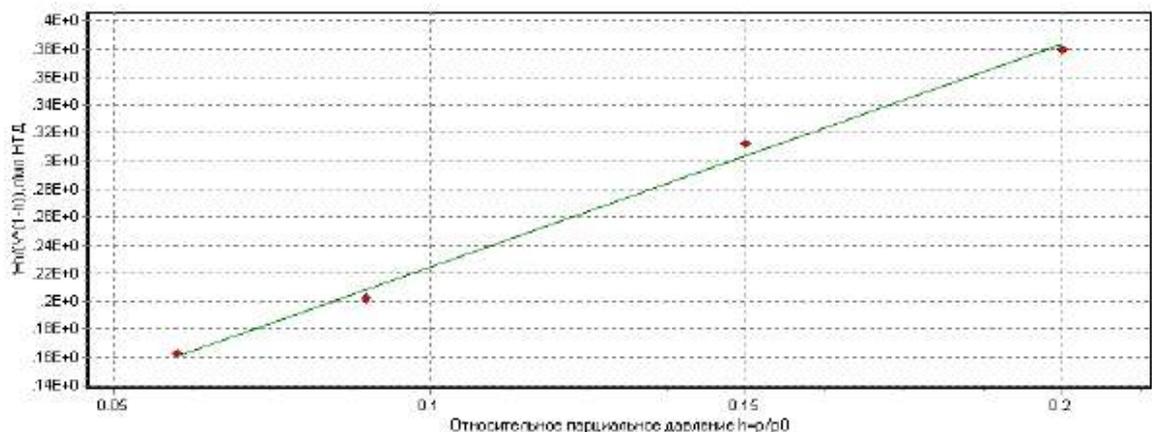
| Использованная градуировка |                        |
|----------------------------|------------------------|
| Наименование               | 081008_152320 гсо 2.82 |
| Вид градуировки            | относительная          |
| Аттестованная Ауд          | 2.82 м2/г              |

|          |      |
|----------|------|
| Адсорбат | Азот |
|----------|------|

|                      |                 |
|----------------------|-----------------|
| Атмосферное давление | 738.0 мм рт.ст. |
| Давление насыщ. пара | 760.0 мм рт.ст. |

| Полная удельная поверхность (модель ВЕТ, многоточечное измерение) |                            |
|---|----------------------------|
| Полная удельная поверхность                                       | 2.62 ± 0.10 м2/г           |
| Удельный объем монослоя   | 0.6018 мл НТД/г            |
| Константа БЭТ   | 25.76                      |
| Наклон k прямой $f=k \cdot h+b$                                   | 1.597E+0±6.017E-2 г/мл НТД |
| Отсекаемый отрезок b прямой $f=k \cdot h+b$                       | 6.451E-2±8.195E-3 г/мл НТД |
| Коэффициент корреляции  | 0.9979                     |

| $h=p/p_0$ | V, мл НТД/г | S, В°с | K,(мл НТД)/(В°с) |
|-----------|-------------|--------|------------------|
| 0.09      | 0.49        | 89.787 | 0.0111           |
| 0.06      | 0.39        | 78.055 | 0.0102           |
| 0.15      | 0.57        | 81.617 | 0.0141           |
| 0.20      | 0.66        | 78.233 | 0.0171           |



## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

## Отчет по проведенному измерению полной удельной поверхности меди

SoftSorbi-II ver. 1.0, прибор №2624

Распечатано 11.04.2017 11:40

Отчет по проведенному измерению  
полной удельной поверхности с помощью многоточечного метода ВЕТ

|          |                            |          |
|----------|----------------------------|----------|
| Дата     | Время                      | Оператор |
| 10.04.17 | 14:20 - 15:51 всего: 01:31 | Ищенко   |

| Образец         |                          |
|-----------------|--------------------------|
| Наименование    | Cu                       |
| Масса           | 5.7539 г                 |
| Влажность       | 0.00 %                   |
| Сухая масса     | 5.7539 г                 |
| Термотренировка | не проводилась в приборе |

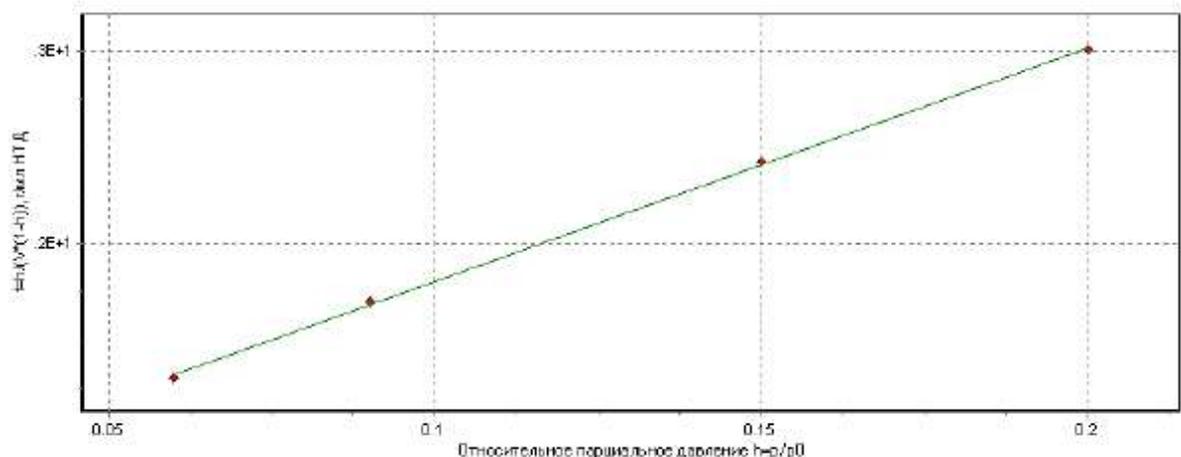
| Использованная градуировка |                        |
|----------------------------|------------------------|
| Наименование               | 081008_152320 гсо 2.82 |
| Вид градуировки            | относительная          |
| Аттестованная Ауд          | 2.82 м2/г              |

|          |      |
|----------|------|
| Адсорбат | Азот |
|----------|------|

|                      |                 |
|----------------------|-----------------|
| Атмосферное давление | 763.0 мм рт.ст. |
| Давление насыщ. пара | 760.0 мм рт.ст. |

| Полная удельная поверхность (модель ВЕТ, многоточечное измерение) |                            |
|---|----------------------------|
| Полная удельная поверхность                                       | 0.34 ± 0.00 м2/г           |
| Удельный объем монослоя   | 0.0787 мл НТД/г            |
| Константа БЭТ   | 21.33                      |
| Наклон к прямой $f=k*h+b$   | 1.211E+1±1.585E-1 г/мл НТД |
| Отсекаемый отрезок $b$ прямой $f=k*h+b$                           | 5.959E-1±2.158E-2 г/мл НТД |
| Коэффициент корреляции  | 0.9997                     |

| $h=p/p_0$ | $V$ , мл НТД/г | $S$ , В*с | $K_s$ (мл НТД)/(В*с) |
|-----------|----------------|-----------|----------------------|
| 0.09      | 0.06           | 30.196    | 0.0111               |
| 0.06      | 0.05           | 27.480    | 0.0102               |
| 0.15      | 0.07           | 29.734    | 0.0141               |
| 0.20      | 0.08           | 28.009    | 0.0171               |



## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

## Отчет по проведенному измерению полной удельной поверхности никеля

SoftSorbi-II ver. 1.0, прибор №2624

Распечатано 11.04.2017 13:02

Отчет по проведенному измерению  
полной удельной поверхности с помощью многоточечного метода ВЕТ

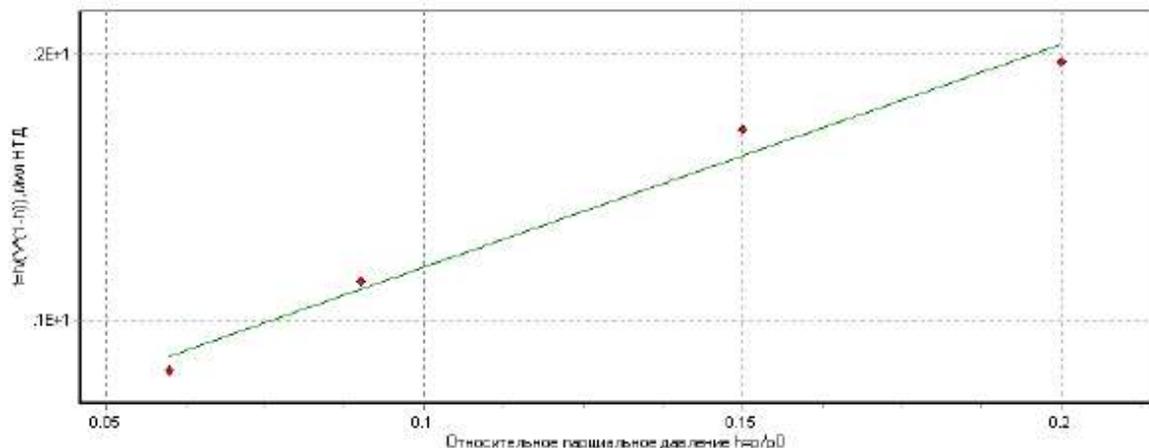
|          |                            |          |
|----------|----------------------------|----------|
| Дата     | Время                      | Оператор |
| 10.04.17 | 13:07 - 14:14 всего: 01:07 | Ищенко   |

| Образец         |                          | Используемая градуировка |                        |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| Наименование    | Ni                       | Наименование             | 081008_152320_гсо_2.82 |
| Масса           | 5.3989 г                 | Вид градуировки          | относительная          |
| Влажность       | 0.00 %                   | Аттестованная Ауд        | 2.82 м2/г              |
| Сухая масса     | 5.3989 г                 |                          |                        |
| Термотренировка | не проводилась в приборе |                          |                        |

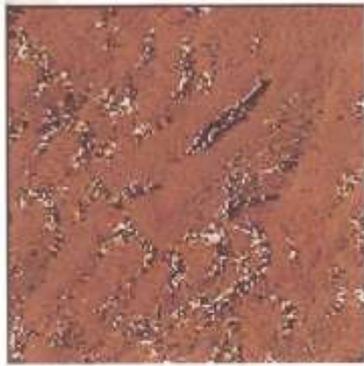
|          |      |                      |                 |
|----------|------|----------------------|-----------------|
| Адсорбат | Азот | Атмосферное давление | 763.0 мм рт.ст. |
|          |      | Давление насыщ. пара | 760.0 мм рт.ст. |

| Полная удельная поверхность (модель ВЕТ, многоточечное измерение) |                            |
|---|----------------------------|
| Полная удельная поверхность                                       | 0.50 ± 0.04 м2/г           |
| Удельный объем монослоя   | 0.1143 мл НТД/г            |
| Константа БЭТ   | 24.18                      |
| Наклон к прямой $f=k*h+b$   | 8.386E+0±7.213E-1 г/мл НТД |
| Отсекаемый отрезок b прямой $f=k*h+b$                             | 3.618E-1±9.825E-2 г/мл НТД |
| Коэффициент корреляции  | 0.9891                     |

| $h=p/p_0$ | V, мл НТД/г | S, В*с | K,(мл НТД)/(В*с) |
|-----------|-------------|--------|------------------|
| 0.09      | 0.09        | 42.007 | 0.0111           |
| 0.06      | 0.08        | 41.729 | 0.0102           |
| 0.15      | 0.10        | 39.464 | 0.0141           |
| 0.20      | 0.13        | 40.078 | 0.0171           |



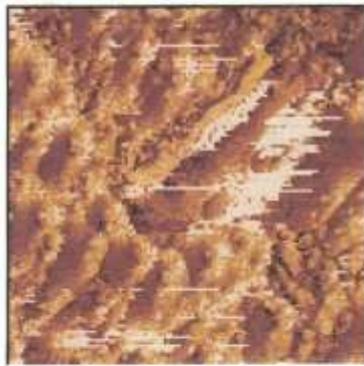
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж  
АСМ-снимки Al-пудры (АСД-1)



