

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

*На правах рукописи*

Нго Куок Кхань



ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА  
ВЫСОКОГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С  
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор  
Сырков Андрей Гордианович

Санкт Петербург - 2024 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1 ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ И ИХ ГИДРОФОБНОСТЬ</b> .....	<b>12</b>
1.1 Классификация методов, используемых для модификации поверхности металлов .....	12
1.2 Технологии получения поверхностно-модифицированных металлов .....	15
1.3 Химическая сборка твердых тел методом молекулярного наслаивания и наслаивание разноразмерных молекул на металлах.....	26
1.3.1 Метод молекулярного наслаивания .....	26
1.3.2 Метод наслаивания разноразмерных молекул на металлах .....	31
1.4 Метод твердотельного гидридного синтеза .....	34
1.5 Современные тенденции и технологии синтеза высоко- и супергидрофобных металлических материалов.....	40
1.6 Выводы по главе 1 .....	51
<b>ГЛАВА 2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	<b>52</b>
2.1 Исходные материалы и методики подготовки образцов .....	52
2.1.1 Исходные материалы и реактивы .....	52
2.1.2 Методики получения поверхностно-модифицированных металлов .....	53
2.2 Методы исследований .....	57
2.3 Выводы по главе 2 .....	66
<b>ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ТВЕРДОТЕЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИКАТОРОВ-ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ</b> .....	<b>67</b>
3.1 Особенности получения поверхностно-модифицированных металлов при восстановлении в различных кремнийгидридных средах .....	67

3.2	Формирование гидрофобных поверхностных соединений металлов твердотельным синтезом с применением кремнийгидридных реагентов .....	80
3.3	Выводы по главе 3.....	87
<b>ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛОВ (Ni, Fe, Cu) В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА НА КРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОДЛОЖКАХ.....</b>		<b>89</b>
4.1	Состояние металла, восстановленного в условиях ТГС на кремнеземных подложках .....	89
4.2	Перспективы практического использования синтезированных композитных материалов типа двумерный слой металла – подложка.....	93
4.3	Внедрение результатов диссертации.....	97
4.4	Выводы по главе 4.....	98
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>		<b>99</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>		<b>101</b>
<b>СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА .....</b>		<b>117</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов диссертации .....</b>		<b>120</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ .....</b>		<b>122</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В Паспорт на ГКЖ-94 .....</b>		<b>123</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г Паспорт на Алкамон ОС-2 .....</b>		<b>124</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Актуальной задачей современной науки и химической технологии является разработка более эффективных и экологически приемлемых методов синтеза химических соединений, в том числе на основе технически значимых металлов. Весьма перспективными являются дисперсные поверхностно-модифицированные вещества. Несмотря на значительные достижения в области получения модифицированных материалов, далеко не все методы синтеза позволяют достигать прочной связи между металлом и модифицирующим агентом и усиливать химическую стойкость образующегося вещества. Исследованиями последних лет показано, что путем твердотельного синтеза в необратимых условиях можно добиваться образования химической связи между металлом и модификатором по донорно-акцепторному механизму и получать весьма гидрофобные металлические продукты. По Алесковскому, речь идет о формировании поверхностных соединений металла с наносимым веществом.

Работа выполнялась в рамках научного гранта фонда содействия инновациям (Договор №16679 ГУ/2021) и в рамках госзадания Минобрнауки РФ по НИР № FSRW-2020-014.

### **Степень разработанности темы исследования**

Значительный вклад в развитие технологий получения тонкопленочных высоко- и супергидрофобных покрытий на металлах, способов защиты от коррозии поверхности благородных металлов внесли видные отечественные и зарубежные ученые: Бойнович Л.Б., Прокопчук Н.Р., Шилова О.А., Schellenberger F., Zhao Y., Thanasekaran P., Yang Z., и др.

В разработанных подходах довольно часто используют токсичные органические соединения (фтороксисиланы, фторалкилметакриловые производные и др.). Недостаточно отработаны методики подготовки поверхности металла, которые обеспечивают образование прочной химической связи с модификатором и

устойчивость системы в целом. Перечисленные особенности затрудняют внедрение полученных неорганических материалов, делают небезопасным их получение, применение и утилизацию с экологической точки зрения. Для минимизации названных неблагоприятных факторов перспективны предложенные в Санкт-Петербургском горном университете твердотельный гидридный синтез поверхностно-модифицированных металлов и наслаивание модификаторов, обладающих электроноакцепторными свойствами, например, кремнийгидридных соединений, на промышленно выпускаемые порошки металлов (Ni, Fe, Cu и др.). В плане совершенствования предложенных методов синтеза для получения селективных сорбентов и для усиления гидрофобности неорганических материалов актуальными остаются следующие вопросы. 1. Возможность отбора наиболее эффективных кремнийгидридных реагентов, исходя из их электроноакцепторных свойств. 2. Сопоставление электроноакцепторных и восстановительных свойств различных отечественных кремнийгидридных реагентов.

**Объект исследования** – получение поверхностных соединений металла с модифицирующими кремнийгидридными препаратами.

**Предмет исследования** – синтез высокогидрофобных металлов ( $M=Ni, Cu, Fe$ ), содержащих в поверхностном слое хемосорбированные карбосилоксановые соединения, в том числе селективных неорганических сорбентов.

**Цель работы** – разработка и научное обоснование технологических решений для получения высокогидрофобных поверхностных соединений металлов твердотельным синтезом в различных кремнийгидридных газовых средах, а также использование металлических продуктов синтеза в качестве селективных сорбентов и в материалах для электроники.

**Идея работы** – для формирования химически устойчивых высокогидрофобных поверхностных соединений металлов использовать органокремнийгидридные реагенты, которые сочетают в себе восстановительную функцию и выраженные электроноакцепторные свойства.

Поставленная цель требует решения **следующих задач**:

1. Анализ структурно-кинетических особенностей получения поверхностно-модифицированных металлов при восстановлении методом твердотельного гидридного синтеза (ТГС) неорганических соединений (хлоридов и оксидов Ni, Fe, Cu) в различных кремнийгидридных средах, а также сопоставление нуклеофильных и восстановительных свойств применяемых кремнийгидридных реагентов.

2. Сравнение гидрофобных свойств образцов, полученных в условиях ТГС, и синтезированных другими способами; анализ влияния интенсивности химического взаимодействия металл-кремний в поверхностном слое на эти свойства.

3. Изучение состояния металла, нанесенного в условиях ТГС на кремнеземные подложки, методом РФЭ-спектроскопии и водоотталкивающих свойств полученных металлизированных силикагеля (СГ), гидридполисилоксана (ГПС) и пористого стекла (ПС).

4. Апробация и внедрение синтезированных дисперсных поверхностных соединений металлов в качестве селективных неорганических сорбентов для поглощения примесей углеводородов из влажосодержащих газовых смесей; анализ перспектив применения образцов как материала холодных катодов с улучшенными эмиссионными характеристиками.

#### **Научная новизна:**

1. Теоретически и экспериментально обоснована целесообразность применения для восстановления оксидного сырья и модифицирования металлического продукта паров метилдихлорсилана.

2. Установлено, что при восстановлении хлоридного сырья (на примере  $\text{NiCl}_2$ ) различными кремнийгидридными реагентами на начальном этапе взаимодействия при прочих равных условиях степень восстановления до металла коррелирует с нуклеофильными свойствами восстановителя и, в зависимости от вида газообразного восстановителя, увеличивается в ряду: метилдихлорсилан, метилгидридсилоксан, этилгидридсилоксан, моносилан.

3. Обосновано с применением современных инструментальных методов технологическое решение, позволяющее получать при последовательном восстановлении в условиях ТГС исходного твердофазного сырья кремнийгидридным реагентом и метаном металлические продукты, содержащие в поверхностном слое хемосорбированные восстановители, с регулируемой удельной поверхностью (2-60 м<sup>2</sup>/г) продукта и высокой гидрофобностью, которые определяются химическим взаимодействием металл-кремний на поверхности образца.

4. Систематически изучено состояние металла (М) в кремнеземных сорбентах, металлизированных в условиях ТГС в семи различных гидридных средах; установлена закономерность повышения энергии связи электронов характеристического уровня ( $M2p_{3/2}$ ) металла, стабилизированного на силикагеле, в зависимости от вида восстановителя ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3SiHCl_2$ ,  $SiH_4$ ), а также отобраны металлизированные сорбенты, обладающие супергидрофобными свойствами.

Полученные научные результаты соответствуют следующим пунктам паспорта специальности 2.6.7. «Технология неорганических веществ»: 4 - Способы и последовательность технологических процессов переработки сырья в неорганические продукты; 8 - Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов; 9 - Разработка инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции; 12 - Создание теоретических основ и разработка методов организации производства неорганических материалов.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Развита представления о влиянии электрофильно-нуклеофильных свойств органокремнийгидридных восстановителей на степень восстановления до металла и

механизм формирования поверхностных соединений металлов, обеспечивающих защиту металлической поверхности и гидрофобные свойства последней.

2. Результаты квантово-химических расчетов нуклеофильных свойств моносилана и его различных производных с помощью программы HyperChem могут быть использованы как критерий предварительной оценки химической активности кремнийгидридных восстановителей на начальных этапах взаимодействия с твердым дихлоридом никеля.

3. Получен Акт о внедрении от 28.12.2023 результатов диссертационной работы в ООО «Евразийская горно-геологическая группа» (ЕГГГ). В ЕГГГ и на предприятиях-партнерах проведены соответствующие испытания синтезированных образцов; используются разработанные методики синтеза, программа моделирования режимов получения органофильных присадок (свидетельство о гос. регистрации программы № 2022662795) и рекомендации по синтезу и использованию нанесенных металлических сорбентов для селективного поглощения углеводородных примесей в воздушной атмосфере предприятий (Приложение А).

4. Нанесение планарных слоев металла в условиях ТГС в каналы пористого стекла позволяет обеспечить проводимость этого стекла и улучшить эмиссионные характеристики системы металл-стекло, что перспективно для создания термо- и химически стойких материалов, используемых в холодных катодах.

#### **Методология и методы исследования.**

Получение поверхностно-модифицированных металлов осуществляли в проточном вертикальном реакторе с сеткой для исходного твердого сырья при нагревании в области термостабильности используемых гидридов-восстановителей. Метан и газ-носитель (Ar) проходили многоступенчатую осушку с заключительным этапом пропускания газов через низкотемпературную (-160°C) цеолитовую ловушку, а также очистку от микропримесей кислорода на активированной меди, нанесенной на силикагель.



Определение энергии связи ( $E_{св.}$ ) электронов характеристического уровня металла ( $Ni2p_{3/2}$ ,  $Cu2p_{3/2}$  или  $Fe2p_{3/2}$ ) и соотношения атомов различных химических элементов в поверхностном слое образцов осуществляли методом рентгенофотоэлектронной (РФЭ-) спектроскопии. Степень восстановления до металла контролировали химическим анализом и по изменению магнитного потока  $\Phi$  в реакторе *in situ* (для Ni-образцов) с помощью микровеберметра Ф5050. Для анализа состава и структуры образцов использовали методы рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофазовый анализ, ИК- и EDX-спектроскопии, электронную микроскопию. Измерение влагопоглощения поверхностно-модифицированных металлических продуктов проводили гравиметрически эксикаторным методом при температуре  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ . Параллельно факт адсорбции паров воды контролировали методом РФЭ-спектроскопии по наличию пика  $O1s$  с энергией связи  $532,5\pm 0,1$  (эВ) и увеличению интенсивности этого пика по мере увеличения времени взаимодействия образцов с водой. Обработку опытных данных осуществляли с помощью программных продуктов MathCad и Origin 6.0.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Технологическое решение, которое заключается в обработке исходного твердофазного сырья (оксидов Fe (II), Ni (II) или Cu (II)) парами метилдихлорсилана при  $340^\circ\text{C}$ , а затем в токе метана при  $600^\circ\text{C}$ , приводит к образованию дисперсного металлического продукта с химически закрепленными на поверхности метил- и карбосилоксановыми структурами, которые обеспечивают высокие гидрофобные свойства получаемого продукта (величина сорбции воды в насыщенных парах на уровне  $0,002\div 0,020$  (%) от массы продукта).

2. Получение планарных структур металлов (Ni, Fe, Cu) в условиях твердотельного гидридного синтеза на разных кремнеземных подложках (силикагель, гидридполисилоксан, пористое стекло) в различных гидридных средах ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ , органогидридсилоксаны) позволяет тонко регулировать процессы

стабилизации металла на подложке, высокие гидрофобные свойства (сорбция  $\text{H}_2\text{O}$  в диапазоне 0,01-0,03 ммоль/ $\text{m}^2$ ), что использовано для синтеза селективных сорбентов и перспективно для создания термо- и химически стойкого материала для холодных катодов.

### **Степень достоверности результатов исследования.**

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена значительным объемом наблюдений, использованием современных методов исследования, соответствующих поставленной цели и задачам работы. В диссертации представлены научные выводы, результаты и практические рекомендации, подтвержденные фактическими данными, представленными в таблицах и рисунках, надежность которых дополнительно подтверждена независимыми испытаниями на производстве при внедрении результатов работы.

**Апробация результатов.** Результаты диссертационной работы докладывались на 4 международных и всероссийских научных конференциях в 2020-2024 гг: Международный симпозиум «Нанозифика и Наноматериалы» (24-25 ноября 2021 года, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург); Всероссийской научно-образовательный семинар «Проблемы минерально-сырьевого комплекса глазами молодых ученых» (8 апреля 2022 года, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург); Международный симпозиум «Нанозифика и Наноматериалы» (23-24 ноября 2022 года, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург); Международная научно-техническая конференция «Неделя науки-2024. Творчество молодежи – будущему России». Технологии и инновации, (22-24 апреля 2024 года, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург). Результаты работы внедрены в Евразийской горно-геологической группе (г. Минск) с экономическим эффектом (Акт о внедрении от 28.12.2023).

**Личный вклад** автора заключается в участии при постановке цели и задач научного исследования; в анализе зарубежной и отечественной научной литературы,

посвященной методам получения поверхностно-модифицированных дисперсных металлических материалов; проведении экспериментальных и теоретических исследований, необходимых для синтеза металлических продуктов; в разработке программы для моделирования процессов модификации поверхностей металлических материалов с целью улучшения их потребительских характеристик; участии в написании научных статей по теме диссертации.

**Публикации по работе.** Результаты исследования из диссертации были опубликованы в 4 печатных работах (пункты списка литературы № 20, 61, 65, 115), 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, в 2 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (№2022662775) (пункт списка литературы № 38).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из Введения, 4 глав, Заключения, списка цитируемой литературы (130 наименований). Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 21 рисунок, 11 таблиц, 4 приложений.

# ГЛАВА 1 ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ И ИХ ГИДРОФОБНОСТЬ

## 1.1 Классификация методов, используемых для модификации поверхности металлов

Модифицирование поверхности металлов играет важную роль в различных отраслях промышленности и приложениях, поскольку, изменяя свойства поверхности, можно повышать производительность, долговечность и функциональность материалов и изделий [30, 107]. Поверхностные характеристики современных материалов часто недостаточны с точки зрения смачиваемости, адгезионных свойств, биосовместимости и т. д. Поэтому их следует модифицировать, используя современные прогрессивные технологии, перед применением или любой дальнейшей обработкой. В последнее время были разработаны многочисленные методы модификации поверхности, обеспечивающие наилучшую защиту материалов в зависимости от их окружающей среды, условий использования и совместимости с подложкой [24, 25, 26]. Синтез поверхностно-модифицированных металлических материалов также может столкнуться с определенными трудностями из-за ряда факторов [5]:

- выбор метода синтеза: существует множество методов модификации поверхности металлических материалов, каждый из которых может иметь свои особенности и преимущества. Выбор подходящего метода требует хорошего понимания структуры и свойств материала, а также конкретных требований к поверхности металла.

- контроль химической реакции: процессы модификации металлической поверхности часто включают химические реакции, которые могут быть сложными для контроля. Необходимо обеспечить правильные условия реакций, правильное соотношение реагентов и оптимальную температуру, чтобы получить желаемые результаты.

- обеспечение равномерности и стабильности: одной из трудностей является обеспечение равномерной модификации на всей поверхности металла. Неравномерное покрытие или модификация может привести к нежелательным эффектам и непредсказуемым характеристикам металлического материала. Кроме того, стабильность модифицированной поверхности часто является проблемой, поскольку она может быть подвержена разрушению или изменениям во время эксплуатации.

- возможные нежелательные эффекты: процессы модификации поверхности могут вызывать изменение микроструктуры, резкое повышение шероховатости или образование непредвиденных фаз. Это может быть нежелательными результатами, которые могут негативно влиять на свойства металла.

- масштабируемость: как и в случае других процессов синтеза, важно обеспечить масштабируемость метода модификации поверхности. Это означает, что процесс должен быть применим как в лабораторных условиях, так и на промышленном уровне, при сохранении качества и предсказуемости результатов [29].



Рисунок 1.1 – Классификация методик модификации поверхности металлов [97]

Существует три основных класса (рисунок 1.1), которые можно использовать для группировки всех видов получения поверхностно-модифицированных металлов. Примерами методов модификации поверхности металлических материалов являются золь-гель метод, плакирование, гальваническое покрытие, плазменное и термическое напыление, физическое осаждение из паровой фазы (PVD), химическое осаждение из паровой фазы (CVD) и лучевое электронное физическое осаждение из паровой фазы (EB-PVD) [5, 29]. Укрепление поверхностного слоя пламенем, индукцией, лазером или электронным лучом является одним из видов процедуры модификации поверхности. Другие типы включают ионную имплантацию с погружением в плазму и ионную имплантацию при высоких энергиях, а также диффузионную обработку, такую как науглероживание и азотирование. Регулирование трения, улучшение поверхностной коррозионной стойкости и износостойкости, а также изменение механических или физических качеств компонента - все это возможно с использованием методов модификации поверхности. Применяются также современные исследования в области лазерного текстурирования [91, 95, 123], PVD [71], EB-PVD [83], термического напыления [127] и ионной имплантации [78]. Кроме того, в настоящее время широко используемым и успешным подходом для тонкопленочного покрытия является магнетронное распыление. Важно помнить, что каждый подход имеет отдельный набор ограничений, и параметры метода могут меняться в зависимости от выбранного метода, например, цели осаждения, общая температура вакуумной подложки, тип реактивного или смешанного газа, процентное давление и напряжение смещения, которые влияют на качество слоя PVD. Фазообразование, изменение фазы, твердости и пленочной структуры монослойных и многослойных пленок, сформированных на подложке в различных условиях, также вызывают изменение характеристик. Кроме того, ионная имплантация улучшает поверхностные характеристики слоев за счет имплантации ионов, таких как  $N^+$ ,  $B^+$ ,  $C^+$  и т. д. [8, 78].

## 1.2 Технологии получения поверхностно-модифицированных металлов

На сегодняшний день к основным направлениям синтеза поверхностно-модифицированных металлов относятся [74, 107]: 1) *Производство многофункциональных покрытий*: растет интерес к разработке многофункциональных покрытий, которые обладают комбинацией свойств, таких как самовосстановление, самоочистка, защита от обледенения или обрастания. Эти покрытия могут обеспечить улучшенные характеристики и снизить потребность в дополнительной обработке или обслуживании. Объединение различных функций в одном покрытии представляет собой новую тенденцию в области обработки поверхностей; 2) *Нанотехнологии и наноматериалы* привели к революции в технологии поверхности, обеспечивая точный контроль над поверхностными структурами и свойствами на наноуровне [12]. Использование наноматериалов, таких как наночастицы [35], нанокомпозиты и нанослои [3, 42, 43], показало многообещающие результаты в улучшении характеристик поверхностно-инженерных материалов. Внедрение нанотехнологий в разработку поверхности открывает новые возможности для настройки свойств, повышения функциональности и разработки передовых приложений [10, 36, 65]; 3) *Биомиметические поверхности*, подсказанные природой, призваны воспроизвести уникальные свойства и функциональные возможности природных систем. Разработка поверхностей, имитирующих свойства самоочищения листьев лотоса, липкие свойства лап геккона или свойства уменьшения сопротивления при движении в воде кожи акулы, представляет собой захватывающее направление в области инженерии поверхностей. Биомиметические поверхности могут стать инновационными решениями в таких областях, как аэрокосмическая, судостроительная, автомобильная и медицинская промышленность; 4) *Аддитивное производство*, или 3D-печать, все чаще исследуется как инструмент для проектирования поверхностей. Эта технология позволяет точно наносить материалы слой за слоем, позволяя создавать сложные поверхностные структуры и покрытия с заданными свойствами. Методы аддитивного производства можно использовать для изготовления поверхностей с градуированным

составом, профилем шероховатости или даже встроенными функциями, что открывает новые возможности для индивидуальных решений по обработке поверхности; 5) *Интеллектуальные поверхности*: разработка интеллектуальных поверхностей является новой тенденцией в области разработки поверхностей. Эти поверхности обладают способностью активно реагировать и адаптироваться к изменениям в окружающей среде. Например, умные поверхности могут менять свою смачиваемость, адгезию или оптические свойства [9, 12, 52] в ответ на внешние раздражители, такие как температура, свет или pH. Такие поверхности перспективны для применения в таких областях, как адаптивная оптика, микрофлюидика и датчики, где решающее значение имеет динамический контроль над свойствами поверхности; 6) *Машинное обучение и искусственный интеллект* в разработке поверхностей: интеграция методов машинного обучения и искусственного интеллекта в разработку поверхностей привлекает все больше внимания. Эти технологии могут помочь в проектировании и оптимизации поверхностных структур, покрытий и модификаций путем прогнозирования их свойств и характеристик на основе больших наборов данных и компьютерного моделирования [36, 38, 66]. Алгоритмы машинного обучения также могут помочь в разработке новых материалов с индивидуальными свойствами поверхности, что позволяет ускорить и повысить эффективность процессов обработки поверхности [58]; 7) *Определение характеристик и мониторинг на месте*: определение характеристик и мониторинг свойств и характеристик поверхности в режиме реального времени становятся все более важными в разработке поверхностей. Методы *in situ*, такие как спектроскопия, микроскопия и методы зондирования, позволяют оценивать модификации поверхности и покрытий во время эксплуатации или в моделируемых условиях [36]. Эта информация может помочь в оптимизации процессов обработки поверхности, обеспечении качества и надежности обработки поверхности, а также в реализации стратегии упреждающего технического обслуживания [107].



Методы поверхностной обработки играют решающую роль в изменении свойств поверхности металлов для достижения желаемых характеристик и производительности. В зависимости от применения используются различные методы получения поверхностно-модифицированных металлов. Классификация процессов нанесения покрытий может оказаться весьма сложной задачей. Тем не менее, наиболее распространенные поверхностные технологии обсуждаются ниже.