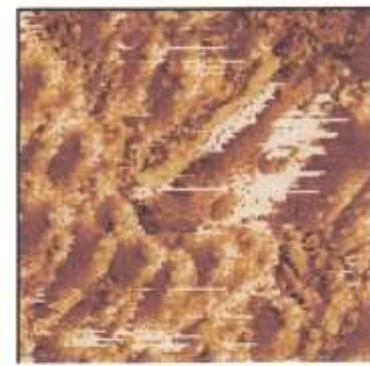
АСД1 амплитудн



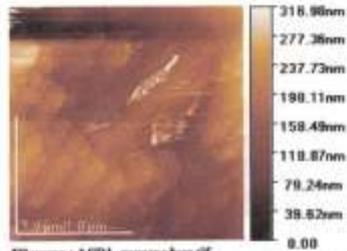
АСД1 топография



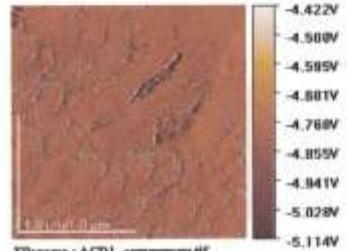
АСД1 фаза



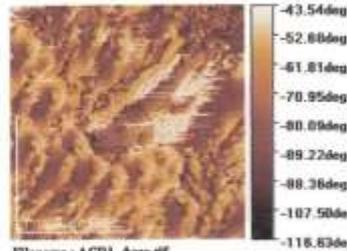
АСД1 частотн



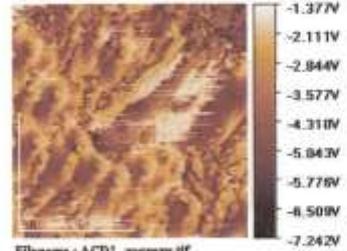
Filename : ACD1\_topography.tif  
Measurement Mode : AC-AFM / Topography (Normal)  
Image : Topography



Filename : ACD1\_amplitude.tif  
Measurement Mode : AC-AFM / Topography (Normal)  
Image : Amplitude Image



Filename : ACD1\_phase.tif  
Measurement Mode : AC-AFM / Topography (Normal)  
Image : Phase Image



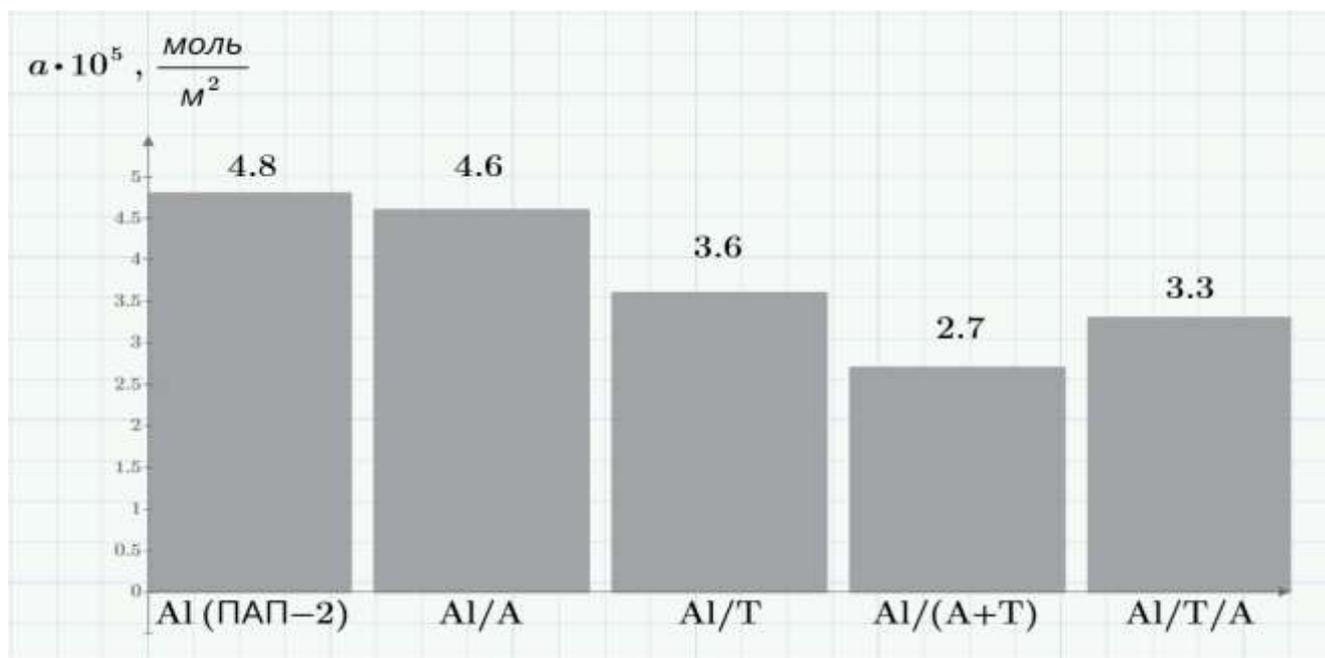
Filename : ACD1\_frequency.tif  
Measurement Mode : AC-AFM / Topography (Normal)  
Image : Frequency Image (FMD)

JEOL

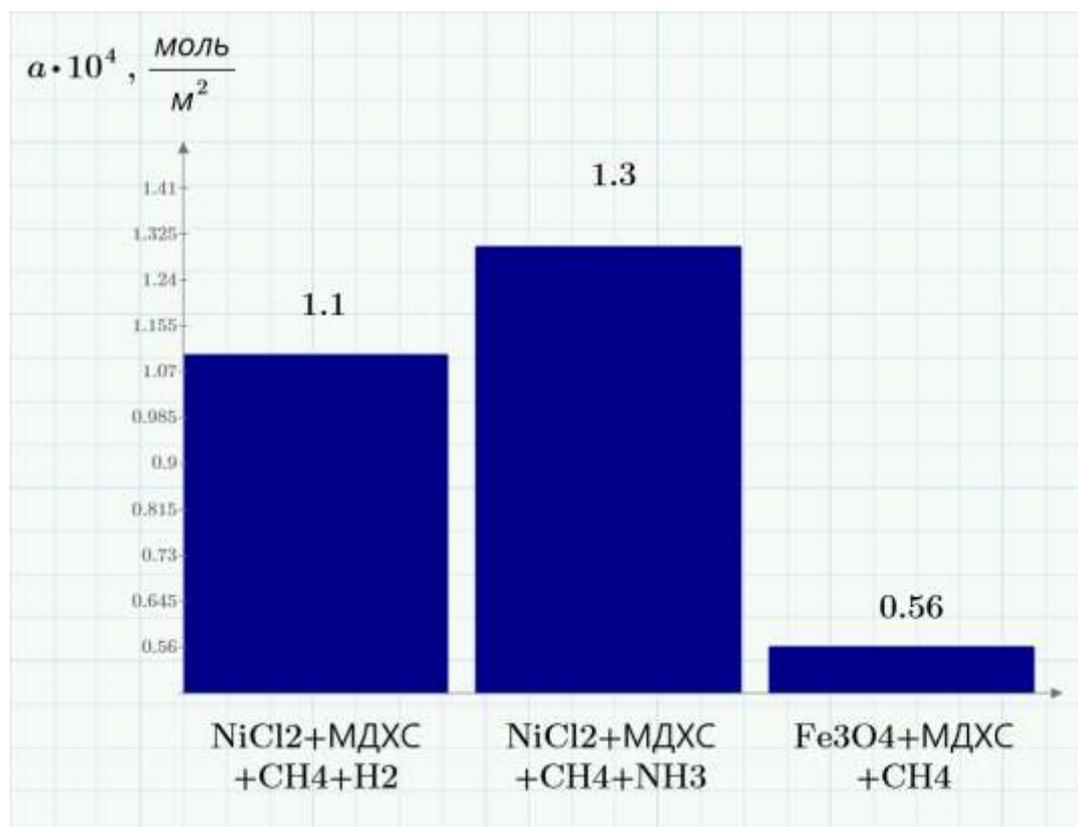
АСД1 2 мкм

## ПРИЛОЖЕНИЕ И

### Величины сорбции паров воды на Al, Ni и Fe-образцах



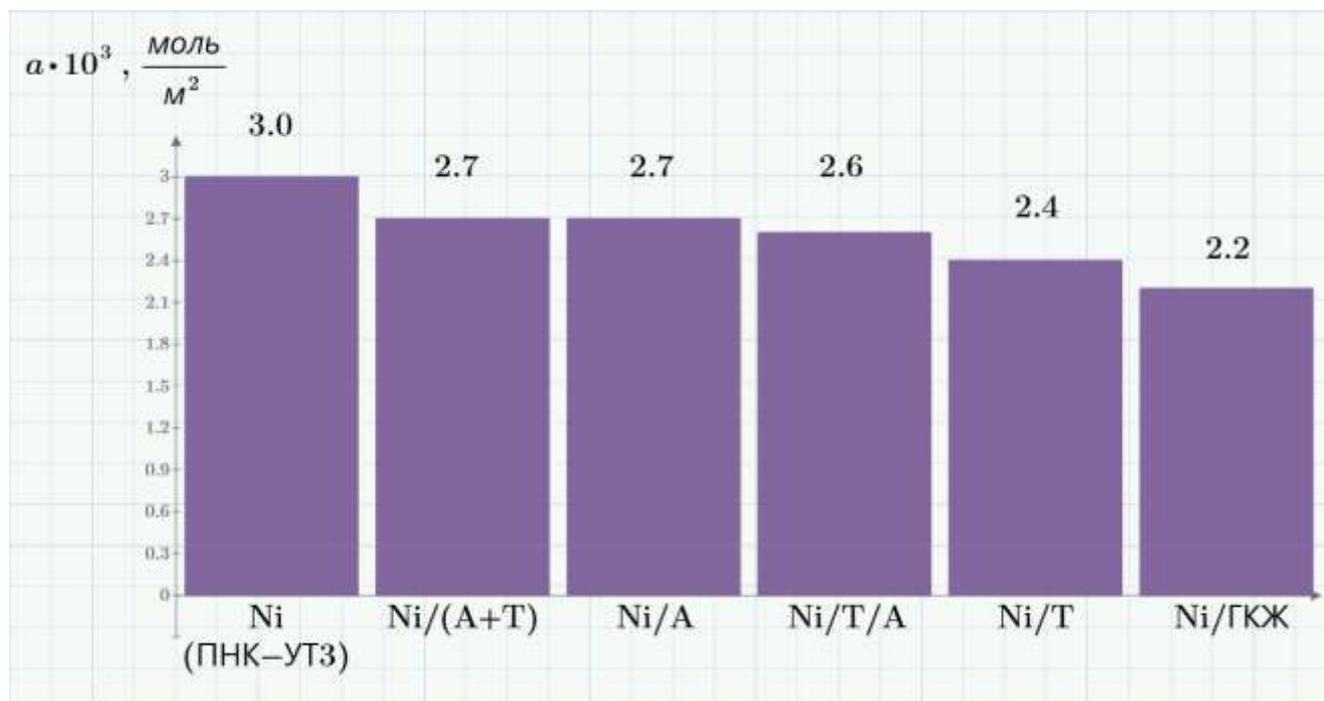
Величины сорбции паров воды на Al-порошках [17, 43]



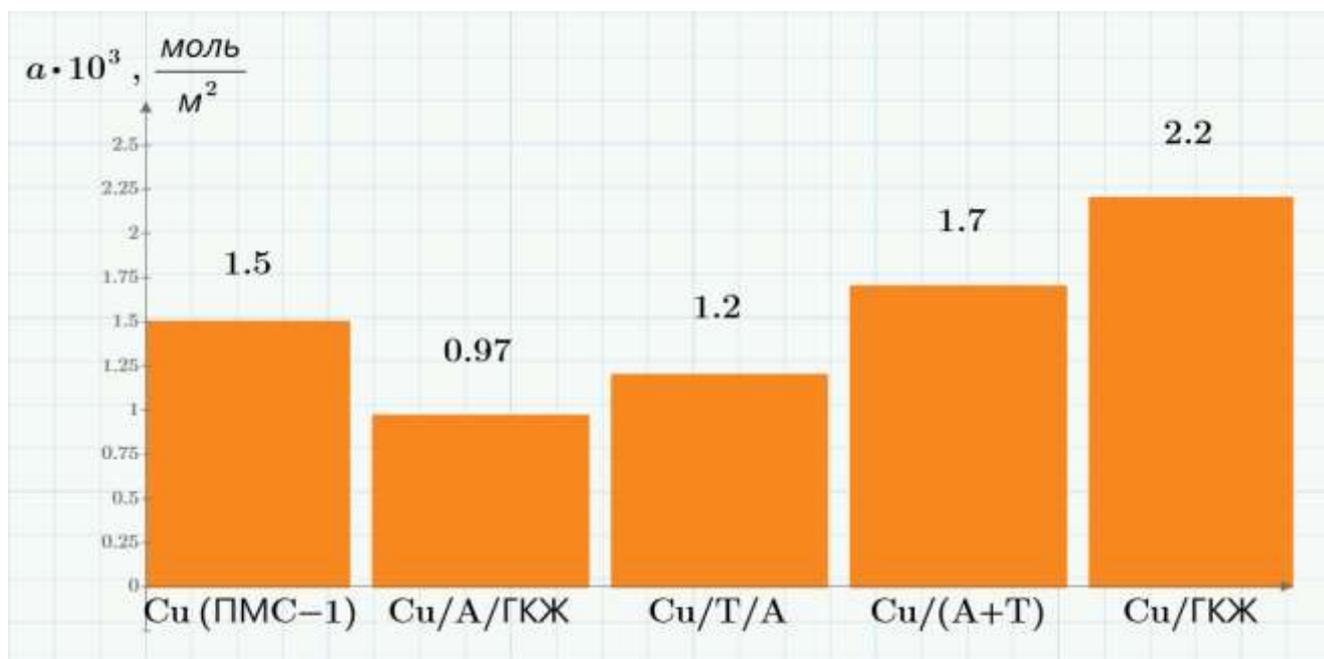
Величины сорбции паров воды на Ni- и Fe-порошках, синтезированных методом ТГС, после 30 лет хранения