### *Золь-гель технология*

Золь-гель технология - это метод, используемый для создания различных материалов с помощью химических реакций и последующих обработок. Она предполагает использование золь и геля, которые являются промежуточными стадиями (состояниями) между жидкостью и твердым материалом [12, 73].

Процесс золь-гель технологии обычно включает несколько этапов. Вначале получают золь путем химического растворения специальных соединений и образования коллоидной системы. Затем путем реакций, изменения условий или добавления определенных агентов, золь превращается в гель. Гель представляет собой дисперсную систему, состоящую из твердой фазы, распределенной в жидкой среде. Схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель представлена на рисунке 1.2.

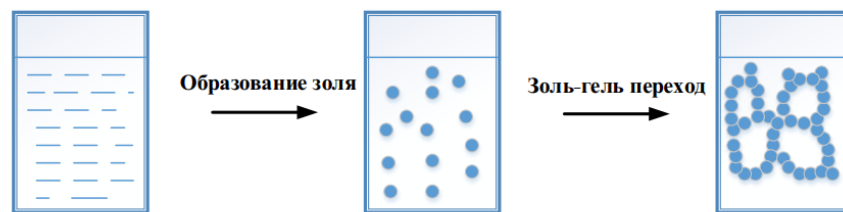


Рисунок 1.2 – Основа золь-гель процесса [73]

Полученный гель может быть обработан различными способами, чтобы превратить его в твердый материал с заданными свойствами. Это может включать высушивание геля, при котором жидкость испаряется, оставляя за собой твердую структуру. Также возможно нагревание геля для синтеза новых соединений или использование реагентов, чтобы создать связи между частицами геля.

Золь-гель технология позволяет получать материалы с высокой чистотой, однородностью и контролируемыми свойствами. Она широко применяется в различных областях, таких как электроника, оптика, медицина, энергетика и другие. Примеры применения золь-гель технологии включают создание прозрачных покрытий с определенными оптическими свойствами, катализаторов для химических процессов, материалов для сенсоров, фильтров, а также многих других функциональных и структурных материалов [126]. К ограничениям этой технологии относятся следующие аспекты: Золь-гель-процесс может быть сложным и требует точного контроля различных параметров, таких как температура, рН и концентрация. Эта сложность может затруднить масштабирование процесса для промышленного производства; Золь-гель-процессы часто требуют длительного времени обработки, что может привести к увеличению производственных затрат и ограничению производительности. Это увеличенное время обработки также может повлиять на общую эффективность производственного процесса. На этапах сушки и спекания золь-гель-процесса материал склонен к усадке и растрескиванию. Это может привести к проблемам с однородностью и целостностью конечного продукта, особенно для более крупных или толстых покрытий [12].

### *Электроосаждение*

Электроосаждение - это метод обработки поверхности металла путем осаждения ионов металлов на поверхность. Перенос ионов происходит за счет изменения потенциала между катодом и анодом. На погруженном в раствор образце со временем образуется слой покрытия, поглощающий ионы от другого электрода [97]. Исследования показывают, что коррозионные характеристики подложки значительно улучшаются за счет электроосажденных покрытий. Электролитическое осаждение и электрофоретическое осаждение представляют собой две категории методов электроосаждения. Электрофоретическое осаждение — это метод, при котором коллоидные частицы, взвешенные в жидкой среде, мигрируют под действием электрического поля и осаждаются на электрод, тогда как электролитическое

осаждение — это процесс нанесения тонкого слоя одного металла поверх другого металла для модификации его свойства поверхности [11].

Метод электроосаждения позволяет улучшить свойства поверхности, такие как коррозионная стойкость, эстетика и проводимость. Он находит широкое применение в таких отраслях, как автомобилестроение, электроника и производство ювелирных изделий [75, 128]. К недостаткам метода электроосаждения относятся: 1) Неконформный рост на неплоских поверхностях. При электроосаждении обычно возникают трудности с достижением равномерного роста на неплоских поверхностях. Это может быть ограничением при попытке нанесения материалов на сложные или трехмерные структуры; 2) Ограниченная масштабируемость и скорость осаждения: Электроосаждение может иметь более низкую масштабируемость и скорость осаждения по сравнению с другими методами осаждения, такими как импульсное лазерное осаждение или химическое осаждение из паровой фазы. Это может привести к замедлению производственных процессов и снижению производительности; 3) Сложность и более высокая стоимость: Электроосаждение может быть относительно сложным процессом, требующим специального оборудования и процессов. Эта сложность может привести к более высоким затратам по сравнению с другими методами осаждения. Кроме того, необходимость точного контроля и мониторинга электрохимических реакций увеличивает сложность и стоимость; 4) Неоптимально для некоторых материалов: Электроосаждение может подходить не для всех типов материалов. Могут быть ограничения при нанесении определенных керамических, металлических или стеклянных материалов. Другие методы осаждения, такие как химическое осаждение из паровой фазы, предлагают более широкий диапазон совместимости материалов [88].

### *Термическое распыление*

Термин «покрытие термическим напылением» относится к группе процедур, при которых материалы плавятся с использованием плазменного, химического или электрического источника тепла, а затем расплавленные материалы распыляются на

поверхность для создания защитного покрытия [6]. Покрытия, устойчивые к коррозии и износу, полученные этим методом, очень надежны. В этом методе компоненты нагреваются до расплавленного или полутвердого состояния, а затем распыляются на подложку высокоскоростной струей. Толщина, достигаемая с помощью этого процесса, может составлять от 20 мкм до нескольких миллиметров, что значительно выше, чем толщина, обеспечиваемая методами PVD, CVD или гальваники.

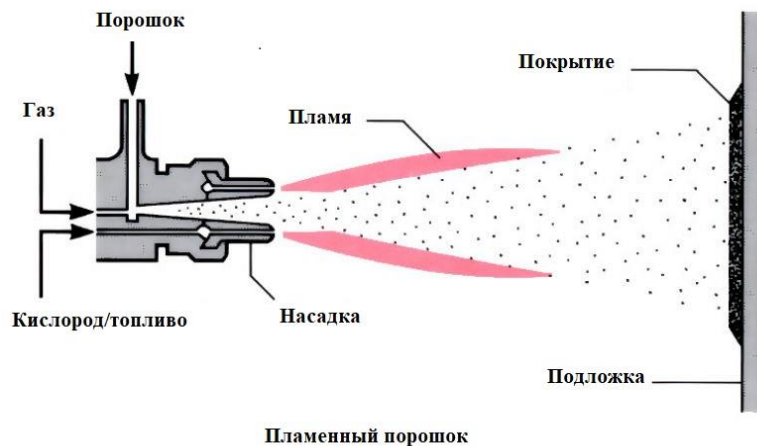


Рисунок 1.3 – Технология термического распыления [117]

Хотя процесс нанесения покрытия термическим напылением имеет множество преимуществ, он также имеет ряд важных недостатков. Одним из основных недостатков термического напыления является то, что для правильного сцепления с поверхностью подложки требуются высокие температуры, что затрудняет или даже делает невозможным работу в герметичной среде. Более того, процессы термического напыления часто не подходят для определенных типов подложек из-за их термохимических свойств или склонности отрицательно реагировать на воздействие экстремального тепла и/или давления. Кроме того, высокая стоимость оборудования для термического напыления и квалифицированная рабочая сила, необходимая для его эксплуатации, могут сделать этот процесс непомерно дорогим для некоторых компаний. Наконец, покрытия, нанесенные термическим напылением, обычно намного толще, чем покрытия, нанесенные другими методами, что может привести к проблемам с точностью размеров и налипанием материала [105, 117].

### ***Физическое осаждение из паровой фазы (PVD)***

Физическое осаждение из паровой фазы (PVD) — это метод нанесения покрытия методом испарения, включающий перенос материала на атомном уровне в условиях вакуума [34]. Этот процесс в некоторых отношениях аналогичен CVD, за исключением того, что при PVD прекурсоры, то есть осаждаемый материал, изначально находятся в твердой форме, тогда как при CVD прекурсоры вводятся в реакционную камеру в газообразной форме [29].

Процесс включает в себя четыре этапа [96]: 1) испарение осаждаемого материала с помощью источника высокой энергии, такого как электронный луч или ионы – при этом атомы испаряются с поверхности; 2) перенос пара к подложке, на которую будет нанесено покрытие; 3) реакция между атомами металла и соответствующим химически активным газом (таким как кислород, азот или метан) на этапе транспортировки; 4) осаждение покрытия на поверхность подложки. Наиболее важными и широко используемыми технологиями PVD являются:

*Катодное осаждение или распыление* - в этом типе технологии PVD ускорение ионов с помощью плазмы позволяет ударить их по поверхности объектива, вызывая высвобождение частиц из него. Ионы передают свою кинетическую энергию поверхности мишени и испаряются. Этот тип PVD характеризуется возможностью осаждения соединений, которые возникают при реакции мишени с газом, присутствующим в плазме [96]. Наиболее характерным примером является осаждение нитрида титана (TiN), в котором присутствующим газом является азот, а мишенью является титан, оба реагируют с образованием покрытия из TiN.

*Термическое испарение* - этот тип методологии PVD характеризуется тем, что мишень испаряется в процессе вакуумного нагрева и образует поток пара, который попадает на подложку в технологической камере, что приводит к адгезии покрытия. В этом процессе особую роль играет вакуумная атмосфера, поскольку она предотвращает загрязнение образующегося покрытия [96].

*Дуговое осаждение* - в этой технологии PVD применяется электрический ток высокой интенсивности и низкого напряжения, повышающий температуру до тех пор, пока частицы объектива не сублимируются, испаряясь с высокой степенью ионизации в вакуумной камере. Ионизированные частицы направляются к подложке путем приложения потенциала. При дуговом осаждении мишень может действовать как катод (катодная дуга) или анод (анодная дуга), в зависимости от ее природы и получаемого покрытия. Подобно осаждению распылением, покрытия определенных составов могут быть получены путем взаимодействия целевых ионов с химически активным газом [120].

*Ионное осаждение (электронный луч)* - в этом методе PVD испарение веществ происходит с помощью тех же процессов, что и ранее (распыление, термическое испарение или электрическая дуга). Разница заключается в использовании бомбардировки инертными ионами высокой энергии (обычно аргона) для контроля и модификации покрытия, полученного на подложке. Основной характеристикой этого метода является то, что он позволяет получать чистые металлические покрытия без атомных загрязнений [34].

PVD имеет ряд преимуществ, в том числе: покрытия, сформированные методом PVD, могут иметь улучшенные свойства по сравнению с материалом подложки; можно использовать все типы неорганических материалов и некоторые типы органических материалов; этот процесс экологически безопасен по сравнению со многими другими процессами, такими как гальваника. Однако PVD имеет и некоторые недостатки, в том числе: проблемы с покрытием сложной формы; высокая стоимость процесса и низкая производительность и сложность процесса [13, 71, 83].

*Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)* — это метод, используемый для синтеза и нанесения тонких пленок или покрытий на подложку. При CVD химические вещества-прекурсоры вводятся в газообразную форму в реакционную камеру. Эти молекулы-предшественники реагируют или разлагаются на поверхности подложки, что приводит к образованию желаемой пленки [46, 86].

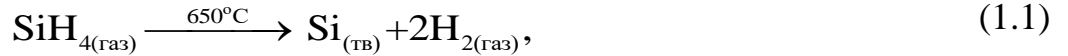
Механизм процесса химического осаждения из паровой фазы (CVD) сложен. Он сопряжен с протеканием газофазных и поверхностных реакций. Газ-носитель и/или диффузия транспортируют летучие предшественники в зону реакции. Прекурсор может либо реагировать с другими реакционными газами, либо разлагаться, находясь в газовой фазе (гомогенная реакция), либо он может адсорбироваться на поверхности подложки и реагировать с реакционными газами или разлагаться (гетерогенная реакция). Результат обеих типов реакции – образование твердой тонкой пленки на подложке и газообразных побочных продуктов (рисунок 1.4). Именно этот химический процесс отличает CVD от процессов физического осаждения, таких как испарение, распыление и молекулярно-лучевая эпитаксия.



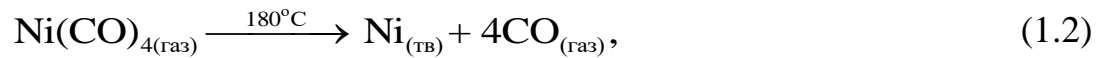
Рисунок 1.4 – Схематическое изображение реакции CVD [86]

К основным типам химических реакций, лежащих в основе процесса CVD, относятся [64]: пиролиз, окисление, восстановление, образование нитридов, образование карбидов, диспропорционирование...

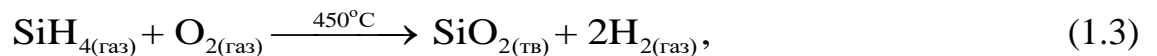
*Пиролиз* представляет собой необратимый процесс термохимической обработки органических и неорганических веществ при повышенных температурах в инертной или бескислородной атмосфере, где скорость пиролиза зависит от температуры и увеличивается с температурой. Типичным примером реакции данного типа является высокотемпературный (650°C) пиролиз моносилана с образованием поликристаллических или аморфных пленок кремния (1.1) [4, 64].



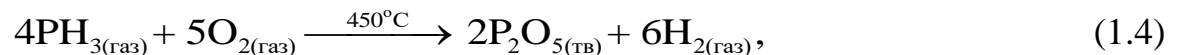
и низкотемпературное разложение карбонильного никеля для получения пленок никеля (1.2) [4]:



*Окисление* – это химическая реакция, при которой вещество теряет электроны, что приводит к повышению его степени окисления. Он включает в себя перенос электронов от одного вида (восстановителя) к другому виду (окислителю). Окислителем обычно является вещество, которое легко принимает электроны, тогда как восстановителем является вещество, которое легко отдает электроны. Например, реакция окисления моносилана кислородом, которая приводит к образованию оксида кремния (1.3) [5]:



Либо горение фосфористого водорода при температуре  $450^\circ\text{C}$ , при котором  $\text{PH}_3$  окисляется до  $\text{P}_2\text{O}_5$  (1.4) [5]:

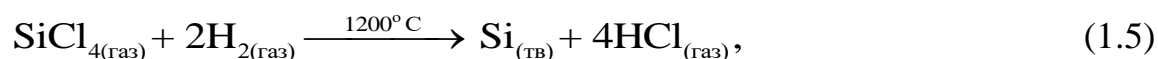


Указанный метод широко применяется в процессе производства интегральных схем в случаях, когда применение высокотемпературных методов нанесения пленок не оправдано.

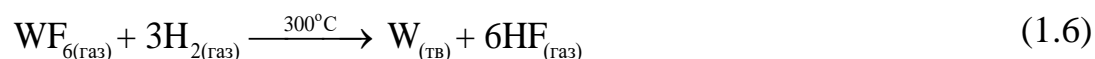
*Восстановление* – это химическая реакция, при которой исходное вещество получает электроны или водород, что приводит к изменению степени окисления этого вещества. В результате процесса восстановления, обычно, происходит снижение степени окисления атомов или ионов вещества, а также возможное образование связей с водородом. В данном типе реакций обычно в качестве восстановителя используется молекулярный водород ( $\text{H}_2$ ), который взаимодействует с галогенидами, галоидооксидами или другими кислородсодержащими соединениями. Например,



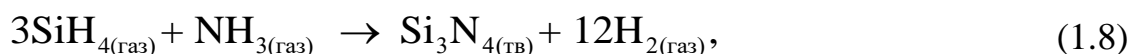
восстановление  $\text{SiCl}_4$  на монокристаллической кремниевой подложке для получения эпитаксиальных пленок Si (1.5) [4]:



или процесс восстановления гексафторидов ( $\text{WF}_6$ ,  $\text{MoF}_6$ ) с получением пленок тугоплавких металлов (1.6) – (1.7) [5]:



*Образование нитридов.* Реакция аммонолиза (1.8) [44]:



*Образование карбидов.* Реакция карбидизации (1.9) [44]:



Процессы CVD используются во многих отраслях, таких как авиационная и автомобильная промышленность. Они используются для модификации поверхностей для улучшения адгезии [46, 86]. Благодаря процессу CVD покрытия увеличивают долговечность материалов, например, делая металлы устойчивыми к коррозии. CVD используется в полупроводниковой промышленности для изготовления материалов, которые применяются для производства солнечных панелей, светодиодов и интегральных схем, используемых в таких устройствах, как телефоны и телевизоры. CVD также помогает получать монокристаллические оксиды металлов, таких как сапфир и ферриты [86]. Наконец, именно с помощью процесса CVD производятся изделия «чистой» формы, такие как трубки и тигли. Подложка удаляется и остается отдельно нужный тонкий материал.

К недостаткам метода химического осаждения из паровой фазы относятся: 1) ограниченный выбор осаждаемых материалов: не все материалы и соединения могут быть осаждены из паровой фазы. Некоторые материалы могут быть термически неразложимыми или трудно испаряемыми, что делает их неподходящими для этого

метода. 2) неравномерность покрытия: при осаждении из паровой фазы может возникнуть проблема неравномерного покрытия, особенно на сложных или неровных поверхностях. Это может привести к недостаточной плотности или слишком толстому покрытию в некоторых областях. 3) высокая чувствительность к параметрам процесса. Эффективность осаждения из паровой фазы зависит от множества параметров, таких как температура, давление, расстояние от источника пара до подложки и скорость осаждения. Даже небольшое изменение в этих параметрах может оказать существенное влияние на качество и равномерность покрытия. 4) трудность в масштабировании: Метод химического осаждения из паровой фазы может быть сложным в масштабировании для получения пленок на больших или сложных поверхностях. Обеспечение равномерного и однородного покрытия на большой площади может быть технически сложным. 5) высокая токсичность, взрывоопасность и коррозионная активность реакционных газов, используемых в процессе осаждения, и продуктов химических реакций [46, 86].

### **1.3 Химическая сборка твердых тел методом молекулярного наслаивания и наслаивание разноразмерных молекул на металлах**

#### **1.3.1 Метод молекулярного наслаивания**

Метод молекулярного наслаивания (МН) включает самоограничивающиеся поверхностные реакции, при которых одновременно осаждается один молекулярный слой. Молекулы-предшественники реагируют с поверхностью подложки последовательным, поочередным образом, образуя монослой [3]. По сути, МН напоминает хорошо зарекомендовавшие себя и позже появившиеся методы атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition - сокр. ALD) [23, 42, 43]. Хотя ALD ограничивается, как правило, только неорганическими покрытиями, в химии предшественников МН также используются небольшие бифункциональные органические молекулы [2, 70]. Это позволяет не только выращивать органические слои в процессе, аналогичном полимеризации, но и контролируемым образом комбинировать оба типа “строительных блоков” для создания органо-неорганических

гибридных материалов. История молекулярного наслаивания берет свое начало в 1952 году благодаря докторской работе Валентина Борисовича Алесковского [1]. В начале 1960-х годов экспериментальное подтверждение этому подходу было получено благодаря исследованиям С.И. Кольцова, Г.В. Свешниковой, Р.Р. Рачковского, А.Н. Волковой и других ученых [16, 17, 42].

В процессе МН реагенты непрерывно и периодически пульсируют, и все реакции газ-твердое тело самоограничиваются на подложке. Каждый из этих циклов называется циклом МН, а рост слоя измеряется как рост за цикл, обычно выражаемый в нм/цикл или Å/цикл [112]. В ходе двух предшествующих экспериментов моделирования цикла МН происходит следующее. Сначала прекурсор 1 подается в реактор, где он вступает в реакцию и хемосорбируется с поверхностными частицами на поверхности образца. После того, как все места адсорбции закрыты и достигнуто насыщение, прекурсоры больше не могут прилипнуть, а избыточные молекулы прекурсоров и образовавшиеся побочные продукты можно удалить путем продувки инертным газом или откачки реакционной камеры. Материал удаляется из реактора. Прекурсор 2 можно вводить только после того, как камера была должным образом продута инертным газом, давление снижено до базового давления и все нежелательные молекулы были удалены на предыдущем этапе [2, 43]. Затем прекурсор 2 подвергается импульсному воздействию и реагирует с молекулами предшественника 1, которые были иммобилизованы на поверхности. Эта поверхностная реакция также является самоограничивающейся, и последующая продувка/откачка реактора до базового давления оставляет слой, заканчивающийся поверхностными группами, которые могут снова реагировать с предшественником 1 в следующем цикле (рисунок 1.5). В идеальном случае повторяющиеся циклы МН создают органические/неорганические пленки по одному монослою за раз, что позволяет получать высококонформные покрытия с точным контролем толщины и чистоты пленки [23, 43, 98]. Объединение ALD и МН позволяет использовать более широкий спектр прекурсоров [43, 103]. Используются как неорганические, так и

органические. Кроме того, в цикл ALD/ МН также могут быть включены и другие реакции, такие как воздействие плазмы или радикалов. Таким образом, количество циклов ALD и МН, а также этапы, входящие в циклы, можно регулировать по желанию, чтобы настроить эксперимент в соответствии с исследовательскими потребностями.