## ПРИЛОЖЕНИЕ К

## Величины сорбции паров воды на Ni и Cu-образцах



Величины сорбции паров воды на Ni-порошках [43, 58]



Величины сорбции паров воды на Cu-порошках [82]

## ПРИЛОЖЕНИЕ Л

### Относительные изменения массы образцов на основе Ni от времени выдержки в парах воды

Образцы: 1)  $\text{NiCl}_2 + \text{МДХС (метилдихлорсилан)} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ ;      2)  $\text{NiCl}_2 + \text{МДХС (метилдихлорсилан)} + \text{CH}_4 + \text{NH}_3$

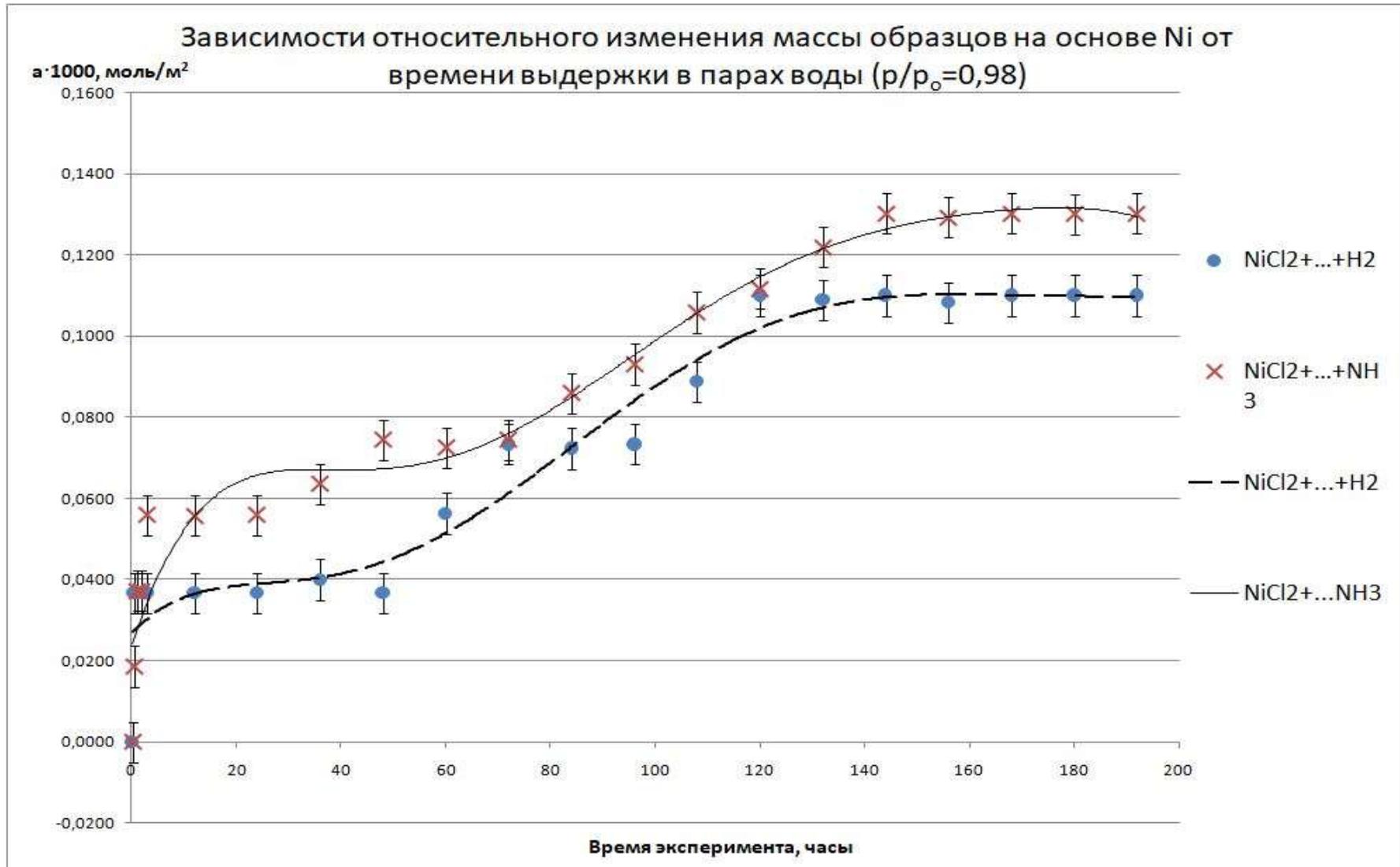
Зависимости относительного изменения массы образцов на основе Ni от времени выдержки в парах воды ( $p/p_0 = 0,98$ )

Зависимость:  $a \cdot 1000$  [моль/м<sup>2</sup>] от времени [часы].

| Образец                               | Время проведения эксперимента, часы |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------------------------------|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                       | 0,16                                | 0,5    | 1      | 2      | 3      | 12     | 24     | 36     | 48     | 60     |        |
| $\text{NiCl}_2 + \dots + \text{H}_2$  | 0,0000                              | 0,0367 | 0,0367 | 0,0367 | 0,0367 | 0,0367 | 0,0367 | 0,0400 | 0,0367 | 0,0563 |        |
| $\text{NiCl}_2 + \dots + \text{NH}_3$ | 0,0000                              | 0,0186 | 0,0372 | 0,0372 | 0,0558 | 0,0558 | 0,0558 | 0,0635 | 0,0744 | 0,0725 |        |
| Образец                               | Время проведения эксперимента, часы |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|                                       | 72                                  | 84     | 96     | 108    | 120    | 132    | 144    | 156    | 168    | 180    | 192    |
| $\text{NiCl}_2 + \dots + \text{H}_2$  | 0,0733                              | 0,0723 | 0,0733 | 0,0887 | 0,1100 | 0,1089 | 0,1100 | 0,1082 | 0,1100 | 0,1100 | 0,1100 |
| $\text{NiCl}_2 + \dots + \text{NH}_3$ | 0,0744                              | 0,0859 | 0,0931 | 0,1058 | 0,1117 | 0,1219 | 0,1303 | 0,1293 | 0,1303 | 0,1300 | 0,1303 |

## ПРИЛОЖЕНИЕ М

Зависимости относительного изменения массы образцов на основе Ni от времени выдержки в парах воды



## ПРИЛОЖЕНИЕ Н

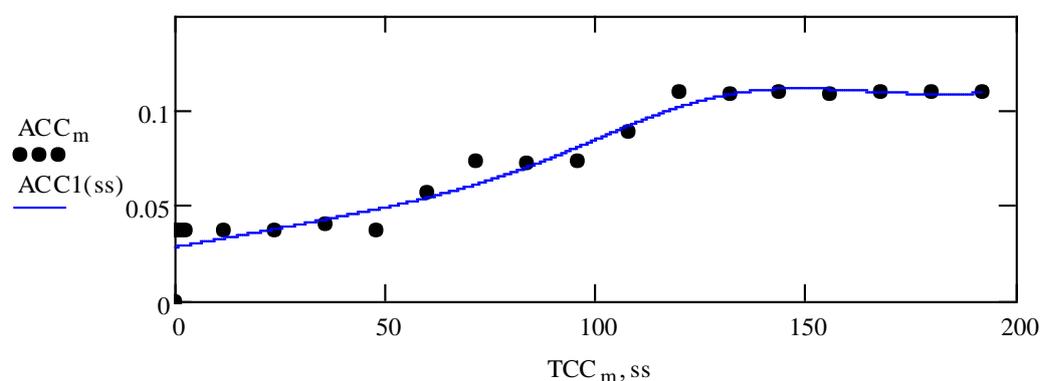
Описание временных зависимостей величины сорбции  $\text{H}_2\text{O}$  при длительном взаимодействии Ni-образцов

Образец Ni+...+H<sub>2</sub> (p/=0.98)

$$f(t) = 0.028 + 3.988 \cdot 10^{-4} t + 0.028 \cdot \exp(-0.0005 \cdot (t - 132)^2)$$

Погрешность:  $\varepsilon = 9.318\%$  Коэфф. детерм.:  $R^2 = 0.94$  Коэфф. корр.:  $r_{xy} = 0.948$

Практически линейная связь!

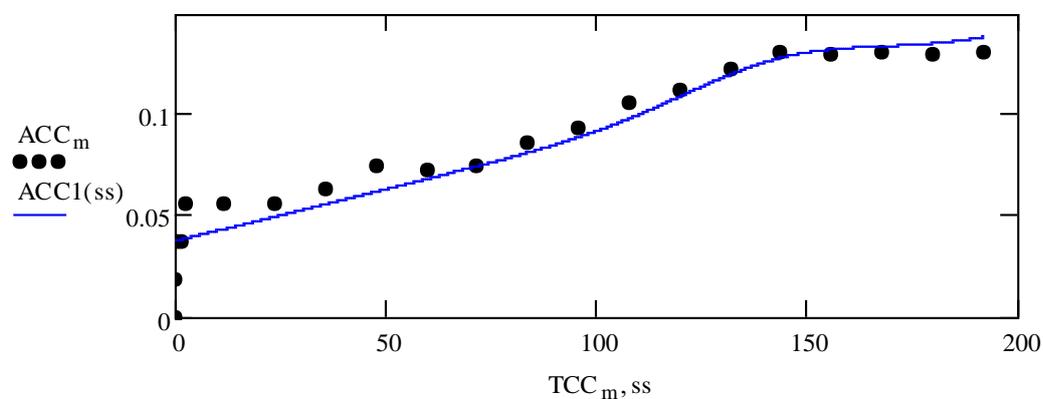


Образец Ni+...+NH<sub>3</sub> (p/=0.98)

$$f(t) = 0.038 + 5.157 \cdot 10^{-4} t + 0.017 \cdot \exp(-0.0009 \cdot (t - 144)^2)$$

Погрешность:  $\varepsilon = 12.137\%$  Коэфф. детерм.:  $R^2 = 0.916$  Коэфф. корр.:  $r_{xy} = 0.952$

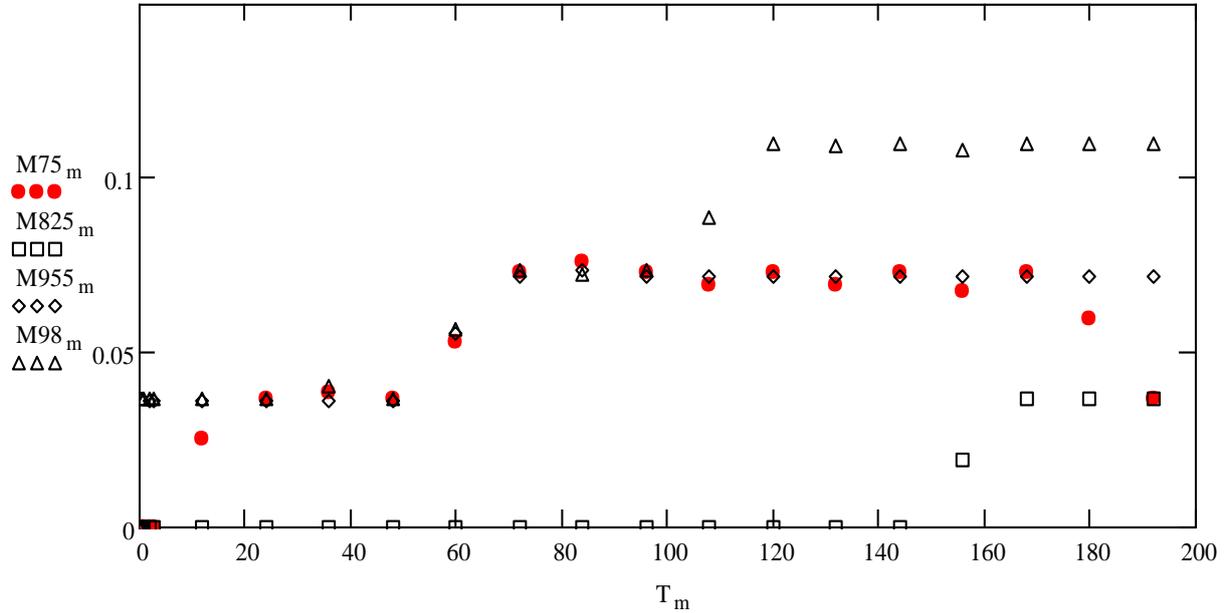
Здесь линейная связь лучше!