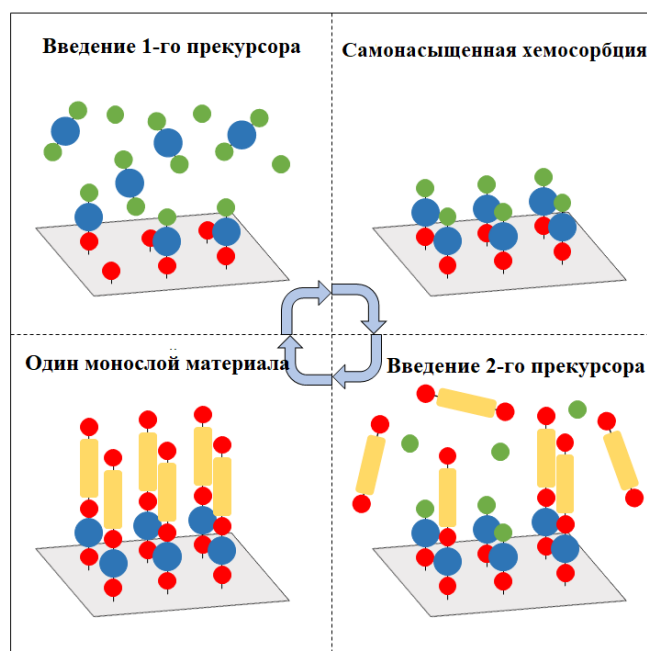


Рисунок 1.5 – Стадии одного цикла молекулярного наслаивания [98]

Химическая природа прекурсоров играет важную роль в МН. Химические свойства молекул-прекурсоров определяют состав, структуру и стабильность осажденного гибридного материала [42, 72]. Чтобы достичь стадии насыщения за короткий период времени и обеспечить адекватные скорости осаждения, прекурсоры должны хемосорбироваться на поверхность, быстро реагировать с поверхностно-активными группами и реагировать друг с другом. Органические соединения тоже используются в качестве прекурсоров для МН. Для эффективного применения прекурсоров они должны иметь достаточное давление паров и термическую стабильность, чтобы транспортироваться в газовой фазе в зону реакции без разложения. На летучесть влияют молекулярная масса и межмолекулярные взаимодействия. Одной из проблем МН является поиск органических

предшественников с достаточным давлением пара, реакционной способностью и термической стабильностью. Из-за низкой летучести большинства органических предшественников требуется нагревание, чтобы обеспечить достаточную доставку пара к субстрату. Основная цепь органического предшественника может быть гибкой, или алифатической, или жесткой, или ароматической при использовании с функциональными группами [72, 103]. Органические предшественники обычно представляют собой гомо- или гетеробифункциональные молекулы с функциональными группами, такими как -ОН, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -CONH<sub>2</sub>, -CHO, -COCl, -SH, -CNO, -CN, алкены [43]. Бифункциональная природа предшественников важна для непрерывного роста пленки, поскольку ожидается, что одна группа вступит в реакцию с поверхностью, а другая группа может вступить в реакцию со следующим импульсом реагента. Присоединенная функциональная группа играет важную роль в реакционной способности и способе связывания предшественника и должна быть способна реагировать с функциональными группами, присутствующими на поверхности. Гибкие каркасы могут препятствовать росту непрерывных и плотных пленок за счет обратной координации, блокируя реактивные центры и замедляя скорость роста пленки. Поэтому поиск предшественников МН, отвечающих всем вышеперечисленным требованиям, не является простым процессом. Поверхностные группы играют важную роль в качестве промежуточных продуктов реакции. Субстраты обычно гидроксильрованы или имеют концевые водородные группы, при этом гидроксил служит реакционноспособным линкером для реакций конденсации с металлами. Неорганические предшественники реагируют с поверхностными реакционноспособными группами посредством соответствующих химических связей, что приводит к образованию новых связей О-металл. Этап предшественника металла модифицирует окончание поверхности, оставляя на поверхности новые реакционноспособные участки, готовые к реакции с органическим предшественником. Органический предшественник реагирует на полученной поверхности, ковалентно связываясь с «металлическими» участками, высвобождая

металлические лиганды и оставляя еще один слой реактивных молекул, готовый к следующему импульсу. Побочные продукты выделяются после каждого этапа адсорбции [72, 103].

В принципе молекулярное наслаивание и химическое осаждение из паровой фазы - это методы нанесения тонких пленок, которые помогают наносить тонкие пленки на подложку. Основное различие между этими двумя методами заключается в способе нанесения пленок. Метод молекулярного наслаивания основан на самоограничивающейся поверхностной реакции, а CVD — широко используемая технология обработки материалов, при которой тонкие пленки формируются на нагретой подложке посредством химической реакции газофазных предшественников. МН наносит пленки с одним атомным слоем за раз, а CVD может наносить пленки с более широким диапазоном толщин. Метод МН требует более низких температур, CVD требует более высоких температур [103].

Технология молекулярного наслаивания предлагает значительные преимущества в создании тонких пленок с заданными свойствами, что делает ее жизненно важным процессом в разработке передовых наноразмерных устройств и материалов. МН широко используется в полупроводниковой промышленности для изготовления современных электронных устройств, таких как транзисторы и микросхемы памяти, а также применяется в производстве систем накопления энергии, оптических покрытий и в различных других приложениях, требующих точных, однородных и конформных тонких пленок [43]. К преимуществам технологии МН относятся соответствие пленки, осаждение на сложные подложки, стехиометрический контроль и качество пленки, связанное с самоограничивающейся, самоорганизующейся природой механизма МН. Некоторыми из основных недостатков могут быть потери прекурсоров из-за необходимости их избытка, потери энергии, немалое время, необходимое для химических реакций, выбросы наночастиц и экономическая целесообразность [43, 98]. По Алесковскому, важнейшим принципом воспроизводимости структуры и свойств материалов по технологии МН

является проведение процесса вдали от равновесия в необратимых условиях, при непрерывном подводе реагентов и удалении их избытка и летучих продуктов реакций МН [2, 42, 43]. Этот аспект далеко не всегда учитывали в теории и на практике идеологи ALD (Сунтола, Р. Пиирунен и др.) [104]. Тем не менее, некоторые коммерчески успешных компаний по ALD (Veeco и др.) из этих идеологов признают приоритет научной школы В.Б. Алесковского в работах по МН как предтечи метода ALD [42, 103]. Особенность отечественных разработок по МН (ALD) состоит также в повышенном внимании к подготовке исходной подложки, стандартизации ее поверхности и к учету структурного соответствия ее функционального покрова и молекул прекурсора [2, 43].

### **1.3.2 Метод наслаивания разноразмерных молекул на металлах**

На основе идеологии технологии молекулярного наслаивания, в Санкт-Петербургском горном университете разрабатывается метод изменения поверхностной структуры дисперсных и компактных металлов путем последовательной обработки их поверхности различными химическими веществами на основе катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и кремнийорганических соединений [21, 59, 68]. Этот метод был запатентован профессором Сырковым А.Г. (Горный университет) и его сотрудниками в 2011 г. [32] как метод наслаивания разноразмерных молекул на металлах (НРМ). В данном изобретении в качестве исходных металлов были использованы алюминиевая пудра марки ПАП-2, медь (ПМ1) и сталь-3. Последние исследования включали дополнительно разнообразные порошки, такие как никель ПНК-УТЗ, медь ПМС-1 и другие [33, 39, 53]. Обработку металлических порошков проводили в парах различных ПАВ (Триамона, Алкамона, гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94) при комнатной температуре в течение суток. Алкамон ОС-2 (ГОСТ 10106-75) и Триамон (ТУ 6-14-1059-83) – это жидкие катионно-активные препараты на основе четвертичных соединениях аммония (ЧСА) с метилсульфатными полярными группами. ГКЖ-94 – тоже препарат российского производства (ГОСТ 10834-76) [21, 39]. Модификацию

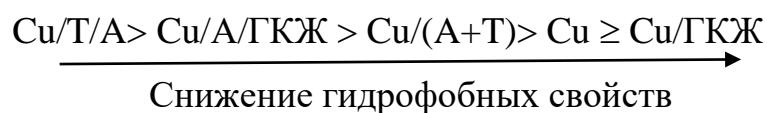
поверхности металла после ее стандартизации [39, 52, 61] проводили в разных режимах: обработка одним препаратом; последовательная обработка каждым препаратом; или обработка смесью компонентов, например, смесью А+Т в соотношении 1:1.

Для оценки структурного состава и морфологии поверхности модифицированного металла использовали комплект современных методов, включая EDX-метод (Electronic Dispersive X-ray Spectroscopy), рентгенофлуоресцентный анализ (РфлА), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), РФЭ-спектроскопию и индикаторный метод А.П. Нечипоренко измерения спектров распределения центров адсорбции (РЦА) [52, 116]. Комплексом методов показано, что синтезированные металлы обладают защитной нанопленкой толщиной не более 4-5 нм на поверхности [21, 39], которая химически, по данным РФЭ-спектров взаимодействует с нанесенным модификатором [61, 116].

В ходе исследования сорбции паров воды на металлах было обнаружено, что для синтезированных образцов на основе дисперсной меди (ПМС-1) с нанесенными различными препаратами на основе триамина - Т, алкамона - А и органогидридсилоксана – ГКЖ-94 обычно характерны изотермы сорбции III типа, согласно классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера [21, 53]. Эти типы изотерм характерны для систем, где происходит слабое взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом, и, обычно, для непористых твердых материалов. Испытания по измерению адсорбции воды проводились при относительном давлении паров  $H_2O$  в диапазоне 0,75–0,82. Для испытанных образцов были установлены временные зависимости сорбции паров воды при длительном взаимодействии (24 – 216 ч) образцов с насыщенными парами воды. Установлено, что наиболее гидрофобными оказались полученные образцы Cu/Т/А и Cu/А/ГКЖ, обработанные последовательно веществами Т и А или А и ГКЖ. Образцы, модифицированные в смешанном и последовательном режимах обоими модификаторами, быстрее других



достигают состояния насыщения из-за небольшого количества гидрофильных центров на поверхности металлов. Сорбционная активность по воде уменьшается в следующей последовательности [21, 53, 57]:



Кислотно-основные свойства модифицированного дисперсного алюминия были изучены с помощью индикаторного метода Гаммета-Нечипоренко и установлено, что наблюдается изменение количества донорно-акцепторных центров порошка, вызванное адсорбцией ЧСА. Спектрофотометрический анализ поверхностных центров проводили с помощью индикаторов Гаммета в диапазоне значений рКа от -0,3 до 14,2. Установлены зависимости распределения активных адсорбционных центров порошков на основе алюминия в зависимости от константы диссоциации кислоты (силы кислоты - рКа) индикаторов. Наблюдалось резкое уменьшение количества центров в области кислотных центров Льюиса для образца Al/(A+T) с адсорбированными алкамоном (А) и триамоном (Т) [39, 52]. Кроме того, отмечалось значительное снижение антифрикционных и водоотталкивающих свойств образца Al/T/A (последовательная обработка металла в парах Т и А) по сравнению с образцом Al/(A+T). Этот эффект объясняется повышением числа основных центров с рКа = 9,5 и менее интенсивное взаимодействие ЧСА с кислотными центрами Льюиса с рКа = 14,2. Выявлена следующая закономерность: усиление антифрикционного эффекта смазок на масляной основе (И-20) сопровождается уменьшением содержания центров Бренстеда и, как правило, снижением кислотной функции (Н) поверхности модифицированного в среде ЧСА Al-порошка, который был добавлен в смазку [39, 52, 60].

В ходе работ [100, 114] был применен метод квантово-химического моделирования в программном комплексе HyperChem с целью изучения структурно-химических и нуклеофильно-электрофильных свойств молекул модификаторов. Были проанализированы следующие параметры молекулы: дипольный момент,

распределение электростатического потенциала, а также энергии высшей заполненной молекулярной (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярной орбитали. Знание величины дипольного момента адсорбирующейся молекулы критично для оценки изменения межфазного потенциала и энергии взаимодействия адсорбата с твердой поверхностью [114].

Наслаивание разноразмерных молекул с его преимуществами, такими как использование простого оборудования, легкодоступных и малотоксичных препаратов, показало высокую применимость во многих областях, таких как создание защитных покрытий для металлов [61, 65] и добавок для смазочных материалов [116]. Механизм хемосорбции ЧСА на переходных металлах связывается со смещением электронной плотности от электронодонорных молекул ЧСА на вакантные  $d$ -орбитали металла [57, 60]. Хемосорбция этилгидридсилоксана их ГКЖ-94 может быть обусловлена смещением электронной плотности с восстановлению металла на вакантные  $2p$ -орбитали кремния модифицирующего органогидридсилоксана (Д.В. Корольков) [114, 116]. Обратим внимание что, по данным Куценко, полученные путем НРМ образцы сильно уступают по гидрофобности металлам, сформированных в условиях твердотельного гидридного синтеза [21] (см. ниже).

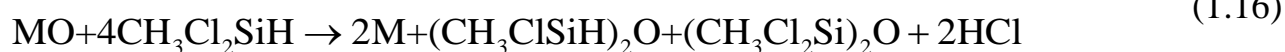
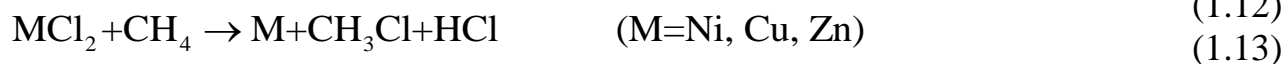
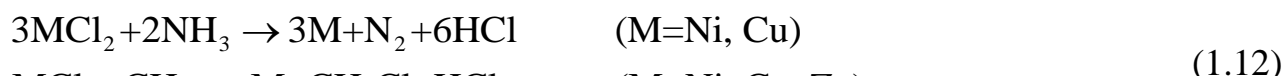
#### **1.4 Метод твердотельного гидридного синтеза**

Существование металлов в виде соединений, где атом металла находится в окисленном состоянии ( $M^{n+}$ ) термодинамически более выгодно, чем в элементарном состоянии. Для возвращения металла в исходное металлическое состояние ( $M^{n+} \rightarrow M$ ) требуется восстановительная обработка. Использование газа для восстановления соединений металлов является часто используемой традиционной технологией, поскольку газ легко проникает в поры, обеспечивая хорошее взаимодействие снаружи и внутри реагентов, что приводит к образованию более чистых металлов. Например, процесс восстановления оксидов металлов газообразными  $CO$  и  $H_2$  по следующими схемам (1.10) – (1.11) [18, 61]:



Водород с небольшим размером молекул всегда является сильным восстановителем, позволяющим достичь максимальной скорости и глубины восстановления до металла. Но с другой стороны, лишние молекулы  $\text{H}_2$  проникнут в металлическую решетку, вызывая газовую коррозию металла [18]. Продуктом реакции (1.10) восстановления оксида металла газом  $\text{CO}$  является углекислый газ  $\text{CO}_2$ , основной агент, вызывающий парниковый эффект [22]. Поэтому в течение последних десятилетий наблюдается тенденция замены данных восстановителей для снижения парникового эффекта углеродного следа [124]. Кроме того, при синтезе поверхностно-модифицированных металлов необходима стабилизация поверхностных свойств. В большинстве случаев химико-термическая обработка проводится с целью обогащения поверхностных слоев теми или иными элементами.

Основные принципы и закономерности перспективного твердотельного гидридного синтеза металлов изложены А.Г. Сырковым в его диссертации (1998 г.) [49]. Само название метода «Твердотельный гидридный синтез металлических веществ и материалов» появилось в российских изданиях в 1989 г., а англоязычных – в 1990 г. (Hydride solid-state synthesis of metallic substances – HSSMS) [49, 55]. Твердотельный гидридный синтез (ТГС) металлов основан на восстановлении в открытой проточной системе при нагревании твердых соединений металлов летучими элементо-гидридными реагентами ( $\text{Э} = \text{N}, \text{C}, \text{Si}$  и др.) в области термостабильности этих реагентов [51]. В условиях данного синтеза восстановление до металлического состояния сопровождается хемосорбцией восстановителя в субмонослойном количестве [114]. Основные реакции метода ТГС представлены на схемах ниже (1.12) – (1.16) [48, 49, 51].



Первые исследования под руководством А.Г. Сыркова были проведены Ю.А. Кукушкиной, Л.В. Маховой, Е.Е. Озолинг. В них использовались различные гидридные восстановители: аммиак, моносилан, метан и пары метилдихлорсилана (МДХС- $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ) [25, 51]. Образование металлической фазы было доказано при помощи рентгеновского фазового анализа, подтверждено химическим анализом, а также ферромагнетизмом ряда Ni образцов [49]. Основные принципы твердотельного гидридного синтеза (ТГС) включают стабильность исходных гидридных соединений при рабочих температурах и выполнение реакции в открытой проточной системе в условиях неравновесия [114, 116]. Приоритетная дата начала работ по ТГС связывается обычно с 1985-ым годом, когда были поданы заявки и получены Авторские свидетельства на изобретения «Способ получения металлического никеля», «Способ получения металлов» (Авторские свидетельства №1334725, №1334726, №1397521 и др.).

Процесс восстановления твердых соединений Ni, Cu, Zn, Fe в среде метана обусловлен диссоциативной хемосорбцией метана на поверхности оксида или хлорида и относительно низкой начальной энергией активации молекулы. Синтез в метане был проведен при температуре до 700°C (500-650°C), поскольку при более высоких температурах может происходить термическое разложение метана до углерода и водорода [49]. В рамках экспериментов выявлена следующая особенность: хлориды металлизуются легче чем оксиды, что также характерно для восстановления в водороде. Была установлена следующая закономерность возрастания степени восстановления оксидов в  $\text{CH}_4$ :  $\text{NiO} > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$ . Так, при объемном расходе метана 0,5 л/мин полное восстановление NiO достигается при

температуре в реакторе равной 500°C и обработке в течении 8 часов, а CuO при 510°C и 7 часах [56, 101].

В работах Сыркова и соавторов [21, 56, 68] описано термодинамическое моделирование реакции восстановления дихлоридов металлов (Cu, Ni) с помощью компьютерной программы ASTICS. Анализ проведен в среде метана и аммиака в широком интервале температур 300-1000 К. Установлено, что расчетные коэффициенты брутто-реакции восстановления до металла в условиях ТГС соответствуют коэффициентам, предварительно определенным на основе экспериментальных данных [49, 51]. Доказано, что при восстановлении дихлорида меди в аммиаке реакция протекает ступенчато до хлорида меди (I) (согласно правилу Байкова), но когда восстановление дихлорида никеля не происходит так, то причина связана с большей термической стабильностью соединений никеля (NiCl<sub>2</sub>) [21, 68].

По данным литературы [63], одним из наиболее универсальных восстановителей металла является метилдихлорсилан (МДХС). В реакциях с исходными оксидами никеля и меди МДХС имеет место промежуточная стадия хлорирования оксида, что облегчает восстановления до металла [20, 49]. Использование МДХС в качестве восстановителя имеет следующие преимущества:

- Лучшая адсорбируемость на поверхностных группах исходных оксидов;
- Возможность образования на поверхности кремнийорганической пленки;
- Возможность образования промежуточных металлохлоридных соединений, облегчающих восстановление до металла.

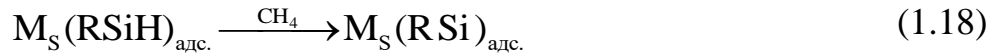
В исследованиях А.Г. Сырковым, В.Ю. Бажиным, Л.А. Ячменовой была использована гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость (ГКЖ) на основе этилгидридсилоксана в качестве восстановителя, а затем довосстановление (отжиг) проводился в среде очищенного природного газа при 600°C [31, 50, 54]. Реакции (на I-стадии) восстановления металлосодержащего сырья происходят при температуре от 320 до 340°C в среде газа-носителя CH<sub>4</sub>. Следует отметить, что в структуре ГКЖ, как и в МДХС имеется SiH-группа, поэтому его можно использовать как восстановитель

и одновременно как модификатор поверхности. Исходя из данных РФЭ-, ИК-спектроскопии и химического анализа, при воздействии восстановителей, содержащих кремний, происходит хемосорбция молекул RSiH в субмонослойных количествах в соответствии со следующей схемой (1.17) [30, 47, 54]:

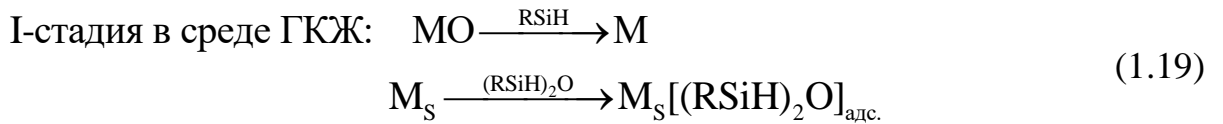


где  $M_S$  – атом металла на поверхности;  $(RSiH)_{адс.}$  – адсорбированный восстановитель (органохлорсилан).

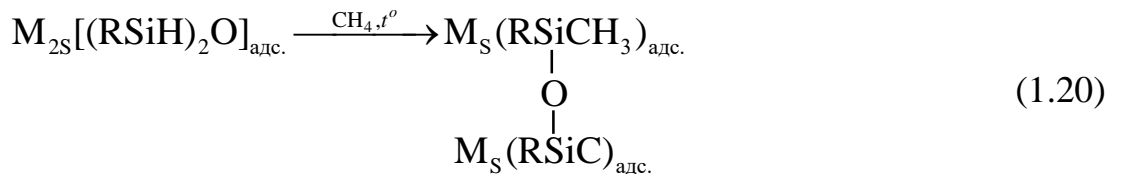
Восстановительная термообработка (II-стадия) в среде природного газа (или метана) приводит к разрушению непрочных связей Si-H и Si-Cl и образованию защитной кремнийкарбидсодержащей пленки (не более 4-5 нм по толщине) (1.18) [49, 51, 68]:



Аналогичная схема восстановления и хемосорбции восстановителя имеет место при обработке исходных оксидов металла в среде ГКЖ (1.19) [51, 114]:



II-стадия в среде природного газа (метана) при 600 °C (1.20):



Результаты, приведенные в патенте РФ № 2570599 [31], показывают увеличение удельной поверхности образцов в 1,5 раза, почти в 2 раза гидрофобности металла и сохранение высокой жаростойкости в жестких условиях испытаний (0,1-0,4 мкг/см<sup>2</sup> при 900 °C за 100 ч.). Согласно патенту, синтез в присутствии метана на всех стадиях приводит к упрощению процесса, уменьшению материалоемкости и токсичности, а также повышению гидрофобности и дисперсности материала по сравнению с известными аналогами.

В работе [63] представлен инновационный подход получения поверхностно-модифицированных металлов методом твердотельного гидридного синтеза (ТГС). Суть подхода заключается в использовании смеси паров метилдихлосилана (МДХС) и моносилана  $\text{SiH}_4$  (не более 1,0 об. %), для повышения эффективности процесса восстановления в условиях ТГС. Доля сильного восстановителя  $\text{SiH}_4$  в смеси находится всего в пределах 0,5-1% об. для обеспечения взрыво- и пожаробезопасности в реакции восстановления. Эксперименты показывают, что при восстановлении оленегорского суперконцентрата ОСК (более 99,5 % по массе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) в среде смеси паров (МДХС+ $\text{SiH}_4$ ) степень восстановления до металла на стадии I достигает 99,7%. Авторы работы также рассчитали эмиссии углекислого газа  $\text{CO}_2$  при восстановлении в условиях ТГС и в других традиционных металлургических методах. Теоретические объяснения и экспериментальные результаты в соответствии с идеологией ТГС открывают новые направления охраны окружающей среды в области металлургии [22, 124]. Отметим небезопасность этого  $\text{SiH}_4$  – процесса при нарушении техники безопасности.