## ПРИЛОЖЕНИЕ П

Коэффициенты линейной корреляции временных зависимостей  $a=f(t)$  при различных относительных давлениях паров воды

Ni+CH<sub>4</sub>

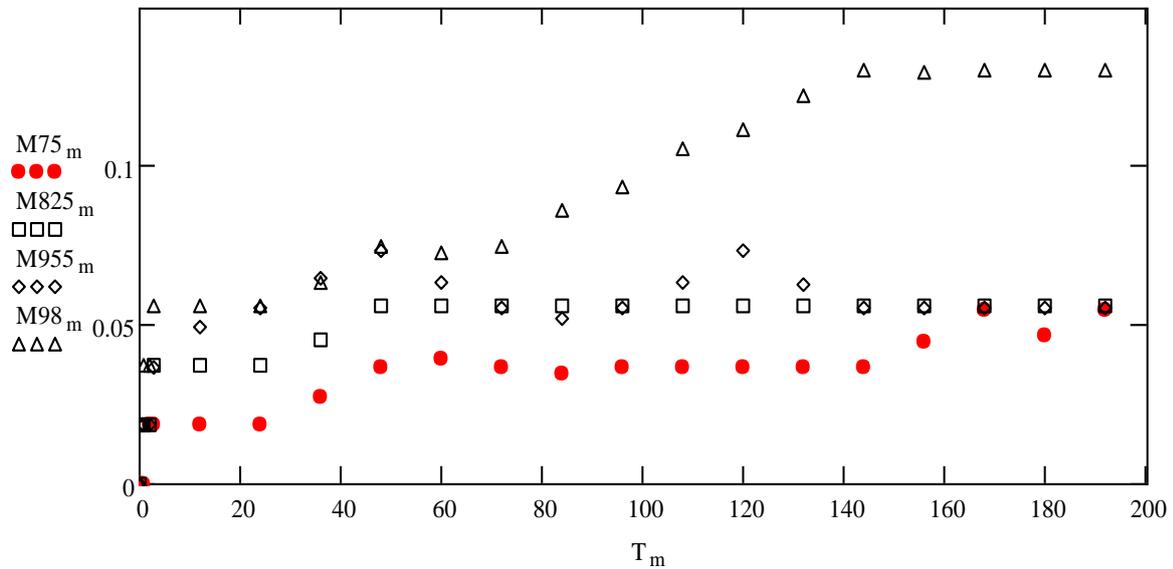


NiCl<sub>2</sub>+МДХС+CH<sub>4</sub>

Ni+CH<sub>4</sub> Коэффициент корреляции:

|          |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| $p/p_0$  | 0.75  | 0.825 | 0.955 | 0.98  |
| $r_{xy}$ | 0.759 | 0.716 | 0.837 | 0.948 |

Ni+NH<sub>3</sub>



NiCl<sub>2</sub>+МДХС+CH<sub>4</sub>+NH<sub>3</sub>

(Ni+...+NH<sub>3</sub>)

Ni+NH<sub>3</sub>

Коэффициент корреляции:

|          |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| $p/p_0$  | 0.75  | 0.825 | 0.955 | 0.98  |
| $r_{xy}$ | 0.883 | 0.753 | 0.571 | 0.952 |

## ПРИЛОЖЕНИЕ Р

### Расчет ошибки измерения

1. Относительную ошибку измерения определяли по формуле:

$$\delta_x = \frac{\sqrt{\sum d_i^2}}{\bar{x}}, \text{ где } d_i - \text{ абсолютное отклонение,}$$

$$d_i = x_i - \bar{x}, \text{ где } x_i - \text{ значение одного измерения, } \bar{x} - \text{ среднее значение}$$

измеряемой величины

$$\text{Среднее значение измеряемой величины: } \bar{x} = \sum \frac{x_i}{n}.$$

Пример расчета: при определении массы адсорбированной воды в пяти параллельных опытах для образца на основе алюминий – пудры марки ПАП-2, модифицированной алкамоном (Al/A) было найдено:

$$m (Al / A)_1 = 0,2406 \text{ г}$$

$$m (Al / A)_2 = 0,2407 \text{ г}$$

$$m (Al / A)_3 = 0,2406 \text{ г}$$

$$m (Al / A)_4 = 0,2407 \text{ г}$$

$$m (Al / A)_5 = 0,2406 \text{ г}$$

$$\bar{m} (Al / A) = 0,2406 \text{ г, где } m - \text{ масса образца с адсорбированной водой}$$

после недели выдержки над парами воды

$$\delta_m = \frac{\sqrt{0 + (0,0001)^2 + 0 + (0,0001)^2 + 0}}{0,2406} = 6 \cdot 10^{-4}$$

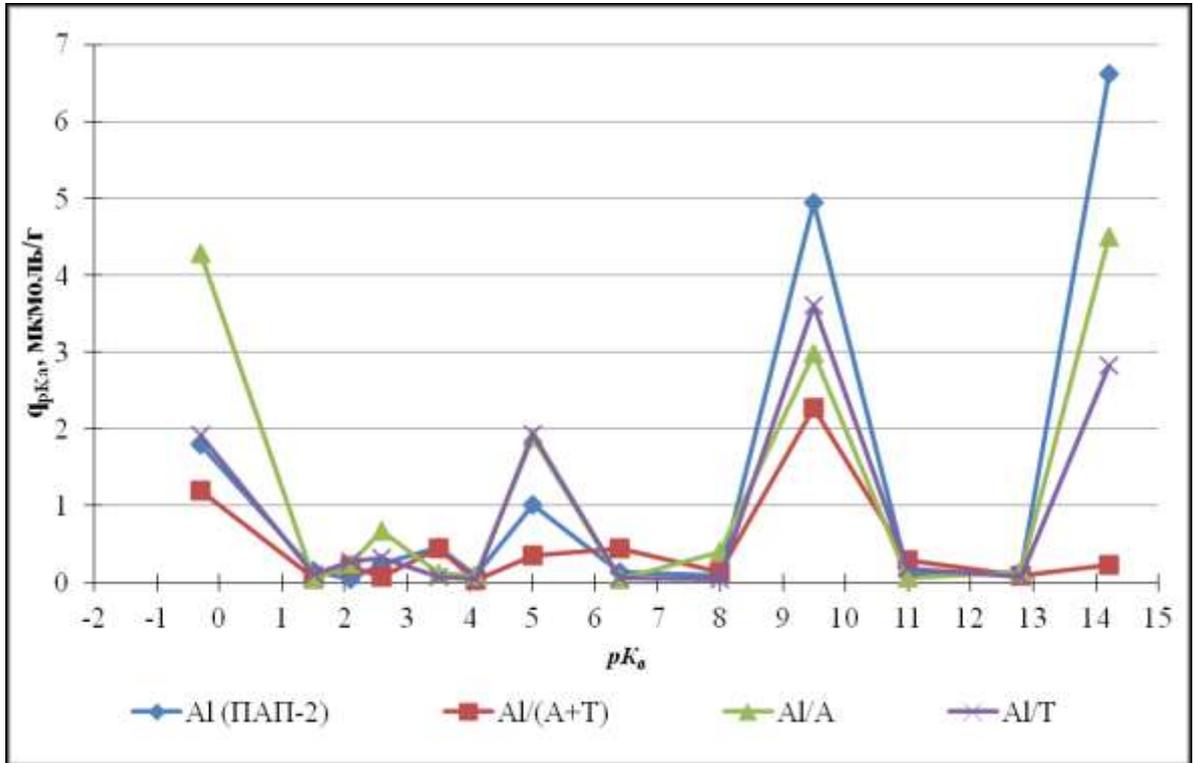
Среднеквадратичную ошибку определяли по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i)^2}{n-1}}$$