В 2006-2020 г.г. изучение восстановления соединений металлов в средах различных кремнигидридных реагентов в условиях ТГС вызывало ряд нерешенных вопросов: об эффективности восстановителей, кинетике реакции, а также о методах сравнительного анализа эффективности и об особенностях восстановительных процессов. Сравнение электроноакцепторных и восстановительных свойств молекул кремнийгидридных реагентов не проводили, в т. ч. с помощью квантово-химического расчета. Малоизученными объектами являются также металлизированные кремнеземные подложки, полученные восстановлением хемосорбированных на кремнеземе хлоридов металлов ( $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  и др.) в условиях ТГС [20]. Кроме того, в литературе практически отсутствуют анализ и оценка применимости полученных металлических продуктов в качестве селективных поглотителей и для производства холодных катодов. Данные предпосылки легли в основу задач диссертационного исследования.

## 1.5 Современные тенденции и технологии синтеза высоко- и супергидрофобных металлических материалов

Современные технологии синтеза высоко- и супергидрофобных металлических материалов находятся в центре внимания благодаря актуальности и востребованности их применению в различных отраслях, включая энергетику, медицину, авиацию и другие [9, 10, 27]. Контроль содержания воды в экстремальных состояниях (например, супергидрофобность или супергидрофильность) обеспечивает широкий спектр функций материалов, таких как самоочистка, защита от запотевания, защита от обледенения, защита от биообрастания, высокое связывание, антибактериальная активность, химическая защита, снижение сопротивления [26, 37, 109] и т. д. Контроль смачивания был достигнут в широком спектре материалов, таких как полимеры, металлы, сплавы и керамика с использованием нескольких методов изготовления [80, 106, 117]. Гидрофобность материала определяется углом смачивания ( $\theta$ ) поверхностью твердого материала и поверхностью воды, при их контакте. Угол смачивания показывает, насколько вода способна распространяться или смачивать поверхность. Если угол смачивания больше  $90^\circ$ , то вода не будет хорошо смачивать поверхность и будет образовывать капли (высокогидрофобность), а если угол смачивания меньше  $90^\circ$ , то вода будет широко распространяться по поверхности, полностью смачивая ее. Супергидрофобные материалы имеют угол смачивания более  $150^\circ$  [9].

Высоко- и супергидрофобные слои на поверхности металлов обычно получают двумя способами. Первый подход предполагает создание иерархической морфологии на металлической подложке посредством травления или окисления (коррозии) металла. Впоследствии наносится тонкий гидрофобный слой для минимизации поверхностной энергии. Слой с низкой поверхностной энергией должен быть достаточно тонким, чтобы сохранить морфологию поверхности, в то же время эффективно и равномерно покрывая все элементы, чтобы предотвратить дефекты и расслоение слоя. При втором подходе органический, неорганический или



композитный слой наносится на относительно гладкую металлическую подложку. Этот слой может быть либо супергидрофобным, либо трансформироваться в супергидрофобное состояние за счет развития соответствующей морфологии поверхности [9, 10, 79].

Существуют различные методы, позволяющие вызвать супергидрофобность металлов путем изменения морфологии их поверхности. Эти подходы включают мокрые методы, такие как травление и синтез, плазменные методы, включающие травление и синтез, анодное окисление, газофазную обработку и лазерное травление. Для уменьшения поверхностной энергии обычно применяют гидрофобное покрытие с низкой поверхностной энергией. Это покрытие может быть нанесено с использованием сухих методов, таких как химическое осаждение из паровой фазы (CVD) и плазменная полимеризация, а также с помощью мокрых методов, таких как погружение в раствор и центрифугирование. Для достижения супергидрофобных металлических поверхностей требуется нанесение на металлическую подложку толстого наноструктурированного слоя с низкой поверхностной энергией. Это можно осуществить с применением методов осаждения, таких как напыление, электроформование, электроосаждение и золь-гель [10, 94, 106].

*Супергидрофобность металлов посредством создания иерархической морфологии на металлических подложках - методы «сверху - вниз»*

*Мокрые методы* обычно используются для создания необходимой шероховатости металлической поверхности путем обработки «жестким» химическим травителем: это может быть сильная кислота HCl [90], сильное основание NaOH [81], царская водка [77] или раствор соли [110]. За этапом придания шероховатости следует нанесение слоя с низкой поверхностной энергией, такого как политетрафторэтилен (ПТФЭ) или другие фторированные соединения. В работе [90] был представлен простой метод изготовления супергидрофобной поверхности алюминиевого сплава, основанный на комбинированной стратегии химического травления с использованием смеси HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и модификации полидиметилсилоксаном (ПДМС). Результаты

показывают, что изготовленные микро/нано-масштабные иерархические структуры после модификации с помощью ПДМС могут привести к хорошей антиадгезии и устойчивости к смачиваемости с углом контакта ( $\theta$ ) с водой до  $161^\circ$  и углом скольжения до  $7^\circ$ . К тому же супергидрофобная поверхность продемонстрировала превосходную термическую стабильность и характеристики самоочистки. Проведенные электрохимические испытания показали, что подготовленная поверхность обладает высокой стойкостью к коррозии, демонстрируя более низкую плотность тока коррозии  $2,5 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$  и более высокий коррозионный потенциал -  $0,58 \text{ В}$ . По сравнению с исходной пластиной из алюминиевого сплава супергидрофобная поверхность имела способность задерживать обледенение, что характеризовалось уменьшенной площадью обледенения. В работе [81] была исследована возможность получения супергидрофобных Al-покрытий на стальной подложке. Сначала на стальную подложку методом дугового напыления наносили алюминиевые покрытия с последующим ультразвуковым травлением  $0,1 \text{ М}$  раствором NaOH, а затем пассивировали  $1\%$  раствором фторсилана. Оценено влияние времени травления на морфологию, угол смачивания и коррозионную стойкость алюминиевых покрытий. Микро/наноразмерная структура поверхности фторсиланов с низкой поверхностной энергией обеспечивает угол смачивания  $153,4^\circ$  и угол скольжения до  $6,6^\circ$ , что указывает на супергидрофобные свойства. Поверхность супергидрофобного алюминиевого покрытия демонстрирует превосходные характеристики самоочистки благодаря слабой адгезии к каплям воды. Сопротивление переносу заряда у супергидрофобного Al-покрытия в 12 раз выше, а соответствующая эффективность ингибирования коррозии достигает  $98,9\%$ . Был разработан бесфтористый и экономичный процесс подготовки супергидрофобной поверхности нержавеющей стали 304 [77]. Разбавленная царская водка и раствор перекиси водорода использовались для создания шероховатой микронаноструктуры на поверхности стали с последующей модификацией стеариновой кислотой. Влияние различных параметров травления и модификации на смачиваемость поверхности стали 304 было

исследовано с целью достижения высокой шероховатости поверхности и низкой поверхностной энергии. Результаты показали, что молярное соотношение  $H^+/H_2O_2$  оказывает наиболее существенное влияние на угол смачивания водой. Оптимальная супергидрофобная поверхность с максимальным углом смачивания  $158,3^\circ$  и углом скольжения  $2,3^\circ$  может быть достигнута при времени травления 30 мин, мольном соотношении  $H^+/H_2O_2 = 1/0,4$ , концентрации стеариновой кислоты 0,03 моль/л, время модификации 3 часа и температура модификации  $70^\circ C$ . Были исследованы долговременная стабильность, износостойкость, термическая стабильность и коррозионная стойкость оптимального образца, и результаты показали, что после выдержки образца на воздухе в течение 75 дней наблюдалось лишь небольшое изменение угла смачивания и угла скольжения [77].

*Окисление* меди может создавать микро/наноструктуры, вызывающие высоко- и супергидрофобность. В исследованиях Lv и его сотрудников [92, 93], разработано супергидрофобное покрытие  $CuO$  путем прямого термического окисления  $Cu$  на алюминиевой подложке с последующим низкоэнергетическим осаждением покрытия с использованием стеариновой кислоты. Полученное покрытие обладало супергидрофобными характеристиками: угол статического контакта с водой и угол скольжения составляли примерно  $157^\circ$  и  $4^\circ$  соответственно. Примечательно, что эти покрытия сохраняли свои супергидрофобные свойства даже после различных механических воздействий (таких как отслаивание ленты и истирание наждачной бумагой) и испытаний на химическую стабильность, демонстрируя улучшенные антикоррозионные свойства.

*Плазменное окисление* становится все более привлекательным как эффективный способ создания высоко- и супергидрофобных покрытий на поверхности металлов, потому что оно позволяет быстро получать высококачественные и чистые материалы с улучшенными свойствами [99]. В работе [89] авторы изготовили супергидрофобные стальные поверхности путем создания наноструктур посредством микроволнового искрового облучения в атмосфере  $CO_2$ . Окисление, вызванное микроволновым

излучением, приводит к расширению объема, что является движущей силой создания наноструктур. Иерархические структуры, возникающие в результате роста наноструктур на полосатых узорах поверхности, формируют поверхность после покрытия октадецилтрихлорсиланом супергидрофобной, увеличивая угол смачивания до  $169^\circ$ . Изготовленные поверхности сохраняли супергидрофобность после 14 дней погружения в 5 мас. % раствор NaCl, что доказывает их коррозионную стойкость.

*Метод лазерного текстурирования* недавно использовался для повышения прочности адгезионного соединения при различных покрытиях и для создания структур с контролируемыми гидрофобными или супергидрофобными поверхностями. Параметры обработки при текстурировании можно регулировать для настройки полярности поверхности, тем самым контролируя соотношение между полярными и дисперсными компонентами поверхности и определяя ее гидрофобный характер [76, 119]. В работе [111] авторы исследовали роль покрытий оксида алюминия в изменении смачиваемости поверхности алюминиевых сплавов методом наносекундной лазерной абляции. Супергидрофильная поверхность (угол контакта с водой около  $0^\circ$ ) была успешно подготовлена, и супергидрофильная поверхность была преобразована в супергидрофобную поверхность (угол контакта с водой около  $151,4^\circ$ ) после обработки нефторированным N-октилтриэтоксисиланом. Результаты РФЭС показали, что гидрофильные группы Al–OH(–OH), образующиеся в результате разложения покрытия, занимают основные участки поверхности после лазерной абляции. После обработки молекулы N-октилтриэтоксисилана образовывали связи Si–O–Al с шероховатой поверхностью, что значительно увеличивало гидрофобные группы C–C(H) поверхности. В другой работе [85] для текстурирования поверхностей алюминиевых сплавов используется метод высокопроизводительного наноструктурирования поверхности на основе наносекундного лазера. Текстурированные поверхности погружаются в этанольные растворы хлорсиланового реагента  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$  в разных концентрациях и в разное время для

достижения супергидрофобности. Роль, которую играют два параметра химической обработки: концентрация и время обработки, исследуется и количественно оценивается. Угол контакта с водой, инфракрасная спектроскопия на основе отражения и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия используются для характеристики функционализированной поверхности. Результаты работы [85] показывают, что как концентрация раствора, так и время обработки погружением играют значительную роль в присоединении функциональных групп (-CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>3</sub>) к поверхности. Концентрации CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> всего 0,1% при шестичасовой химической иммерсионной обработке или короткое время обработки до трех часов 0,5% раствором реагента достаточны для достижения супергидрофобности.

*Электроосаждение* позволяет создавать супергидрофобные поверхности с превосходной коррозионной стойкостью. Zhao и его сотрудник создали мезопористую пленку диоксида кремния, наполненную бензотриазолом (БТА), посредством одностадийного процесса электроосаждения на подложке из алюминиевого сплава AA2024 [129]. Впоследствии авторы улучшали супергидрофобные свойства пленки за счет модификации поверхности с использованием додецилтриметоксисилана (ДТМС). Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) выполняет двойную функцию: действует как шаблон для формирования мезопористой структуры кремнеземной пленки и как носитель для инкапсуляции БТА внутри мезопор. Одностадийный метод электроосаждения устраняет необходимость использования органических растворителей и других сложных процедур, таких как удаление шаблонных агентов и последующая загрузка ингибиторов. Высвобождение ингибитора зависит от pH, что придает супергидрофобной пленке интеллектуальные и активные защитные возможности. В работе [84] ряд поверхностей из супергидрофобного сплава Ni/Co с иерархической микро/наношероховатой структурой были подготовлены на латунных подложках простым одностадийным методом электроосаждения. Результаты подтвердили, что Ni/Co при синергии мультиоптимальных параметров демонстрирует более упорядоченную структуру эхинацеи, демонстрируя превосходную

супергидрофобность (угол смачивания =  $167,9^\circ$ , угол скольжения =  $3,2^\circ$ ), а массивные загрязняющие вещества, распространяющиеся на его поверхности, могут быть легко удалены скатывающимися каплями воды в течение 40 с.

*Супергидрофобность после нанесения полимерного или композитного слоя на металлическую подложку – методы «снизу-вверх»*

Второй подход к продлению срока службы металлических конструкций заключается в нанесении органических покрытий во избежание коррозии и других явлений деградации. Они относятся к технологии «снизу-вверх», которая включает такие популярные методы, как нанесение плазменных полимеризованных покрытий [125, 127], напыление [122], золь-гель [67, 130], послойная сборка и другие [34].

*Плазменная полимеризация* является одним из способов модификации поверхности металлов; среди его преимуществ - высокая универсальность и управляемость, а также его экологически чистый характер, поскольку это «сухой» метод, основанный только на взаимодействии (газообразной) плазмы с (твердой) поверхностью [87, 125, 127]. Для ряда технологических процессов необходима предварительная обработка слоистых поверхностей с помощью химического или плазменного травления. Наиболее часто применяемыми прекурсорами для нанесения плазменно-полимеризуемых покрытий на металлы являются кремнийорганические молекулы, которые приводят к плазменным полимерам с силоксановой основной цепью  $-Si-O-Si-$  и к гидрофобным боковым группам  $-CH_3$  [127]. В работе [87] покрытие было сформировано с использованием плазмы диэлектрического барьерного разряда для преобразования жидкого низкомолекулярного предшественника (1,2,4-трихлорбензола) в твердую пленку посредством плазменной полимеризации на поверхности стали. Плазменная обработка проводилась в атмосфере азота с различными уровнями мощности и продолжительностью. Образцы анализировались методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов, оптической профилометрии, измерения угла

смачивания и потенциодинамические поляризационные тесты. Смачиваемость пленок варьировалась в зависимости от параметров плазмы, а также за счет включения нанопластинок графена в прекурсор. Воздействие высоких доз плазмы предшественника, содержащего нано-тромбоциты, привело к созданию супергидрофобных пленок с углами контакта с водой более  $150^\circ$ . В работе [125] представлена инновационная технология, использующая лазерную обработку в жидкой среде для создания высокогидрофобной алюминиевой поверхности, покрытой металлоорганическим материалом, демонстрирующей исключительную устойчивость к коррозии. Исследование показало, что созданная лазером пористая структура, состоящая из частиц овоидной формы, наряду с включением функциональных групп с низкой свободной энергией ( $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CF}_2$  и  $-\text{CF}_3$ ), способствует появлению супергидрофобных свойств. Такое повышение коррозионной стойкости было объяснено эффектом давления Лапласа и образованием воздушной подушки внутри пористой сети.

Метод синтеза супергидрофобных материалов на основе *золь-гель* широко применяется в различных областях. В работе [67] Шиловой и ее коллег был разработан подход к созданию наноструктурированных покрытий, предназначенных для защиты металлических конструкций от обледенения и коррозии с использованием метода *золь-гель*. Супергидрофобные покрытия содержат фторсодержащие диалкоксисиланы и гидрофобизированный наполнитель. Золи были синтезированы на основе метилтриэтоксисилана, которые затем использовались для создания пленкообразующих композиций путем их смешивания с фторсодержащими гидрофобизаторами и порошком Аэросила. Измерение углов смачивания и скольжения капли воды показало высокий краевой угол смачивания (более  $150^\circ$ ) и угол скольжения менее  $10^\circ$ , что свидетельствует о супергидрофобности покрытий и говорит о их потенциальных антиобледенительных свойствах. В другой работе зарубежными коллегами покрытия были приготовлены *золь-гель-методом* с использованием перфтордецилтрихлорсилана, частиц нано  $\text{ZnO}$  и

полидиметилсилоксана (ПДМС) [69]. Покрытия оценивались на предмет их водоотталкивающих свойств, морфологии поверхности и шероховатости, а также электрохимической коррозии и коррозии солевого тумана. Результаты данной работы показали, что антикоррозионные характеристики существенно зависят от соотношения частиц нано ZnO и ПДМС, а оптимальный эффект наблюдался для супергидрофобного покрытия, изготовленного с использованием соотношения 1:1. Такие покрытия можно использовать в качестве морских покрытий, которые могут задержать или даже устранить коррозию корпуса судов.

В работе [130] авторы изучили важные факторы в ходе золь-гель процесса с целью оптимизации антикоррозионных характеристик гибридных покрытий. Сообщалось, что электроосаждение приводит к получению толстых, однородных и бездефектных гибридных покрытий по сравнению с методами нанесения покрытия погружением или центрифугированием. Более того, они обнаружили, что зеленые ионы церия и неионизируемые органические ингибиторы могут работать лучше в гибридных покрытиях по сравнению с другими ингибиторами коррозии. Они также изучили подход к инкапсулированию ингибиторов внутри пленок для продления антикоррозионных свойств. По мнению авторов, идеальной моделью гибридного покрытия для эффективной защиты металлов от коррозии является сочетание супергидрофобного гибридного покрытия и основного гибридного покрытия, легированного ингибиторами коррозии.

*Напыление* - это еще один метод, который можно использовать для нанесения покрытия с низкой поверхностной энергией на предварительно сформированный рельеф. В работе [122] был представлен метод изготовления супергидрофобной поверхности на подложке из алюминиевого сплава. Травление алюминиевых поверхностей осуществлялось дислокационным травлением в течение разной продолжительности и создавало неравномерные узоры микронного размера. Продолжительность 50 с была определена как оптимальная продолжительность этого



этапа с последующим напылением покрытия из политетрафторэтилена (ПТФЭ). После распыления ПТФЭ поверхность имела угол смачивания водой  $165 \pm 2^\circ$ .

*Послойная сборка* также часто используется как простое решение для создания супергидрофобных слоев на металлических поверхностях. В работе [113] авторы предложили послойное спин-собранное композитное покрытие из полианилин-кремнезема и функционализированных тетраметилсиланом наночастиц кремнезема (PSC/TMS-SiO<sub>2</sub>) с комбинированным эффектом супергидрофобности и повышенной антикоррозионной способностью. Содержание TMS-SiO<sub>2</sub> было оптимизировано для получения супергидрофобного покрытия со значительно более высоким углом контакта с водой ( $\theta$ )  $153^\circ \pm 2^\circ$  и малым углом скольжения  $6^\circ \pm 2^\circ$ . Помимо свойств самоочистки, электроактивное покрытие PSC/TMS-SiO<sub>2</sub> также демонстрирует значительно повышенную коррозионную стойкость к агрессивным средам. Коррозионная стойкость покрытия оставалась стабильной даже после 240 часов выдержки, это повышение объясняется супергидрофобностью и анодным сдвигом коррозионного потенциала. Guo и сотрудники [82] представили простую и эффективную стратегию создания прочных супергидрофобных покрытий путем простого нанесения распылением композитной суспензии наночастиц SiO<sub>2</sub>, полидиметилсилоксана (ПДМС) и эпоксидной смолы (EP) на подложки, предварительно обработанные базовым EP-покрытием. Полученное покрытие демонстрировало превосходную супергидрофобность с углом контакта с водой  $163^\circ$  и углом скольжения  $3,5^\circ$ , что позволяло выдерживать УФ-облучение в течение 180 часов, погружение в кислотные или основные растворы в течение 168 часов и воздействие на открытом воздухе в течение более 30 дней. Примечательно, что поверхность покрытия сохраняла супергидрофобность после последовательного воздействия водопроводной воды в течение 1 часа, воздействия песчинок массой 360 г и шлифовки наждачной бумагой сеткой 120 под нагрузкой 500 г на расстоянии 5 м. Выдающаяся механическая стабильность в основном объясняется сшивкой EP и эластичной природой ПДМС, которые обеспечивали прочное сцепление внутри всего

покрытия и с подложкой. Кроме того, покрытие продемонстрировало способность к самовосстановлению при травлении плазмой  $O_2$ .

Современные технологии синтеза супергидрофобных металлических материалов имеют свои недостатки, включая [27, 107]: 1) ограниченная стойкость: некоторые супергидрофобные покрытия могут быть менее стойкими к механическим повреждениям, таким как истирание или царапины, что может снизить их эффективность на протяжении времени. 2) сложность производства: процесс синтеза супергидрофобных металлических материалов может быть сложным, требующим специальных условий и технологий, что повышает затраты на производство. 3) ограниченный спектр применения: некоторые супергидрофобные материалы могут иметь ограничения в применении в различных условиях, таких как высокие температуры или химическая агрессивность среды. 4) влияние на экологию: некоторые используемые в процессе синтеза материалы или химические реагенты могут иметь негативное влияние на окружающую среду, что требует строгого контроля за производственными процессами. 5) зависимость от условий эксплуатации: эффективность супергидрофобных материалов может зависеть от специфических условий эксплуатации, что ограничивает их универсальность. Технологические разработки устранят текущие ограничения, и в ближайшем будущем в практических целях будет применяться больше искусственных супергидрофобных металлических материалов [45, 107, 118].

Следует обратить внимание на факты и выводы многих авторов о том, что увеличение гидрофобных свойств поверхности, как правило усиливает коррозионную стойкость металла. Второе наблюдение состоит в том, что мало работ по супергидрофобности на дисперсных материалах (металлах). При этом классические работы по созданию супергидрофобных материалов (сорбентов) были выполнены именно на дисперсных кремнийорганических ксерогелях (Слинякова, Неймарк и др.) [41]. Фундаментальные основы получения супергидрофобных поверхностных

соединений были развиты для хемосорбции ПАВ на дисперсном аэросиле (Бойнович и др.) [9, 10].

## 1.6 Выводы по главе 1

В первой главе представлен обзор литературы по наиболее распространенным методам получения поверхностно-модифицированных металлов, в том числе методов золь-гель, электроосаждения, PVD, CVD и др. Приведены основные понятия и определения технологий синтеза. Сделан анализ преимуществ и недостатков методов. Анализ развития технологии молекулярного наслаивания и химической сборки твердых веществ в последние годы выявил два перспективных метода получения модифицированных металлов с лучшими поверхностными свойствами: метод наслаивания разноразмерных молекул четвертичных соединений аммония (ЧСА) и твердотельный гидридный синтез (ТГС) металлов, разработанные в Центре нанотехнологий Горного университета. На основе исследования нерешенных проблем метода ТГС в данной диссертации изложены вопросы, которые необходимо изучить, и пути их решения. Перечислены и проанализированы современные тенденции и технологии синтеза высоко- и супергидрофобных металлических материалов. Анализ показывает, что подавляющее большинство описанных методик синтеза и контроля супергидрофобности относятся к компактным материалам, а не к чрезвычайно востребованным на практике дисперсным веществам (сорбентам, катализаторам, присадкам). Далек не все из этих методик корректны для дисперсных объектов. Поэтому исследование возможностей неорганического синтеза порошков поверхностно-модифицированных металлов по технологии ТГС и перспективно, и целесообразно. То же можно сказать по получению планарных металлов на кремнеземных сорбентах. И в том, и в другом случае при использовании дисперсных веществ на всех этапах синтеза и, благодаря наноструктурированию поверхностного слоя образцов в ходе ТГС, возникает необходимая для достижения супергидрофобных свойств шероховатость поверхности на микро- и наноуровне, а также хорошая адгезия металлического остова к наносимым модификаторам.

## ГЛАВА 2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Исходные материалы и методики подготовки образцов

#### 2.1.1 Исходные материалы и реактивы

В данной работе для получения поверхностно-модифицированных металлов и формирования необходимых поверхностных соединений методом твердотельного гидридного синтеза и методом наслаивания разноразмерных молекул металлов были использованы основные следующие реактивы:

В качестве металлов и их соединений применяли:

- Металлические порошки: медный порошок ПМС-1 (Cu), имеющий удельную поверхность около  $0,16 \pm 0,02$  м<sup>2</sup>/г; алюминиевую пудру (Al), имеющую удельную поверхность  $2,6 \pm 0,1$  м<sup>2</sup>/г.

- Порошки оксидов двухвалентных металлов Ni (ч.), Cu (ч.д.а), Fe(ч.) или дихлориды металлов, квалификации «х.ч.». Размер частиц исходных порошков не превышал 0,5-0,8 мм. Перед проведением испытаний указанные порошки хранились в герметичных заводских упаковках. После вскрытия упаковок порошки были помещены в эксикаторы, содержащие силикагель.

- Газы восстановители: CH<sub>4</sub> из баллона, NH<sub>3</sub> или H<sub>2</sub> (в баллонах); в качестве газов носителей применяли Ar, N<sub>2</sub>, очищенные от следов влаги и кислорода;

В качестве восстановителей-модификаторов для обработки исходных сырья использовали пары следующих жидкостей [21, 39, 68]:

- Метилдихлорсилан (МДХС) представляет собой кремнийорганическое соединение формулы CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub> с тетраэдрическим строением молекулы. При комнатной температуре это прозрачная от бесцветного до светло-желтого цвета жидкость с показателем преломления  $n = 1,400$ ;

- Гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость на основе метил- или этилгидридсилоксана, бесцветная или слабо-желтая жидкость без механических примесей. Жидкие вещества хранились в упаковке изготовителя в закрытых складских помещениях при температуре не выше 30°C.

- Триамон – метил-трис-(оксиэтил) аммоний метилсульфат  $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}_4^-]$ , содержащий C1, C2 радикалы у атома азота. Внешний вид при 20-25°C: Прозрачная вязкая жидкость бесцветная или светло-желтая; хорошо растворяется в воде;

- Алкамон ОС-2  $[\text{C}_{n+2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  – (ГОСТ 10106-75) представляет собой четвертичное аммониевое соединение, имеющее 17 атомов углерода в алкильном радикале у атома азота. По внешнему виду препарат представляет собой густую вязкую массу от желтого-коричневого цвета, хорошо растворяется в воде только при 70-80°C;

В качестве исходных кремнеземных подложек были применены силикагель (СГ) марки ШСК и гидридполисилоксан (ГПС) с поверхностными Si-H связями, а также пористое стекло (ПС) с поверхностью около 80 м<sup>2</sup>/г в сравнительных исследованиях. Удельная поверхность силикагеля составляла 220 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор 0,96 см<sup>3</sup>/г, средний радиус пор – 4 нм. Для ГПС: S<sub>уд.</sub> около 500 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,8 см<sup>3</sup>/г, средний размер пор 4 нм.

### 2.1.2 Методики получения поверхностно-модифицированных металлов

*Технологическая схема установки для метода твердотельного гидридного синтеза (ТГС) поверхностных соединений металлов*

В общем случае схема проточной установки для ТГС состоит из (см. рисунок 2.1):

I – системы очистки и осушки газов;

II – реактора;

III – системы подачи паров восстановителя-модификатора в реактор;

IV – системы отвода отходящих газов.

Реакции твердотельного гидридного синтеза проводят на проточном реакторе. Проведение синтеза в потоке имеет несколько преимуществ: позволяет подавать непрерывно реагенты, удалять их избыток и газообразные продукты, что необходимо

для воспроизводимого синтеза твердых веществ вдали от равновесия [1, 2, 43]. Установка легко разбирается и очищается.

Реактор (II) изготовлен из кварцевой трубки, обогреваемой резистивными способами. Внутри имеется сетка, предназначенная для размещения на ней исходных порошков. Реактор обладает нихромовой обмоткой, к которой подается стабилизированное напряжение с целью нагревания установки. В зоне реакции поддерживается стабильная температура с погрешностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Измерение температуры осуществляется термопарами ХА, помещенными во впаянные термопарные карманы над и под сеткой.

Газы-носитель Ar очищается в системе очистки и осушки газов (I). Газ Ar из исходного баллона последовательно пропускается через патроны, содержащие перхлорат магния  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , цеолит, нагреваемую активированную медь на силикагеле и пентаоксид фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Затем, на конечном этапе очистки от следов воды, аргон проходит через низкотемпературную цеолитовую ловушку ( $-160^\circ\text{C}$ ), которая размещается в бане, которая содержит н-пентанол, замороженный добавлением жидкого азота [49, 51].

Жидкие восстановители-модификаторы (метилдихлорсилан МДХС, гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость на основе метил- или этилгидридсилоксана) содержатся в контейнере (III). С помощью газа-носителя Ar пары модификаторов переносятся по силиконовому шлангу в реактор. Расход смеси газа-носителя паров модификаторов не превышает 0,25 л/мин, который регулируется ротаметром РС-3А [21, 68].

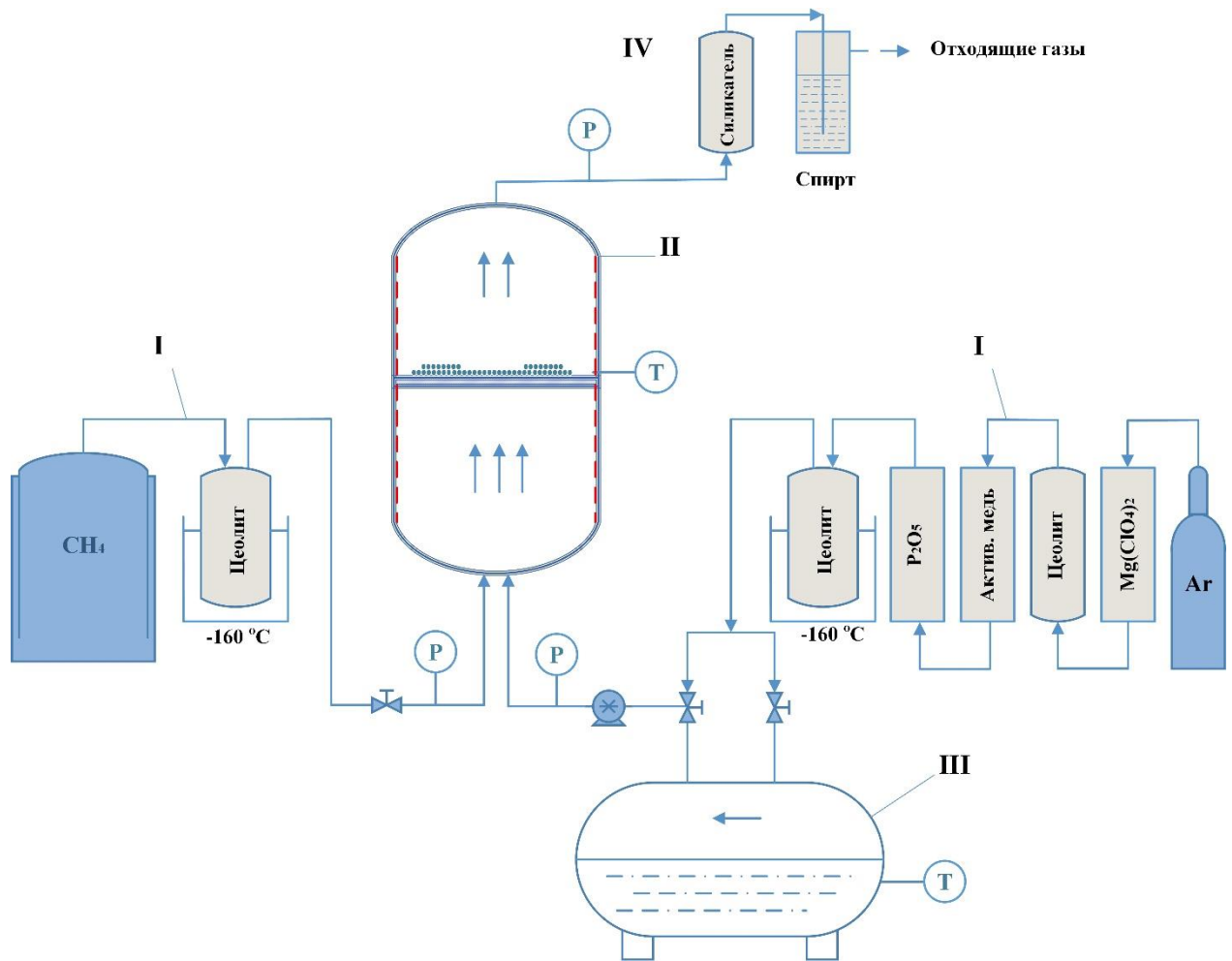


Рисунок 2.1 – Схема установки для процесса ТГС [21, 68]

Исходные порошки соединений металлов с размером частиц не более 0,5-0,8 мм, помещаются на сетку в реакторе. Проводится сушка порошков до достижения постоянной массы при температуре  $320\text{-}340\text{ }^\circ\text{C}$  в токе аргона. Затем пары модификатора МДХС (ГКЖ) вводят в реактор. На первой стадии, реакция восстановления твердых соединений до металла происходит одновременно с хемосорбцией избытка модификатора на поверхности металла [49, 114]. В зависимости от температуры реакции восстановления, продолжительность стадии I составляет 1-1,5 ч. В стадии II процесса ТГС необходимо довосстановить металлические образцы в токе метана при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  для разрушения непрочных связей Fe-Cl в случае Fe образца [116], Si-H и Si-Cl на поверхности. Эта заключительная стадия приводит к формированию поверхностных функциональных групп Si-O и Si-

C, Si-CH<sub>3</sub> и образованию тончайшей Si-C-содержащей нанопленки на металле толщиной не более 4-5 нм (данные РФЭС и ПЭМ) [21, 51, 56]. Образование металла подтверждается комплексом методов: рентгенографически, РФЭ-спектроскопии, при восстановлении никеля – ферромагнетизмом образцов, в том числе по изменению магнитного потока *in situ* с помощью микровеберметра Ф5050 в процессе восстановления в реактор [20, 68, 124].

*Условия и реактор метода наслаивания разноразмерных молекул (НРМ) на металлах*

Для модификации металлических порошков (Al, Cu, Ni) по методу НРМ используются специальные реакторы. Реактор представляет собой стеклянный сосуд с крышкой (см. рисунок 2.2), который имеет высоту около 20 см и диаметр 9 см. На дно одинаковых сосудов наливают определенное количество жидкости модификаторов (А, Т, А+Т в соотношении 1:1 и ГКЖ) слоем толщиной до 1 см [39, 52, 116]. При комнатной температуре давление паров перечисленных модификаторов, по данным газохроматографического анализа, составляет 0,8-1,0 мПа [60, 68]. Выдержка образцов над парами модификатора не менее суток дает возможность при навеске исходного металлического порошка в 0,2-0,3 г измерять адсорбцию в миллиграммах гравиметрически (при точности весов  $\pm 0,1$  мг) и фиксировать хемосорбированный азот или кремний методом РФЭ-спектроскопии [21, 114, 116].

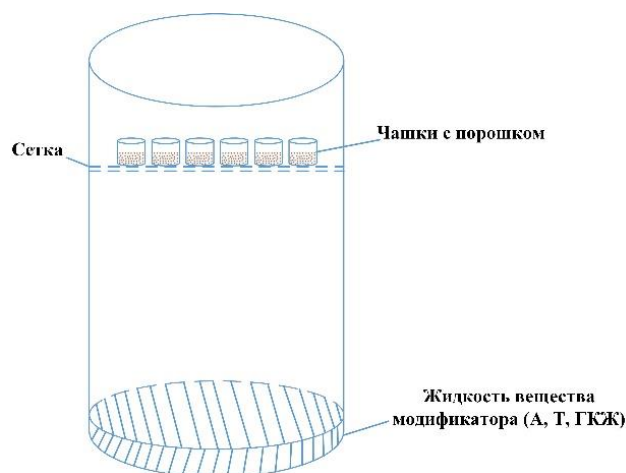


Рисунок 2.2 – Реактор для метода НРМ [32, 39]



## 2.2 Методы исследований

### *Рентгенофлюоресцентный анализ*

Метод рентгенофлюоресцентного анализа (РФЛА) это аналитический метод, который используется для определения концентрации различных элементов в образце. Он основан на способности атомов вещества испускать характеристическое рентгеновское излучение при облучении рентгеновскими лучами. В методе РФЛА образец облучается интенсивным потоком рентгеновского излучения, и при этом атомы вещества поглощают энергию излучения и испускают рентгеновское флуоресцентное излучение. Измерение интенсивности этого флуоресцентного излучения позволяет определить содержание различных элементов в образце. Метод РФЛА широко применяется в различных областях, включая химическую технологию, геологию, материаловедение, археологию, научные исследования и промышленность [4, 5, 24].

Прибор РФЛА обычно состоит из источника рентгеновского излучения (обычно рентгеновской трубки), держателя образца и детектора рентгеновского излучения. Рентгеновская трубка генерирует высокоэнергетические рентгеновские лучи, которые облучают образец, что приводит к излучению характеристических рентгеновских лучей. Детектор рентгеновского излучения измеряет характеристические рентгеновские лучи, испускаемые образцом, и предоставляет данные об их энергии и интенсивности. Определение содержаний металла, хлора и кремния в образцах методом РФЛА проведено на установке «Bruker S4 Explorer» без фильтра в вакууме при напряжении 10 кВ и времени 100 с.

### *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия*

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия РФЭС (XPS – англ. X-ray photoelectron spectroscopy), также известная как метод электронной спектроскопии рентгеновских фотоэлектронов, это физический метод, используемый для изучения поверхностного состава материалов.

РФЭ- спектроскопия основана на феномене фотоэффекта, при котором фотоны рентгеновского излучения воздействуют на поверхность материала и вырывают электроны из его атомов или молекул. Вырванные электроны - фотоэлектроны - имеют энергию, которая зависит от химического состава и электронной структуры материала. В методе РФЭС образец подвергается облучению монохроматическим рентгеновским излучением, и энергия и количество вырванных фотоэлектронов измеряется. Анализ энергии фотоэлектронов позволяет определить элементный состав поверхности материала, а также информацию о химическом состоянии и электронной структуре атомов и молекул [14].

Оборудование РФЭС состоит из источника рентгеновского излучения (обычно источника  $Al_{K\alpha}$ - или  $Cu_{K\alpha}$ -), столика для образца, анализатора энергии электронов и детектора. Источник рентгеновского излучения облучает образец, что приводит к эмиссии фотоэлектронов. Эмитированные электроны затем анализируются с помощью анализатора энергии электронов, который измеряет их кинетическую энергию. В данной работе, метод РФЭС использован для определения энергии связи электронов характеристического уровня  $Si2p$ ,  $Cl2p$ ,  $Ni2p_{3/2}$ ,  $Cu2p_{3/2}$  или  $Fe2p_{3/2}$  и соотношения атомов различных химических элементов в поверхностном слое. РФЭ-спектр металлических продуктов снимали на приборе «Escalab 220iXL» (университет Лейпцига, Германия). Управление режимом регистрации спектров, их оцифровку и первичную обработку проводили с применением программы Unifit 2002. Для представления спектров использовали лицензированную программу Origin 6.0 [61]. Для калибровки спектрометра в качестве реперных значений применяли энергию связи электронов  $C1s$  (285,0 эВ) или  $O1s$  (533,6 эВ). Модифицированные образцы вносили в камеру спектрометра системы ввода проб, где проводили откачку до давления в камере не менее  $10^{-6}$  мм рт. ст. Из камеры с помощью манипулятора образцы переносили в высоковакуумную камеру (около  $10^{-8}$  мм рт. ст.) анализатора Витрос сканирования образцов измеряли энергию характеристического уровня ( $Si2p$ ,  $C1s$  и др.) с точностью  $\pm 0,1$  эВ [61, 114].

*Метод Брунауэра-Эммета-Теллера: определение удельной поверхности образцов*

Метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) – это физический метод, используемый для измерения удельной поверхности образцов и распределения пор по размерам твердых материалов. Данный метод был разработан учеными Брунауэром, Эмметом и Теллером в 1938 году. Удельная поверхность образца БЭТ определяется физической сорбцией инертного газа, обычно азота, аргона или криптона, на поверхности образца. Определение площади поверхности следует проводить при постоянной температуре (изотермической). Соответствующая температура зависит от используемого инертного газа (например,  $-196^{\circ}\text{C}$  для жидкого азота). Свойства образца определяют подходящий инертный газ для анализа. Маленькие молекулы газа притягиваются к поверхности твердого образца и открывают пористую структуру, образуя монослой адсорбированного газа. После создания газообразного монослоя молекул образец помещают в безазотную атмосферу и нагревают. Это позволяет высвободить адсорбированные молекулы газообразного азота с поверхности образца. Затем можно количественно оценить высвободившиеся молекулы газа и рассчитать площадь поверхности и пористость [15, 121].

Формула, на которой основан метод Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ), имеет вид (2.1) [121]:

$$\frac{p/p_0}{a[(1-p/p_0)]} = \frac{C-1}{a_m C} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{a_m C}, \quad (2.1)$$

Где  $p/p_0$  – отношение давления в системе к давлению конденсации,  $a$  – величина адсорбции,  $a_m$  – объем монослоя на поверхности адсорбента,  $C$  – отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Определение методом БЭТ удельной поверхности образцов проведено на кафедре химической нанотехнологии материалов и изделий электронной техники СПбГТИ (ТУ).

### *Определение степени восстановления до металла в ходе синтеза*

Измерение глубины и степени восстановления ( $\alpha$ ) до металла производилось с помощью микровеберметра Ф5050, в ряде случаев (восстановление  $\text{NiCl}_2$ ) химическим анализом, при постоянном мониторинге структуры образца методами рентгенофазового анализа и РФЭ-спектроскопии [49, 114, 116]. Микровеберметр - это устройство, используемое для измерения магнитного потока через поверхность или площадь области. Он основан на принципе электромагнитной индукции, согласно которому изменение магнитного поля вокруг проводника вызывает электродвижущую силу в этом проводнике.

Микровеберметры обычно состоят из катушки с проводником, перемещающегося внутри магнитного поля, или намотанного на ферромагнитный сердечник. При изменении магнитного поля, проходящего через катушку, возникает электродвижущая сила, которая может быть измерена с помощью подключенного вольтметра или другого устройства. Степень восстановления до металла определяли по калибровочному графику зависимости степени восстановления от величины магнитного потока в мкВб [49, 68]. Реактор с восстанавливаемым Ni-образцом помещался непосредственно в катушку индуктивности прибора Ф5050 [114, 116].

### *Метод сканирующей электронной микроскопии и ЭДС-спектроскопия*

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) является одним из наиболее мощных методов анализа поверхности материалов. Он использует пучок электронов для создания высокоразрешающих изображений поверхности образца. В процессе работы СЭМ, электронный пучок сканирует поверхность образца и фиксирует отраженные, отосланные или отраженные электроны. Эти электроны детектируются и используются для создания детального изображения поверхности образца. Метод СЭМ позволяет получить изображение с очень высоким разрешением, что позволяет обнаруживать даже мельчайшие детали образца. Кроме того, СЭМ может использоваться для анализа химического состава образца с помощью техники рентгеновской спектроскопии энергий распыленных электронов (ЭДС), которая

позволяет идентифицировать элементы, присутствующие на поверхности образца [19].

Прибор СЭМ состоит из источника электронов, электромагнитных линз, предметного столика, детекторов и системы отображения. Электронный луч генерируется источником электронов и фокусируется на поверхности образца с помощью линз. Детекторы собирают сигналы (вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, рентгеновские лучи), излучаемые образцом, для визуализации и анализа. В данном исследовании для определения морфологии образцов использовали сканирующие электронные микроскопии «Nanolab» в Университете Лейпцига (Германия) и Carl Zeiss MERLIN в центре коллективного пользования «Физика наноструктур», НИУ ИТМО. Определение количественного состава поверхности образцов проводилось с помощью аналитической приставки EDAX/TSL методом EDX спектроскопии (Electronic Dispersive X-ray Spectroscopy) в двух режимах (6 и 20 кВ).

#### *Рентгенофазовый анализ*

Метод рентгенофазового анализа, или рентгеноструктурный анализ, используется для изучения кристаллических структур материалов. Суть метода заключается в облучении образца рентгеновскими лучами и измерении углов, под которыми происходит дифракция лучей. Путем анализа полученных данных можно определить расположение атомов в кристаллической решетке материала [14]. Рентгенофазовый анализ позволяет определить точное положение атомов, молекул и ионов в кристаллической структуре, а также оценить расстояния между ними. Этот метод чрезвычайно важен в химии, физике и материаловедении, где требуется точное понимание кристаллической структуры материалов для описания их физических и химических свойств [12, 36]. Данным методом определяли кристаллические фазы веществ, образующиеся в процессе твердотельного синтеза (см. главу 3), а также процентное содержание металлической фазы в образцах, полученных на основе Ni, Cu и Fe. Дифрактограммы металлических продуктов снимали на приборе ДРФ 2.0

( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  - излучение) в лаборатории рентгенографии СПбГУ. Особенность использованной модификации дифрактометра состоит в том, в выдаваемой прибором рентгенограмме значения углов скольжения ( $2\theta$  в градусах) увеличиваются по оси абсцисс справа-налево [20], а не слева-направо, как в современных установках (Bruker и др.). Съёмка рентгенограмм металлических продуктов ТГС для образцов в главе 3 именно на приборе ДРФ 2.0 была сделана для того, чтобы провести корректное сравнение с рентгенограммами образцов, полученных в пионерских исследованиях Сыркова А.Г., Кукушкиной Ю.А., Озолинг Е.Е. и др., которые описаны в работах [49, 51, 114].