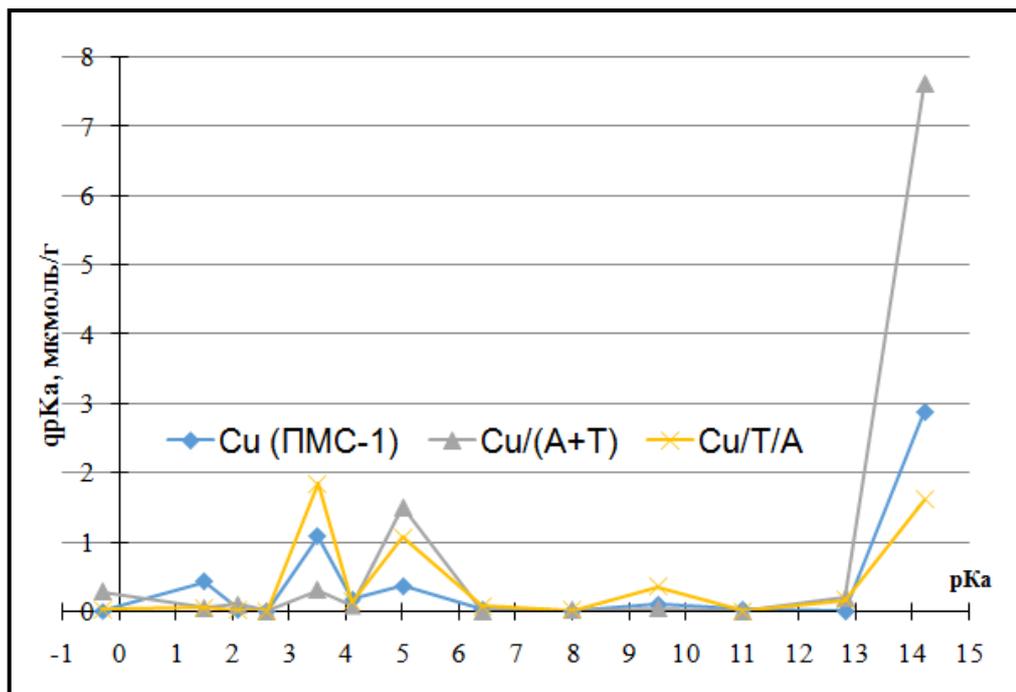
## ПРИЛОЖЕНИЕ С

## РЦА-спектры образцов

на основе ПАП-2 [89, 115, 122]

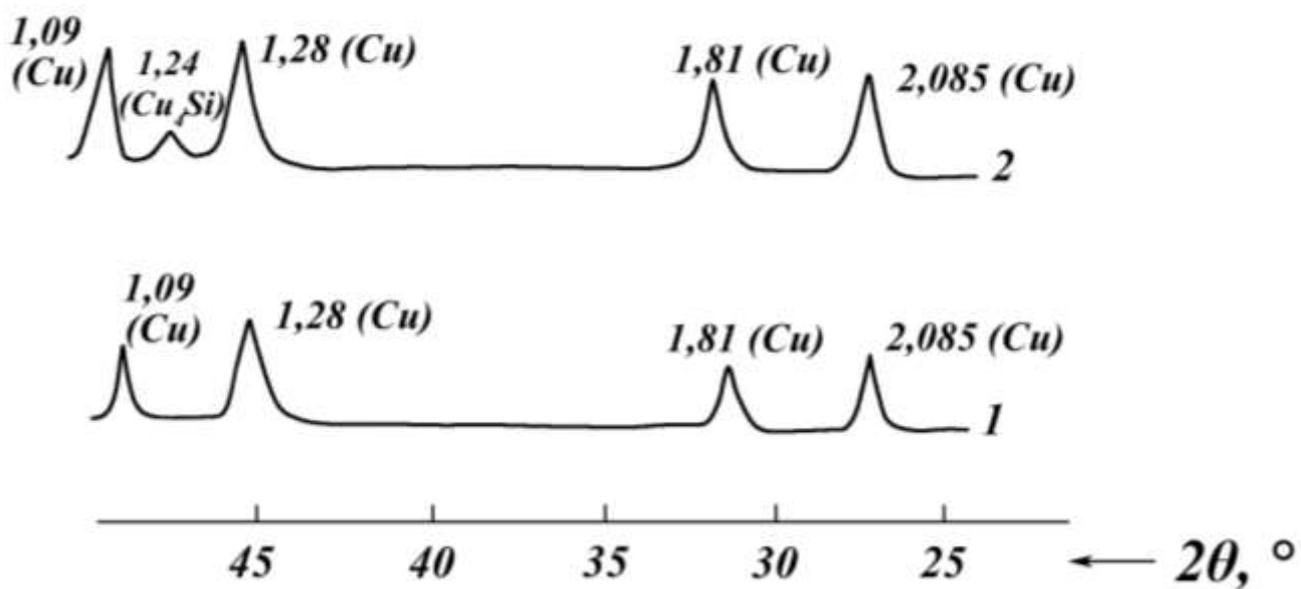


на основе ПМС-1 [63, 110]



## ПРИЛОЖЕНИЕ Т

## Рентгенограммы твердых продуктов восстановления



Рентгенограммы твердых продуктов восстановления:

1 –  $\text{CuCl}_2$  в  $\text{NH}_3$  ( $450^\circ\text{C}$ ), 2 –  $\text{CuCl}_2$  в  $\text{SiH}_4$  ( $340^\circ\text{C}$ ) [81, 117]