Рентгеноструктурный анализ металла, нанесенного на кремнеземные подложки (глава 4), проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии Брэгга-Брентано с  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  - излучением (длина волны 0,15418 нм) в фильтрованных характеристических лучах меди ( $\lambda=0,154178$  нм) в Ресурсном центре СПбГУ. Для расшифровки дифрактограмм использовали порошковую базу ICDD PDF-2 (Release 2019).

#### *Метод ИК-спектроскопии*

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия или колебательная спектроскопия) – это метод анализа, который используется для изучения молекулярных вибраций и вращений в химических соединениях. Он основан на измерении взаимодействия молекул с инфракрасным излучением, которое вызывает изменения их дипольного момента. Путем изучения поглощения определенных длин волн инфракрасного излучения, можно получить информацию о внутренней структуре и свойствах молекул [40].

ИК-спектрометр состоит из источника ИК-излучения, держателя образца, селектора длины волны (например, монохроматора или интерферометра) и детектора. ИК-излучение пропускают через образец, а прошедшее или отраженное излучение собирают и анализируют. ИК-спектры получены на установках Specord 75JD и

Specord M-80. Образцы диспергировали, прессовали с KBr ( $m_{\text{образца}} \approx 5-10$  мг;  $m_{\text{KBr}} \approx 790-795$  мг) или растирали с вазелиновым маслом в специальном боксе в среде аргона.

*Измерение влагопоглощения и гидрофобности дисперсных металлических образцов*

Определение влагопоглощения металлических продуктов проводили гравиметрически эксикаторным методом. Образец помещался на керамическую сетку в эксикатор над насыщенными парами воды. С помощью метода РФЭ-спектроскопии подтверждали факт адсорбции воды путем обнаружения пика кислорода O1s и увеличения интенсивности пика O1s с характерной энергией связи  $532,5 \pm 0,1$  эВ, которая приписывается к адсорбированной воде на поверхности металла. О жаростойкости образцов на воздухе судили гравиметрически за 100 ч и при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Обработку опытных данных осуществляли с помощью программных продуктов MathCad и Origin 6.0 [14, 61, 114].

Согласно данным работ [41, 49, 51] высокогидрофобными считали металлизированные адсорбенты (см. главу 4), у которых сорбция паров воды при относительном давлении паров адсорбата в интервале  $0 < p/p_s \leq 1$  находилась на уровне  $0,00-0,04$  ммоль/м<sup>2</sup>, а сорбция паров гексана в тех же условиях составляла  $0,5-2,0$  ммоль/м<sup>2</sup>.

О гидрофобности и супергидрофобности компактных образцов, как следует из анализа литературы в главе 1, можно судить, измеряя методом «сидячей» капли краевой углом смачивания водой плоской твердой поверхности соответствующих материалов и дополнительно определяя «угол соскальзывания» капли воды с пластинки образца [10, 106, 108]. Такие методики не подходят для характеристики гидрофобности дисперсных металлических продуктов, получаемых в данном исследовании. Можно, конечно, попытаться получить на какой-нибудь пластине поверхность, которая аналогична по составу поверхности изучаемого дисперсного материала, например, модифицированного в поверхностном слое металлического

продукта ТГС. Но это будет в лучшем случае весьма грубая модель поверхности дисперсного продукта, а измеренные углы, в том числе при смачивании водой, не могут корректно и адекватно отражать водоотталкивающие свойства (гидрофобность) исследуемого порошка. Это связано с тем, гидрофобные свойства, включая эффект супергидрофобности, по современным представлениям, тесно связаны с шероховатостью поверхности на микро- и наноуровня [9, 10, 21]. Дисперсный продукт (порошок) имеет свое уникальное сочетание микро- и наношероховатости [36, 61, 67]. Воспроизвести это сочетание морфологических характеристик, учитывая при этом влияние пористости и кривизны поверхности частиц реального порошка, проводя опыты на имитирующей плоской пластине, крайне сложно. В диссертации используется продуктивный, обоснованный и многократно апробированный в практике научных и промышленных исследований подход к количественной характеристике гидрофобности дисперсных веществ, примененный И.Б. Слиняковой, И.Е. Неймарком и сотр. в Институте физической химии АН УССР [41]. Ими были синтезированы супергидрофобные кремнийорганические сорбенты (полиметилсилоксан, полигидридсилоксан и др.), которые могут плавать месяцами на поверхности воды, не смачиваясь ею, и обладают сорбционными характеристиками, указанными в начале предыдущего абзаца о критериях гидрофобности (см. выше) дисперсных веществ.

#### *Квантово-химическое моделирование*

Квантово-химическое моделирование (англ. Quantum Chemical Modeling) – это метод, использующий принципы и уравнения квантовой механики для изучения химических систем, молекул и реакций. Он позволяет предсказывать и объяснять молекулярные свойства и динамику на молекулярном уровне. В квантово-химическом моделировании основными инструментами являются математические уравнения, которые описывают поведение электронов и ядер в молекулах. Эти уравнения решаются с использованием различных методов расчета, таких как метод Хартри-Фока (англ. Hartree-Fock), методы функционала плотности (англ. Density Functional



Theory, DFT), конфигурационная взаимодействующая функциональная теория и других [6, 66].

Квантово-химическое моделирование может быть использовано для определения энергий, структур, электронных свойств, спектров и термодинамических параметров молекул и реакций. Оно также позволяет изучать взаимодействия между молекулами, реакционные механизмы и кинетику химических реакций. Применение квантово-химического моделирования может быть разнообразным: от изучения фундаментальных принципов химической связи до дизайна новых материалов и лекарственных веществ. Оно также применяется в областях органической и неорганической химии, физике, биохимии, фармацевтике, нанотехнологиях и многих других областях науки [66].

В данной работе программное обеспечение HyperChem совместно с В.Р. Кабировым и др. используется для компьютерного моделирования и визуализации молекулярных структур и химических реакций [100, 101, 114]. HyperChem предоставляет пользователю набор инструментов для проведения квантово-химических расчетов, молекулярной механики, анализа свойств молекул и визуализации результатов. HyperChem имеет интуитивно понятный пользовательский интерфейс, который позволяет легко создавать и редактировать молекулярные структуры, задавать начальные условия для расчетов и проводить различные виды расчетов. Она поддерживает различные методы расчета, включая методы Хартри-Фока и DFT. Программа HyperChem также обеспечивает инструменты для анализа результатов расчетов, включая энергии, геометрию, электронные свойства и спектры молекул. Она предоставляет возможность визуализации молекулярных структур и результатов расчетов в 2D и 3D форматах, а также создания анимации химических реакций [6].

### 2.3 Выводы по главе 2

Для достижения цели и задач диссертации, включающих получение высокогидрофобных поверхностных соединений металлов и синтез селективных неорганических сорбентов:

1. Осуществлен выбор исходных твердых и газообразных реагентов, инертных сред, материалов и модификаторов.
2. Приведены методики и установки, реализующие метод ТГС и метод НРМ для получения целевых металлических продуктов.
3. Описаны использованные в работе методы исследований структурно-химических характеристик веществ: РФЭ-, EDX-спектроскопии, методы рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), электронной микроскопии и др.
4. Рассмотрены методологические основы определения (расчета) нуклеофильно-электрофильных свойств молекул активных веществ модификаторов поверхности металлов методом квантово-химического моделирования с применением программного продукта HyperChem.

## ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ТВЕРДОТЕЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИКАТОРОВ-ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

### 3.1 Особенности получения поверхностно-модифицированных металлов при восстановлении в различных кремнийгидридных средах

Восстановление благородных металлов из их соединений с помощью газов представляет собой сложный процесс. Выбор правильного газа-восстановителя имеет решающее значение. Разные газы могут вести к разным химическим реакциям и влиять на свойства металлических продуктов. Необходимо провести тщательное изучение свойств различных газов и выбрать подходящий газ для конкретного процесса. В этой главе нами были проанализированы восстановления оксидов или хлоридов металла ( $M = Ni, Cu, Fe$ ) в средах метилдихлорсилана (МДХС), метилгидридсилоксана (МГС), этилгидридсилоксана (ЭГС) и моносилана ( $SiH_4$ ).

Рассмотрены кинетические особенности реакции восстановления  $NiCl_2$  до металла в среде различных кремнийгидридных реагентов (рисунок 3.1), протекающие в аналогичных условиях (при аналогичных температуре, расходе газового потока, а также дисперсности исходного твердого  $NiCl_2$ ). При восстановлении кремнийгидридными реагентами, когда электроны переходят от них к металлу, интенсивность последнего процесса могут отражать нуклеофильные свойства восстановителя. Нуклеофильные свойства оценивали по энергиям нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) с помощью компьютерной программы HyperChem. Если значение энергии НВМО положительно, мы имеем дело с нуклеофилом, если значение этой энергии отрицательно, молекула является электрофилом [66, 124]. Нуклеофил – это любой атом или группа атомов, которые являются донором электронов. Реальные восстановительные свойства определяли экспериментально по степени восстановления ( $\alpha$ ). Степень восстановления до металла контролировали

химическим анализом и по изменению магнитного потока  $\Phi$  в реакторе *in situ* с помощью микроверметра Ф5050.

Из данных в таблице 3.1 следует, что энергия НВМО возрастает по мере повышения степени восстановления до металла последовательно от метилдихлорсилана к моносилану. Это означает, что по энергии НВМО можно предварительно, до опыта, оценивать химическую активность восстановителя со связью Si-H в структуре молекулы на начальном этапе взаимодействия с  $\text{NiCl}_2$  (тв.).

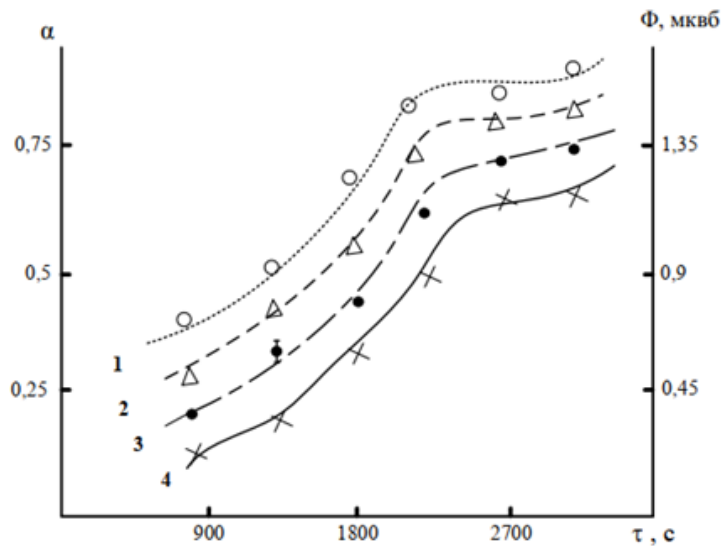


Рисунок 3.1 – Зависимость степени восстановления до металла ( $\alpha$ ) и магнитного потока  $\Phi$  от времени взаимодействия ( $340 \pm 5^\circ\text{C}$ )  $\text{NiCl}_2$  с 1 – моносиланом, 2 – парами ЭГС, 3 – парами МГС, 4 – метилдихлорсилана ( $V_{\text{газа}} = 0,5$  л/мин)

Таблица 3.1 – Сопоставление восстановительных и нуклеофильных свойств газообразных кремнийгидридных реагентов, используемых в условиях ТГС

Вид реагента	$\text{SiH}_4$	ЭГС	МГС	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$
Степень восстановления никеля при $\tau = 30$ мин	0,65	0,51	0,39	0,26
Энергия НВМО, эВ	2,79	2,37	2,29	0,65

Температурный интервал, использованный для расчета энергии активации, различался для гидридов С, N и Si. Согласно условиям ТГС, соответствующий

интервал температур составлял 500 – 600 °С для  $\text{CH}_4$ , 440 – 460 °С для  $\text{NH}_3$  и 320 – 340°С для кремнийгидридных восстановителей. Выше 600 °С возрастает вероятность науглероживания никеля в  $\text{CH}_4$ ; выше 350°С возможно силицирование металла в  $\text{SiH}_4$ ; а ниже 440°С образуются нитриды никеля в  $\text{NH}_3$  (выше 460°С возможен катализ разложения аммиака на  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ ) [30, 49, 68]. Процесс полного восстановления  $\text{NiCl}_2$  до металла ( $\alpha=0,99\pm 0,01$ ) при температуре 340°С занимает в среднем 5-6 часов. В области термостабильности связи Si-H в молекуле метилдихлорсилана (а это условие ТГС), что отвечает диапазону температур 320-340°С, рассчитанная кажущаяся энергия активации процесса восстановления составляет  $240\pm 10$  кДж/моль (рисунок 3.2). Расчет проводили по кинетическим данным (значениям  $\alpha$ ) из трех различных работ [30, 51, 56]. В расчете использовали величины  $\alpha$  при 320, 330 и 340°С.

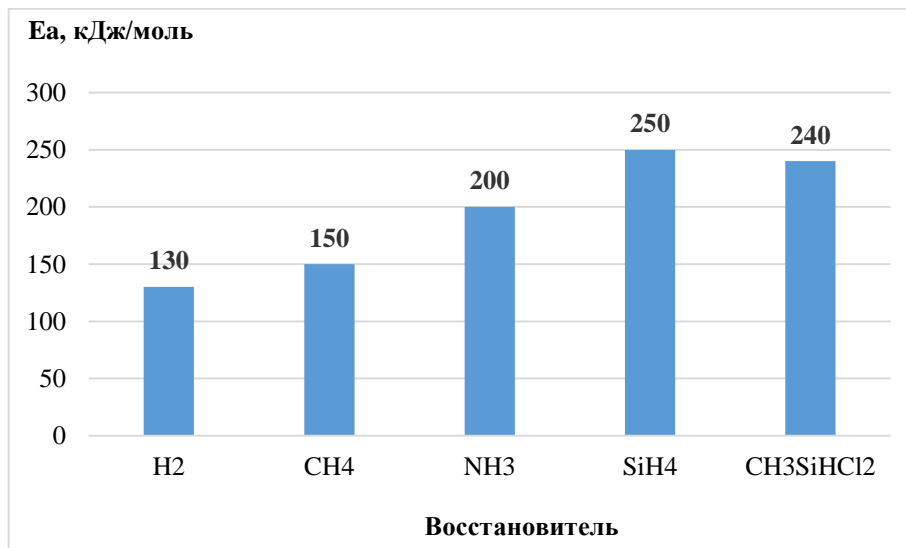


Рисунок 3.2 – Значение кажущейся энергии активации  $E_a$  для различных восстановителей в условиях ТГС [20, 68]

Водород ( $\text{H}_2$ ) обладает достаточно сильными восстановительными свойствами благодаря малому размеру молекул и высокой поляризуемости атома водорода ( $E_a = 130$  кДж/моль, энергия НВМО = 4,78 эВ [124]). Но при избытке молекул водорода, что необходимо для эффективного восстановления,  $\text{H}_2$  легко проникает в решетку металла, а это приводит к газовой коррозии металла [61, 63]. Для молекул большего размера ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ , и  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ), подобные процессы нехарактерны [7, 28, 51].

При проведении восстановления оксидного сырья в кремнийгидридных средах по данным рентгенофазового анализа установлено, что  $\text{SiH}_4$  как восстановитель проигрывает метилдихлорсилану  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  (рисунок 3.3). Причина в том, что образование трудно летучих побочных продуктов на поверхности твердой фазы, в том числе оксигирида кремния и оксида кремния [51], замедляет восстановление оксида металла моносиланом  $\text{SiH}_4$ . Факт неполной восстановления до металла следует из соответствующих рентгеновских дифрактограмм на кривых 2 и 4, изображенных на рисунке 3.3, где после длительного восстановления (5 ч) присутствуют пики от оксидной фазы. Моносилан не может полностью восстановить исходные оксиды никеля и меди. Однако в тех же восстановительных условиях, в присутствии  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ , восстановление происходит практически полностью. На кривых 1 и 3 пики от оксидной фазы металла не обнаруживаются, но наличествует полный набор характеристических пиков от металлической фазы. Полнота восстановления до металла  $\text{NiO}$  независимо подтверждается данными на рисунке 3.4.

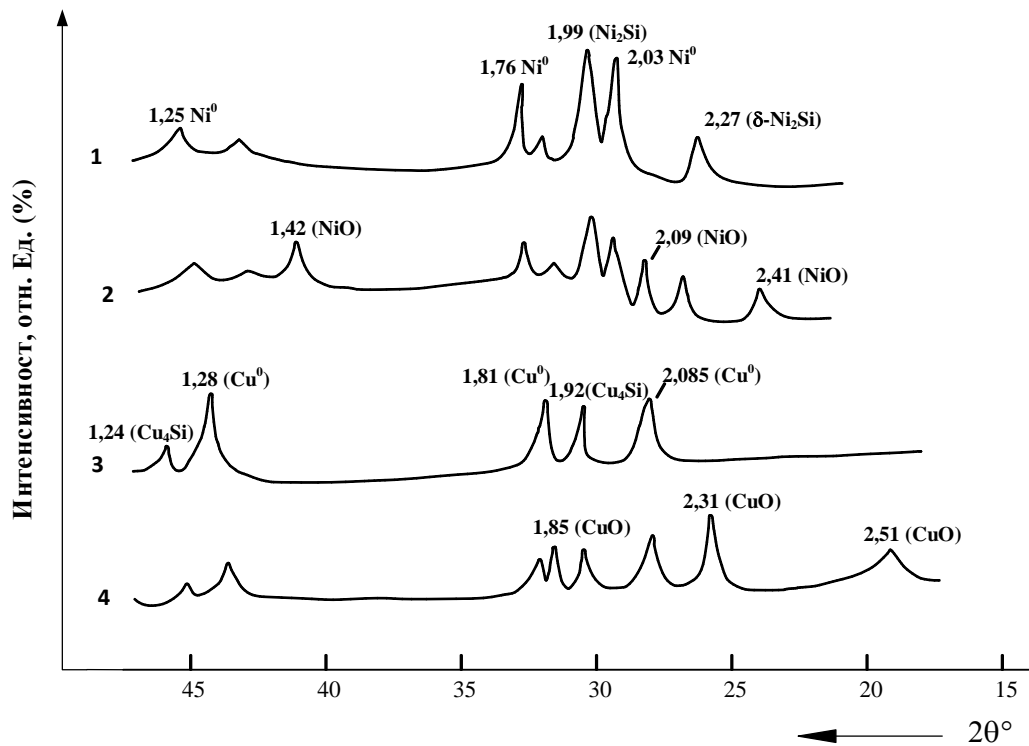


Рисунок 3.3 – Рентгеновские дифрактограммы твердых продуктов восстановления  
из: 1 – NiO в  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ , 2 – NiO в  $\text{SiH}_4$ , 3 – CuO в  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ , 4 – CuO в  $\text{SiH}_4$

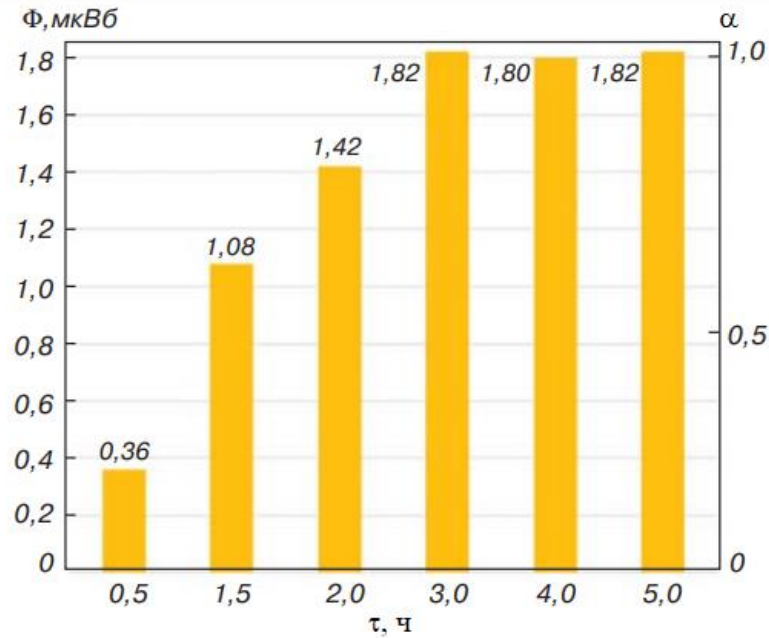
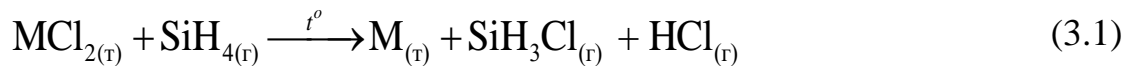


Рисунок 3.4 – Время ( $\tau$ ) и степень восстановления ( $\alpha$ ) NiO в парах  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  по данным измерения магнитного потока ( $\Phi$ )

Восстановление твердого хлоридного сырья до металла с выделением летучих продуктов окисления проходит по схеме (3.1) ( $\text{MCl}_2$  и  $\text{M}$  – твердые вещества) [51]:



При обработке оксидов Ni (II), Cu (II), Fe (II) в парах метилдихлорсилана восстановление до металла сопровождается накоплением хлора в поверхностном слое продукта, а эффект хлорирования металла усиливается в ряду Ni, Cu, Fe [48, 114]. Этим обстоятельством и объясняется бóльшая эффективность  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  по сравнению с  $\text{SiH}_4$  при восстановлении оксидов. Связь M-Cl легче разрушается при восстановлении, чем связь M-O, а при обработке в парах метилдихлорсилана, в отличие от моносилана, образуются летучие продукты ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  и  $\text{HCl}$ ) (3.2) [49, 51]:



Из данных таблице 3.2 и рисунке 3.5 видно, что в образцах наблюдается накопление хлора, а также элементов Si, C и содержания групп Si-C, которые унаследованы из структуры восстановителя метилдихлорсилана. Приведенные

результаты вкупе с энергиями связи уровней Si2p и M2p<sub>3/2</sub> (таблица 3.3) в РФЭ-спектрах свидетельствуют о хемосорбции CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub> на металле. Избыточные содержания хлора в образцах на основе меди и железа отражают объективные процессы хлорирования металла, не приводящие, тем не менее к образованию рентгенографически идентифицируемых фаз хлоридов Cu или Fe. Факты химического взаимодействия металла и кремния отражают данные о существенном увеличении частоты колебаний связи Si-H (до 2340 см<sup>-1</sup>) в твердом продукте по сравнению с исходным МДХС (рисунок 3.5). Кроме того, характер изменения энергии связи характеристического уровня Si2p и химического сдвига для уровня M2p<sub>3/2</sub>, в зависимости от вида восстановленного металла (таблица 3.3), показывают, что происходит смещение электронной плотности по схеме M→Si, наиболее сильно для образцов на основе железа. Железо, обладая наименьшим сродством к электрону, наиболее легко отдает электроны на вакантные 2p-орбитали кремния (таблица 3.3). Подобный тренд усиления электронного взаимодействия M→Si в ряду Ni, Cu, Fe соблюдается и в образцах после более высокотемпературного отжига (600°C) в среде метана или природного газа [20, 114].

Таблица 3.2 – Химический состав твердых продуктов взаимодействия соединений металлов с метилдихлорсиланом (МДХС)

Образец	Содержание, масс. %							
	M		Si		C	Cl		Si-C
	хим. ан.	РФЛА	хим.ан.	РФЛА	хим.ан.	хим.ан.	РФЛА	РФЛА
NiO + МДХС	91,0±0,3	-	2,4±0,2	-	1,4±0,2	5,3±0,5	-	3,4
NiCl <sub>2</sub> + МДХС	92,0±0,5	92,4	2,7±0,2	2,4	1,3±0,1	3,7±0,1	3,4	3,9
CuO + МДХС	83,4±0,5	83,0	2,6±0,3	-	1,0±0,3	12,4±0,6	13,2	3,6
FeO + МДХС	81,7±0,2	-	1,2±0,4	-	1,0±0,2	15,4±0,3	-	1,7



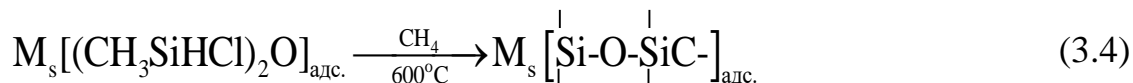
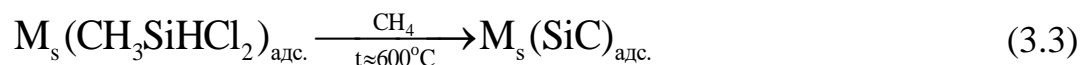
хим. ан. – химический анализ; РфЛА – рентгенофлюоресцентный анализ

Таблица 3.3 – Структурно – химические характеристики металлических продуктов ТГС, восстановленных в парах МДХС, с Si-C-группами на поверхности (РФЭС – РФЭ – спектроскопия)

Образец, способ получения	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	Энергия связи Si2p, эВ (РФЭС)	Хим. сдвиг уровня M2p <sub>3/2</sub> , эВ	Сродство к электрону M, эВ
NiCl <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub>	40	104,7	2,4	1,28
NiO + CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub>	68	105,5	1,4	1,28
CuO + CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub>	120	103,7	2,5	1,23
Оксид Fe(II) + CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub>	96	102,5	5,2	0,58

Получить ИК-спектр твердого продукта восстановления удалось только для красно-коричневого Cu-порошка, Fe- и Ni- образцы черного цвета непригодны для изучения методом ИК-спектроскопии [51]. В ИК-спектре твердого продукта восстановления из CuO обнаружено, появление пиков 1125 и 1030 см<sup>-1</sup> (рисунок 3.5), характерных для связи Si-O органосилоксанов. Полоса 2970 см<sup>-1</sup> приписывается колебанием связей C-H в SiCH<sub>3</sub> – группах МДХС. Группа Si-C в металлическом продукте идентифицируется по пикам 1270 и 775 см<sup>-1</sup> [40, 41]. Таким образом, на начальной стадии процесса ТГС вместе с восстановлением меди до металлического состояния происходит также хемосорбция на поверхности металла кремнийорганического реагента. С одной стороны, наличие хлорфункциональных групп в составе хемосорбированного МДХС может иметь неблагоприятные последствия при выносе образцов на воздух или при разгерметизации реактора. С другой стороны, наличие этих групп позволяет в рамках идеологии ТГС легко от них избавиться и получить уникальную защитную нанопленку на металле, например,

дополнительно обработав хлорсодержащий твердый продукт газообразным гидридом углерода при нагревании в том же реакторе (3.3) – (3.4):



Схемы 3.3 и 3.4 отражают брутто-процессы формирования кремнийкарбидной или карбосилоксановой нанопленки на металле ( $M_s$  – поверхностный атом металла) подтверждаемые данными химического анализа, РФЭ- и ИК-спектроскопии [20, 114, 116].

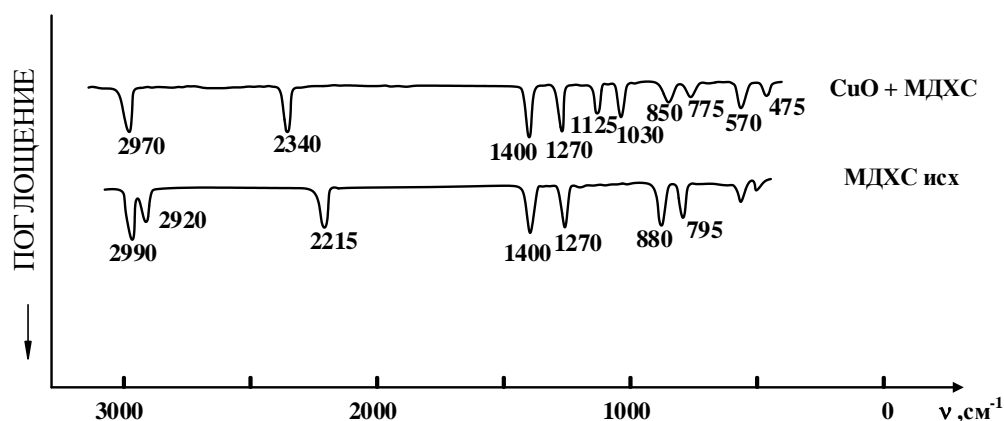


Рисунок 3.5 – ИК-спектры металлического продукта, восстановленного из CuO в парах МДХС (CuO+МДХС), и исходного модификатора-восстановителя (МДХС<sub>исх.</sub>)

Исходя из рентгеновских дифрактограмм полученных образцов (рисунок 3.6), видно, что двухэтапный процесс восстановления последовательно в метилдихлорсилане и в среде метана с повышением температуры до 600°C приводит к образованию металлической фазы для каждого металла (Ni, Fe, Cu). Отсутствие в ИК-спектре пика в диапазоне 2200-2350 см<sup>-1</sup> (рисунок 3.7), отвечающего связям Si-H, указывает на их разрушение в среде CH<sub>4</sub>. Пики при 1270 и 775 см<sup>-1</sup> остаются неизменными, что свидетельствует о сохранении связей Si-C на поверхности металлического меди. Появление широкого пика в области 1090 см<sup>-1</sup>, характерного для органосилоксанов с фрагментами –O–Si–C–, указывает на наличие метил - и карбосилоксановых структур в составе защитной нанопленки на металле после

химико-термической обработки в метане (600°C). Сохранение поглощения при 2970  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре подтверждает наличие метильного радикала [40] в медном продукте после последовательного восстановления в  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Одним из возможных сценариев метилирования поверхности металлического продукта, получаемого по схеме 3.4, может быть насыщение радикалов у атомов кремния  $\text{CH}_3$  – группами при хемосорбции  $\text{CH}_4$ .

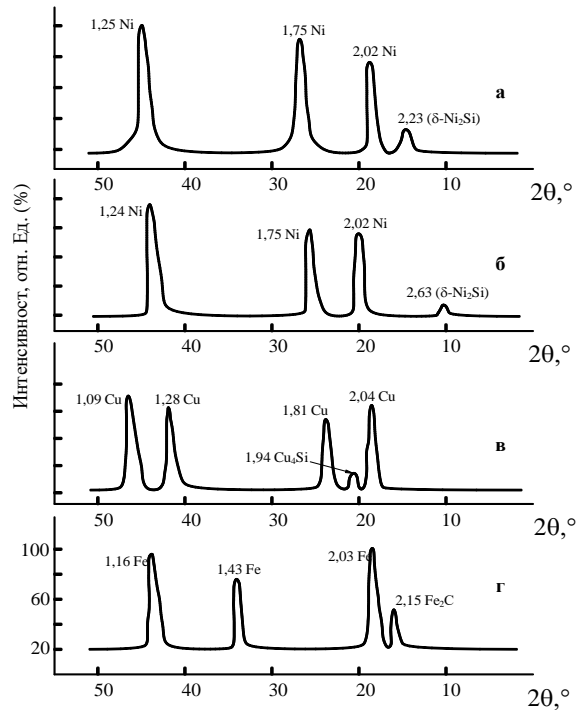


Рисунок 3.6 – Рентгеновские диффрактограммы металлических продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением в  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и  $\text{CH}_4$   
 а) Ni-продукт (12  $\text{м}^2/\text{г}$ ) из  $\text{NiCl}_2$ ; б) Ni-продукт (60  $\text{м}^2/\text{г}$ ) из  $\text{NiO}$ ; в) Cu-продукт (14  $\text{м}^2/\text{г}$ ); Fe-продукт (2  $\text{м}^2/\text{г}$ )

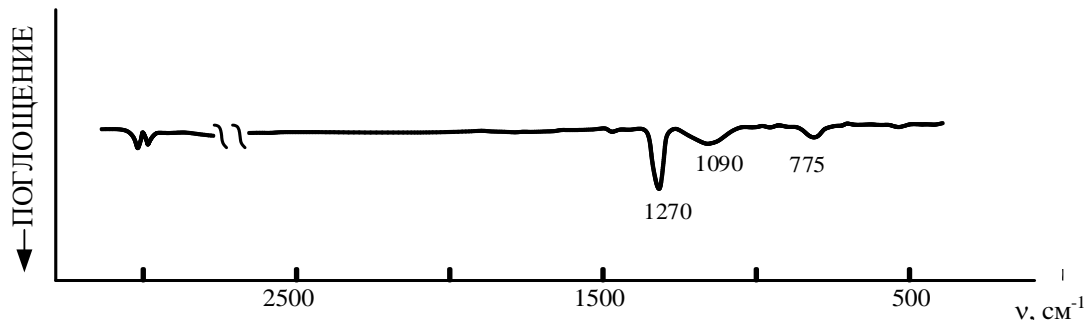


Рисунок 3.7 – ИК-спектр металлического продукта ТГС, полученного последовательным восстановлением  $\text{CuO}$  в парах МДХС и в  $\text{CH}_4$

Дифрактограммы на рисунок 3.6 доказывают, что последовательная обработка выбранными восстановителями в условиях ТГС исходного сырья (а-NiCl<sub>2</sub>, б-г в виде оксида) приводит к формированию металлической фазы с характерным для каждого металла набором аналитических максимумов дифракции. Обратим внимание, что конкурирующие процессы силицирования никеля, меди и карбидизации железа сведены к минимуму. Имеющиеся в дифрактограммах одиночные условно силицидные или карбидные пики, существенно меньшей интенсивности, чем максимумы от металлической фазы, не позволяют идентифицировать известные кристаллические фазы силицидов никеля и меди или карбидов железа. Небольшое уширение пиков в рентгенограммах связано с высокодисперсным состоянием твердых реагентов на промежуточной стадии (см. левые части схем 3.3 и 3.4) (таблица 3.3) и металлические продуктов ТГС [20, 114]. Действительно, после восстановления в CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub> твердые продукты имеют удельную поверхность 40-120 м<sup>2</sup>/г (таблица 3.3); после обработки в CH<sub>4</sub> (600°С) 2-60 м<sup>2</sup>/г (рисунок 3.6). По данным ПЭМ, после восстановления железоксидного сырья (оксид Fe (II) или Оленегорский суперконцентрат) получается металлический порошок с субмикронным размером частиц, которые в свою очередь состоят из более мелких блоков размером 100-200 нм [20, 114, 116].

Для разрушения связей Si-H, Si-Cl на поверхности металла и формирования достаточно инертной защитной нанопленки, химически связанной с металлом, помимо CH<sub>4</sub>, можно использовать и другие гидриды – NH<sub>3</sub> или H<sub>2</sub> [54]. Однако, наиболее гидрофобную поверхность металлического продукта, стойкую к окислению при повышенных температурах, целесообразней получать в среде CH<sub>4</sub> или специально очищенного природного газа [21, 68, 114].

При хемосорбции CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub> на металле на первой стадии ТГС количество кремния и углерода находится на уровне монослойного покрытия твердой поверхности молекулами кремнийорганического восстановителя – модификатора [20, 114] (см. также таблицы 3.2 и 3.3). Среднее массовое отношение Si/C в Ni- и Cu-

образцах, где процесс восстановления в наименьшей степени осложнен хлорированием металла, составляет, исходя из данных таблицы 3.2, 2,13, что близко к соответствующему отношению в исходном  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  ( $28/12=2,33$ ), а, значит в связи Si-C. Наиболее близкое соотношение Si/C к теоретическому наблюдается у Ni-образца, восстановленного в  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  из  $\text{NiCl}_2$ , 2,1. Автор работ [49, 51] показал, что при посадочной площадке молекулы  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  около  $9 \text{ \AA}^2$  степень заполнения  $\theta$ , отвечающая данным химического анализа из таблицы 3.2 варьирует, в зависимости от исходного соединения металла, в диапазоне 0,6 -1,1. Таким образом, заполнение поверхности металла молекулами метилдихлорсилана практически соответствует монослою, то есть нанопленке толщиной в одну молекулу [20, 114]. При более высокотемпературной обработке в  $\text{CH}_4$  на заключительной стадии ТГС удельная поверхность твердого продукта падает как минимум в разы (таблица 3.3, рисунок 3.6), что говорит не только о спекании и агрегации частиц металлического остова, но и о сложных процессах сшивки кремнийорганических групп в поверхностном слое твердого продукта. По данным электронной микроскопии и РФЭ-спектроскопии, наиболее сильно Si-C- содержащая поверхностная пленка утолщается в Ni-образцах, где наиболее слабое гетероатомное взаимодействие  $\text{M} \rightarrow \text{Si}$  (см. таблицу 3.3). Поскольку в РФЭ-спектрах Cu- и Fe- образцов после обработки в  $\text{CH}_4$  пик электронов уровня  $\text{M}2\text{p}_{3/2}$  наблюдается [114, 116], это значит, что защитная Si-C-содержащая пленка имеет толщину меньше, чем глубина информационного слоя при съемке РФЭ-спектров (не более 5 нм [14, 36]), то есть толщина пленки на металле составляет менее 4-5 нм [20, 116].

Обратим внимание, что наличие Si, C, Si-C-, Si-H-,  $\text{CH}_3$ -, Si-Cl-групп обнаруживается в твердом продукте ТГС методами РФЛА, РФЭ-, ИК-спектроскопии и др., но структуры, содержащие названные химические связи и группы (например, карбида кремния), никак не фиксируются в рентгенограммах образцов. Это говорит о том, что эти структуры являются рентгеноаморфными и/или находятся в тончайшем

приповерхностном слое вещества, не образуют пространственную решетку атомов, необходимую для дифракции рентгеновских лучей. Данными аргументами дополнительно подтверждается факт о наносостоянии кремнийкарбидных или карбосилоксановых структур в поверхностном слое металлических продуктов ТГС.

Данные РФЭ-спектроскопии о химическом взаимодействии металла и кремния в поверхностном слое образцов со смещением электронной плотности по схеме  $M \rightarrow Si$ , а также происходящее увеличение частоты колебаний связи Si-H в твердом продукте свидетельствуют, по Алесковскому [1, 2, 43], об образовании поверхностных соединений металла с электроно-акцепторными молекулами кремнийгидридного восстановителя [20].

*О поверхностных соединениях металла с электроноакцепторными модификаторами*

Наличие химического взаимодействия между получаемым в ходе ТГС металлом и кремнием в пленке кремнийорганического происхождения, наносимой в процессе восстановления (см. выше), свидетельствует об образовании химических соединений на поверхности твердого продукта ТГС. Многие исследователи при изучении хемосорбции газов на металлах, говоря о поверхностных соединениях с металлом, подразумевают, что они локализуются только в тонком приповерхностном слое [10, 27, 69]. По В.Б. Алесковскому, к научной школе которого относится это исследование, хемосорбирующееся на металле вещество (например, органогидридсилоксан) образует единую квантово-химическую систему со всем металлическим остовом [1, 2, 61]. Другое толкование поверхностных соединений – искусственно и, очевидно, противоречит представлением остовной гипотезы о природе и строении твердого тела [1, 43, 55]. Согласно остовной гипотезе, образующееся поверхностное соединение подчиняется закону постоянства состава и может быть представлено с помощью формулы  $[T]_a\Phi$  [1, 2, 42]. В этой формуле Т – структурная единица остова,  $\Phi$  – функциональная группа, химически связанная с металлом, а – стехиометрический

коэффициент, показывающий, сколько единиц остова приходится в поверхностном соединении на одну функциональную группу [2, 43]. В случае твердого продукта ТГС наиболее простым случаем является получение поверхностного соединения по схеме 3.3 на заключительном этапе ТГС, когда твердый продукт формируется в результате последовательного восстановления твердого  $\text{NiCl}_2$  в парах  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  ( $340^\circ\text{C}$ ), а затем в токе метана ( $600^\circ\text{C}$ ). Химический состав твердого продукта ТГС на первой стадии восстановления дан в таблице 3.2 (2-ой образец). Конечный твердый продукт ТГС после обработки в  $\text{CH}_4$  хлора не содержит; концентрация Ni – 96,0 мас. %; Si – 2,3 мас. %; C – 1,6 мас. % [20, 21, 114]. Структурными единицами металлического остова являются атомы никеля, функциональная группа – SiC (см. схему 3.3 выше). Формула поверхностного соединения металлического никеля с SiC-группой имеет вид:  $[\text{Ni}]_a\text{SiC}$ , где стехиометрический коэффициент  $a$  определяется из данных о химическом составе вещества. Исходя из массового соотношения  $\text{Ni/Si}=96:2,3$  в твердом продукте ТГС, при атомных массах Ni 58,7 и Si 28, получаем, что на 1,64 г – моля Ni приходится 0,025 г – моля Si (SiC-групп). Тогда расчетное число величины коэффициента  $a$  в стехиометрической формуле составит  $1,64/0,025=66$ . Таким образом, формула поверхностного соединения металла с SiC-группой имеет вид:  $[\text{Ni}]_{66}\text{SiC}$ .

При получении твердых металлических продуктов из оксидов Ni, Cu, Fe с завершающей обработкой по схеме 3.4 вывод формулы конечного твердого продукта (поверхностного соединения металла) несколько более сложен, т. к. происходит «утяжеление» и усложнение состава функциональной группы. В составе этой группы Si взаимодействует не только с углеродом, но и с кислородом и алкильной ( $\text{CH}_3$ -) группировкой. Тем не менее при среднем массовом соотношении M (95-96 %)/Si (2,3-2,4 %) [21] для никеля и меди, не образующих карбидных соединений при  $600^\circ\text{C}$  [51, 114, 116], стехиометрический коэффициент в формуле  $[\text{T}]_a\Phi$  оценочно находится в диапазоне значений 50-60.

### **3.2 Формирование гидрофобных поверхностных соединений металлов твердотельным синтезом с применением кремнийгидридных реагентов**

Результаты, представленные в предыдущей части, свидетельствуют о том, что метод твердотельного гидридного синтеза (ТГС) позволяет создавать дисперсные металлические продукты с защитным карбосилоксановой или кремнийкарбидной (при восстановлении из хлорида металла) нанопленкой. Эта пленка обеспечивает высокую гидрофобность поверхности металла, что актуально во многих областях науки и техники. Одним из итогов развития технологии молекулярного наслаивания в последнее десятилетие является метод наслаивания модификаторов, обладающих электроноакцепторными свойствами, на промышленно выпускаемых порошках металлов (Cu, Al и др.). С помощью этого метода также возможно формирование химической связи между металлом и модификатором по донорно-акцепторному механизму, что позволяет получать достаточно гидрофобные металлические продукты [20, 21, 68]. Этот метод проще в использовании, чем ТГС: не требуется нагревания и возможно модифицирование металлов, невозможных в условиях ТГС (Al) [32, 39, 60]. Основной недостаток: из-за наличия естественного оксида на порошках металла затруднено равномерное и с хорошей адгезией взаимодействие металл – модификатор [60, 61, 114].

Недостаточно исследованными являются вопросы скорости сорбции воды на дисперсных металлах в экстремальных условиях обработки образцов насыщенными парами воды и структурные особенности поверхностного слоя металла в процессе сорбции  $H_2O$ . Актуальность изучения названных вопросов обусловлена тем, что это позволило бы детализировать механизм сорбции (адсорбции) воды на поверхностно-модифицированных металлах, а на этой основе усовершенствовать существующие методики восстановления и гидрофобизации металлов, а также определить наиболее благоприятные временные интервалы обработки насыщенными парами воды, предотвращающие гидрофилизацию поверхности дисперсного металла.



Величину сорбции  $H_2O$  образцами в насыщенных парах при относительном давлении  $p/p_o = 0,98 \pm 0,02$  ( $p_o$  – давление насыщения) и температуре  $20 \pm 2$  °C измеряли эксикаторным методом гравиметрически. Происходящую адсорбцию воды на металле контролировали методом РФЭ-спектроскопии по пику кислорода  $O1s$  532,5 эВ (изучали медные порошки на основе ПМС-1) [20, 114]. Математическая обработка результатов опытов и аппроксимация временных зависимостей для величины сорбции производилась с помощью программного обеспечения MathCad.

Анализ временных зависимостей величины сорбции воды ( $a$ ) и первой производной ( $da/dt$ ), приведенных на рисунке 3.8 и рисунке 3.9 соответственно, показывает наличие осцилляций свойства вещества, которые, по-видимому, свидетельствуют о наноструктурированности поверхностного слоя образца  $Cu/T/A$  [20, 36]. Этот образец получен последовательной обработкой парами Триамона и Алкамона при комнатной температуре исходного медного порошка ПМС-1 (ГОСТ 4960-2009). Т и А – препараты на основе четвертичных аммониевых соединений. В структуре более низкомолекулярного катионного ПАВ – Триамона с атомом азота связаны небольшие углеводородные радикалы ( $C_1, C_2$ ). В катионной части Алкамона к атому азота присоединен более крупный органический радикал ( $C_{17}$ ), обеспечивающий гидрофобные свойства препарата, образующего внешнюю поверхность дисперсной меди. Комбинация Т/А обеспечивает более высокие водоотталкивающие свойства дисперсной меди ПМС-1 по сравнению с образцами вида  $Cu/T$ ,  $Cu/A$  и  $Cu/ЭГС$ , где ЭГС - этилгидридсилоксан. Паспорта на препараты ЭГС (ГКЖ-94) и Алкамон приведены в Приложениях Д и Е. Сопоставление данных рисунка 3.8 и рисунка 3.9 свидетельствует, что минимальные величины сорбции  $H_2O$  в насыщенных парах наблюдаются при  $t=50$  ч и времени обработки в интервале 168-216 ч. Снижение удельного количества влаги (величины  $a$ ) на рисунке 3.8, измеренное гравиметрически, на участке 100-200 (ч) подтверждали также по уменьшению интенсивности пика  $O1s$  532,5 эВ, отвечающего адсорбированной воде. Минимальное значение скорости сорбции воды, близкое к нулю, достигается при  $t=24$  ч и  $t$  в

диапазоне 168-216 ч. Отрицательное значение скорости сорбции, отвечающее, судя по всему, удалению из образца окклюзированной (физически связанной) влаги, накопившейся на начальном этапе взаимодействия, наблюдается в интервале примерно 90-170 ч. Таким образом, совместный анализ зависимостей рисунки 3.8 и 3.9 позволяет выбрать наиболее благоприятные режимы обработки парами воды, чтобы образец «не намокал» и оставался максимально гидрофобным. Это интервалы 24-50 ч или, если условия эксплуатации требуют большей длительности пребывания образца в атмосфере водяных паров, от 168 до 216 ч.

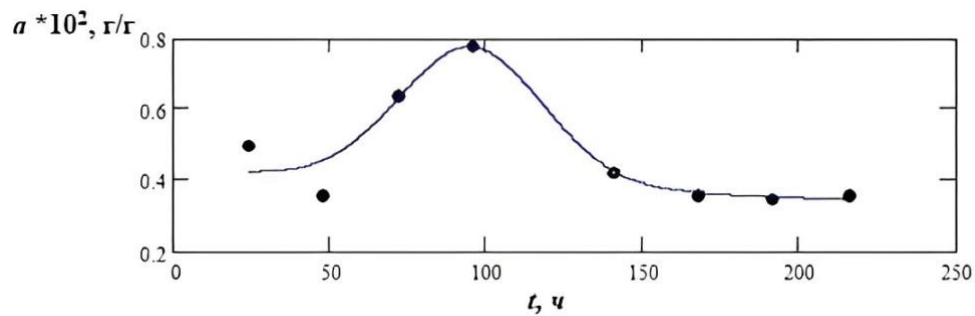


Рисунок 3.8 – Временная зависимость величины сорбции воды ( $a$ ) для образца Cu/T/A

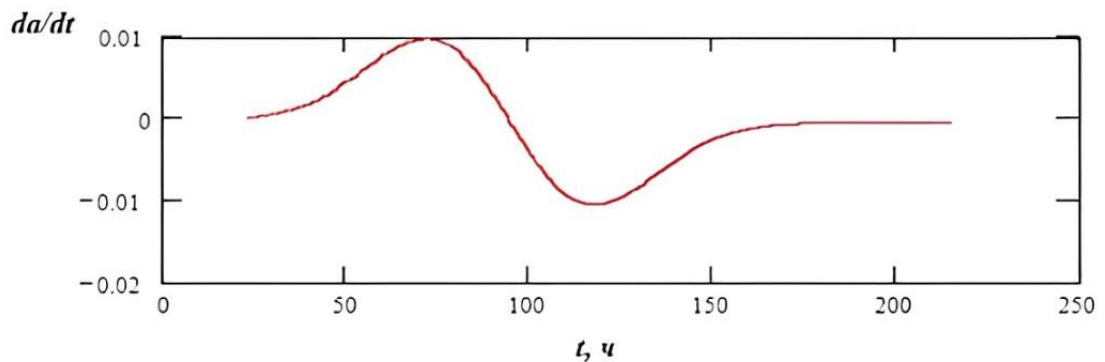


Рисунок 3.9 – Временная зависимость скорости сорбции воды ( $da/dt$ )

Таблица 3.4 – Сопоставление экспериментальных значений величины сорбции воды ( $a$ ) при  $t=145$  ч образцов на основе меди, модифицированных по различным программам

Образец	Cu/A/ЭГС	Cu/T/A	Cu/(A+T)	Cu/T	Cu/A	Cu/ЭГС	Cu (ПМС-1)
$a$ , ммоль/м <sup>2</sup>	0,8	1,3	1,7	1,8	2,0	2,1	2,3

Важно отметить, что зависимости параметра  $a$  (в г воды/г образца) и параметра  $da/dt$  (скорости сорбции) от времени удовлетворительно описываются уравнениями, представляющими суперпозицию линейной функции и функции Гаусса (таблица 3.5). Таблица 3.5 – Математическое описание зависимости от времени <sup>\*)</sup> величины сорбции воды ( $a$ ) и скорости сорбции воды ( $da/dt$ ) для образца Cu/T/A

Аппроксимирующие уравнения	Относительная погрешность, %
$a = 0,431 - 4,04 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,383 \cdot \exp(-(0,031 \cdot (t - 95,4))^2)$	7,3
$\frac{da}{dt} = 10^{-4} \cdot [-4,035 - 7,36 \cdot (t - 95,4) \cdot \exp(-(0,031 \cdot (t - 95,4))^2)]$	6,9

<sup>\*)</sup> безразмерная переменная величина  $t$  в правой части уравнений представляет собой приведенное время, которое получается делением  $t$  в часах на 1 час

Уравнение для  $da/dt$  получено впервые. Уравнения для  $a$  и  $da/dt$  имеют схожую структуру правой части, которую в общем виде можно представить, как  $D + F \cdot t + G \cdot \exp(-k \cdot (t - t_o)^2)$ . Коэффициенты  $D$  и  $F$  в линейной части уравнения и коэффициенты  $G$  и  $k$  являются характеристическими для образца Cu/T/A;  $t_o = 95,4$  ч и соответствует значению времени для максимума зависимости  $a=f(t)$ .

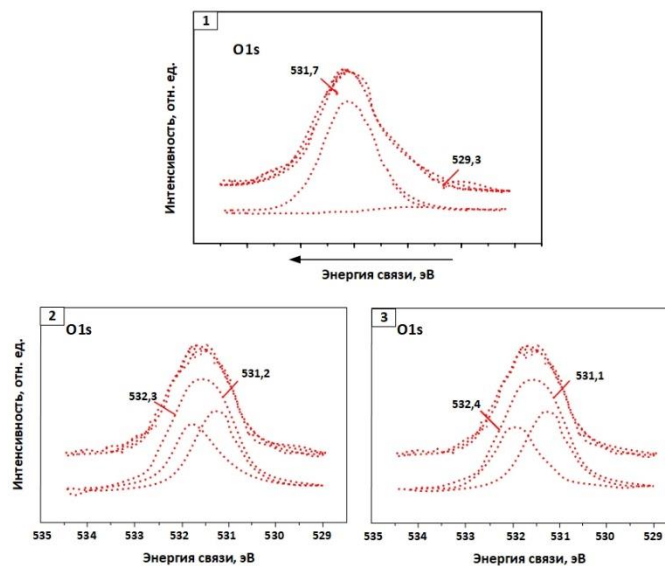


Рисунок 3.10 – РФЭ-спектры линий кислорода O1s: 1-исходного алюминия (ПАП-2); 2-алюминия, обработанного парами Алкамона; 3-алюминия после обработки парами гидрофобицирующей кремнийорганической жидкости на основе ЭГС

Таблица 3.6 – Значения энергий связи характеристических уровней кислорода и алюминия в поверхностном слое образцов до и после взаимодействия с парами воды в эксикаторе

Образец	Энергия связи, эВ			
	До взаимодействия		После H <sub>2</sub> O	
	O1s	Al2p	O1s	Al2p
Al	531,7	Дуплет 74,4 и 74,8; дуплет 72,0 и 72,4	532,5 и 531,3	Дуплет 74,4 и 74,8; дуплет 71,7 и 72,1
Al/ЭГС	532,4; 531,2	Дуплет 74,5 и 74,9; дуплет 71,8 и 72,2	532,4; 531,1	Дуплет 74,3 и 74,7; дуплет 71,6 и 72,0

Зависимость  $a=f(t)$ , подобную приведенной на рисунке 3.8, наблюдали также для поверхностно-модифицированных образцов алюминия на основе ПАП-2 [39, 61]. На рисунке 3.10 приведены РФЭ-спектры пика кислорода O1s для трех исходных образцов на основе ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), которые в дальнейшем были испытаны в атмосфере насыщенных паров H<sub>2</sub>O.

Поверхность исходного порошка алюминия в РФЭ-спектрах имеет один интенсивный пик кислорода O1s при 531,7 эВ (см. спектр 1), отвечающий кислороду из естественной оксидной пленки на металле. Спектры поверхности модифицированных порошков Al/A (спектр 2) и Al/ЭГС (спектр 3) содержат дополнительные пики меньшей интенсивности с энергией связи около 532,4 и 531,2 эВ. Значение энергии связи 532,4 эВ в частности характерно для кислорода в органосилоксановых структурах. После обработки парами воды Al-порошка появляется пик O1s 532,5 эВ (см. таблицу 3.6), характерный для воды, адсорбированной на металле.

При обработке парами воды более гидрофобного образца Al/ЭГС спектр остается практически неизменным. Оценка атомного отношения Al/O в поверхностном слое из РФЭ-спектров показывает, что после десяти суток выдержки Al-порошка в парах воды оно мало отличается от отношения Al/O для исходной поверхности (0,49 и 0,48 ат. % соответственно). Свыше 10 суток обработки в парах

воды образца Al/ЭГС отношение Al/O увеличивается от 0,48 до 0,53 ат. %, то есть возрастает доля атомов алюминия на поверхности. Эта оценка не противоречит представлениям, развитым выше для Cu-образца при обсуждении данных рисунка 3.8 и рисунка 3.9, о «выталкивании» с поверхности, содержащей гидрофобный модификатор, части молекул воды при насыщении этой поверхности названными молекулами. Интересно отметить, что, судя по данным таблицы 3.5, обработка парами воды металлических образцов не приводит к повышению энергии связи уровня Al<sub>2p</sub> ни в дуплетах пиков от металла (около 72 эВ), ни в дуплетах алюминия в составе оксида (около 74 эВ). Это говорит о том, что окисление алюминия не происходит.

Таблица 3.7 – Сопоставление опытных значений сорбции воды ( $a_{H_2O}$ ) при  $t = 145$  ч металлическими дисперсными образцами с хемосорбированными гидрофобными модификаторами

Образец	Cu/A/ЭГС	Ni/ЭГС	Cu/ЭГС	Ni*	Cu*	Fe*
$a_{H_2O}$ ммоль/м <sup>2</sup>	0,80	2,05	2,10	0,031	0,023	0,017

\* Образцы, полученные твердотельным гидридным синтезом путем восстановления из соответствующих оксидов металлов.

Данные, приведенные в таблице 3.4 и в таблице 3.7 показывают, что твердотельный гидридный синтез (Ni\*, Cu\*, Fe\* - твердые продукты ТГС) более эффективен для гидрофобизации поверхности металла, чем обработка промышленно выпускаемых порошков металлов в парах гидрофобных модификаторов, в том числе парами этилгидридсилоксана, наносимыми из ГКЖ-94. ГКЖ-94 широко применяется в индустриальном масштабе для усиления водоотталкивающих свойств материалов и изделий в строительстве, медицине и в других областях [26, 27]. Основное объяснение лучшей гидрофобности твердых продуктов ТГС по сравнению с модифицированными промышленными порошками связано с тем, что механизм ТГС (см. главу 1) обеспечивает образование более чистой поверхности металла [114, 116] и как

следствие лучшую адгезию металла к наносимой пленке гидрофобизирующего агента [9, 61, 124].

Наиболее гидрофобные металлические продукты, помеченные звездочкой в таблице 3.7, содержат на поверхности хемособированные карбосилоксановые структуры, образуя защитную нанопленку на металле толщиной не более 4-5 нм [20, 114]. По данным Кущенко А.Н., зависимость  $a(t)$  для этих образцов является более линейной, чем изображенная на рисунке 3.8 выше, и характеризуется коэффициентом линейной корреляции  $R$  на уровне 0,8-0,9 [21]. Мы предполагаем, что сглаживание нелинейных эффектов в зависимостях для металлических продуктов твердотельного гидридного синтеза связано, в основном, с более «грубой» наноструктурной организацией гидрофобной пленки на металле по сравнению с образцами, приведенными в таблице 3.4. В последних гидрофобизирующее наносимое вещество (органогидридсилоксан или поверхностно-активные аммониевые соединения), как правило, располагаются на металле в виде монослоя вещества [53, 111], для которого характерны более выраженные нелинейные свойства [36, 39, 61].

Таблица 3.8 – Величина поглощения влаги металлическими образцами в насыщенных парах воды

Образец, способ получения	Сорбция $H_2O$ при $p/p_s \rightarrow 1$ (20°C), мас. %	Расчетное число монослоев адсорбированной воды
$CuO + CH_3SiCl_2 + CH_4$	0,02	0,20
$NiO + CH_3SiCl_2 + CH_4$	0,03	0,10
$FeO + CH_3SiCl_2 + CH_4$	0,002	0,08
Полиметилсилоксан (гидрофобный адсорбент)	0,12	0,10

Краткие характеристики образцов из таблицы 3.7: содержание металлической фазы в Ni-, Fe-, Cu-продуктах твердотельного гидридного синтеза составляет 95-96

мас. %; Si 2,3-2,4 мас. % (Ni, Cu), 0,8-1,0 мас. % (Fe-образец); C 1,4-1,7 мас. %; удельная поверхность: от 60 м<sup>2</sup>/г (Ni-продукт) до 2 м<sup>2</sup>/г (Fe-продукт). Гетероатомное взаимодействие металл-кремний усиливается в ряду Ni, Cu, Fe (РФЭС); энергия уровня кремния Si2p на поверхности составляет соответственно 105,7 эВ; 103,8 эВ и 102,4 эВ. Удельная поверхность образцов Cu/A/ЭГС и Cu/ЭГС 0,16±0,02 (м<sup>2</sup>/г); по данным энергодисперсионного анализа содержания химических элементов: N 0,20 ат. %, Si 0,18 ат. %, S 0,15 ат. % (Cu/A/ЭГС); в Cu/ЭГС Si 0,15 мас. %. Ni/ЭГС: 0,4 м<sup>2</sup>/г; Si 0,3 мас. %.

Исследовали влагопоглощение полученных образцов [20] и синтезированного Слияжковой и Неймарком супергидрофобного кремнийорганического адсорбента [41]. Рассчитанные величины сорбции воды при p/p<sub>s</sub>→1 (20°C) и числа монослоев адсорбированной воды из таблицы 3.8 показывают, что при синтезе в условиях ТГС получаются поверхностно-модифицированные металлические сорбенты с очень сильными водоотталкивающими свойствами, которые не уступают свойствам полиметилсилоксана.

Таким образом, первое положение, вынесенное на защиту, **считаем достаточно обоснованным.**

### 3.3 Выводы по главе 3

1. Проанализированы по литературным данным значения кажущейся энергии активации ( $E_a$ ) для восстановления NiCl<sub>2</sub> (тв) различными гидридными реагентами, включая кремнийгидридные. Показано, что эти значения увеличиваются в ряду:  $E_{a(H_2)} < E_{a(CH_4)} < E_{a(NH_3)} < E_{a(CH_3SiHCl_2)} \leq E_{a(SH_4)}$ . Значения  $E_a$  находятся в диапазоне 130-250 кДж/моль, что свидетельствует о незначительности диффузионных осложнений процесса и о том, что скорость восстановления лимитируется химическими процессами на границе раздела твердое тело – газ.

2. Сопоставлены восстановительные и нуклеофильные свойства 4-х электроноакцепторных модификаторов, используемых в условиях ТГС при

восстановлении твердого дихлорида никеля. Установлено, что на начальном этапе восстановления до металла степень восстановления повышается по мере роста энергии НВМО используемого кремнийгидридного реагента, что может иметь прогностическое значение.

3. Проанализированы химический состав твердых продуктов взаимодействия соединений металлов с метилдихлорсиланом, а также структурно – химические характеристики дисперсных металлических продуктов ТГС. Обосновано формирование поверхностных соединений металла.

4. Исследованы особенности получения и водоотталкивающие свойства дисперсных металлических продуктов, содержащих на поверхности аммониевые соединения или модификаторы кремнийорганического происхождения. Сопоставлены гидрофобность поверхностно-модифицированных промышленных порошков никеля и меди с гидрофобностью Ni-, Fe-, Cu- продуктов твердотельного гидридного синтеза, которые демонстрируют более высокие водоотталкивающие свойства.



## ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛОВ (Ni, Fe, Cu) В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА НА КРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОДЛОЖКАХ

### 4.1 Состояние металла, восстановленного в условиях ТГС на кремнеземных подложках

Второе защищаемое положение посвящено получению нанесенных металлов в условиях ТГС и изучению структурно-химических особенностей синтезированных систем металл-кремнеземная подложка. В работе относительно труднолетучие и предварительно высушенные до постоянной массы  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  наносились в парах на поверхности силикагеля (СГ) при температурах  $600^\circ\text{C}$ ,  $490^\circ\text{C}$  и  $280^\circ\text{C}$  соответственно. В качестве исходных кремнеземных подложек были применены силикагель марки ШСК ( $220 \text{ м}^2/\text{г}$ ) с поверхностными группами  $\text{OH}$ , гидридполисилоксан (ГПС,  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) с поверхностными группами  $\text{Si-H}$ , а также пористое стекло (ПС) с удельной поверхностью ( $S_{\text{уд}}$ )  $80 \text{ м}^2/\text{г}$  и преобладающим диаметром каналов около  $20 \text{ нм}$ . В качестве восстанавливающих гидридных реагентов и их производных применяли  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ , пары  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ , метилгидридсилоксана (МГС) и этилгидридсилоксана (ЭГС). На ГПС наносили только хлорид железа, т.к. выше  $350^\circ\text{C}$  поверхностные  $\text{Si-H}$ -группы разрушаются [41]. Основные этапы процесса получения системы металл/подложка приведены на рисунке 4.1:

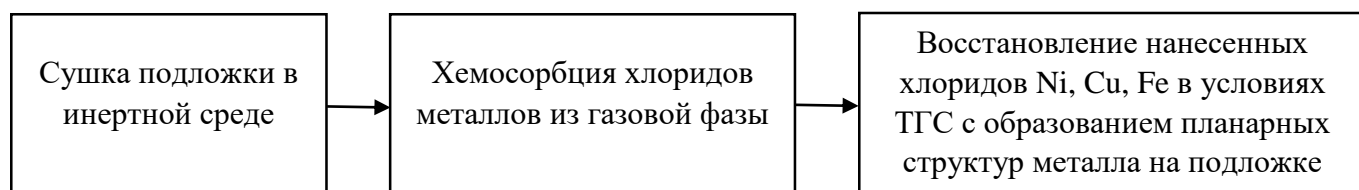


Рисунок 4.1 – Схема этапов процесса получения системы металл/подложка

Нанесение хлоридов металла на кремнеземные подложки осуществляли в инертной среде аргона при нагревании. Далее нанесенные хлориды восстанавливали в условиях ТГС в различных гидридных средах для получения планарных структур соответствующих металлов на подложке. Измеренные энергии связи электронов

химических элементов в поверхностном слое с помощью метода РФЭ- спектроскопии приведены на таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Энергии связи электронов (РФЭС) в исходных хлоридах металлов и в продуктах ТГС на различных подложках

№ п/п	Образец, способ получения	M2p <sub>3/2</sub> , эВ	Cl2p, эВ	Особенность образца
1.	NiCl <sub>2</sub>	857,4	199,7	
2.	СГ+NiCl <sub>2</sub>	857,4	200,5	
3.	Ni/СГ (SiH <sub>4</sub> )	856,8	–	
4.	Ni/СГ (NH <sub>3</sub> )	856,1	–	
5.	Ni/СГ (CH <sub>4</sub> )	855,6	–	Ферромагнитен
6.	Ni/СГ (CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub> )	856,7	199,8	Ферромагнитен
7.	Ni/СГ (H <sub>2</sub> )	855,6	–	Ферромагнитен
8.	FeCl <sub>3</sub>	712,4	199,8	
9.	СГ + FeCl <sub>3</sub>	712,8	199,2	
10.	Fe/СГ (SiH <sub>4</sub> )	712,0	–	
11.	Fe/СГ (NH <sub>3</sub> )	711,5	–	Ферромагнитен
12.	Fe/СГ (CH <sub>4</sub> )	711,3	–	Ферромагнитен
13.	Fe/СГ (CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub> )	711,8	200,0	
14.	ГПС + FeCl <sub>3</sub>	711,9	199,9	
15.	Fe/ГПС (SiH <sub>4</sub> )	708,3	–	Ферромагнитен
16.	CuCl <sub>2</sub>	934,6	199,6	
17.	СГ + CuCl <sub>2</sub>	934,6	199,5	
18.	Cu/СГ (CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub> )	934,1	199,7	
19. 20.	Cu/СГ (NH <sub>3</sub> или CH <sub>4</sub> )	933,9	–	
21.	Cu/ПС (H <sub>2</sub> )	934,0	–	
22.	Cu/ПС (CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> )	934,0	–	
23.	Cu/ПС (МГС + CH <sub>4</sub> )	933,9	–	
24.	Cu/ПС (ЭГС + CH <sub>4</sub> )	934,0	–	

Результаты исследования образцов методом РФЭ-спектроскопии (таблица 4.1) показывают, что под воздействием всех использованных гидридных реагентов в условиях ТГС происходит восстановление металла. Об этом свидетельствует существенное уменьшение энергии связи характеристического уровня металла  $M2p_{3/2}$  ( $M=Ni, Cu, Fe$ ) по сравнению с хемосорбированным на подложке хлоридом металла (например,  $СГ+NiCl_2$ ) и исходным хлоридом. Наиболее сильно энергия связи  $M2p_{3/2}$  снижаются в образцах, восстановленных в  $CH_4$  и  $H_2$ :  $M/СГ (CH_4)$  и  $M/СГ (H_2)$  соответственно. Для никеля это снижение составляет почти 2 эВ (см. образцы 5 и 7). Во всех восстановительных средах, кроме  $CH_3SiHCl_2$ , при анализе РФЭ-спектров полученных образцов не обнаружен характеристический пик уровня  $Cl2p$ , поскольку хлор был практически полностью удален. Образцы 5, 6, 7, 8, 11, 12 металлизированного силикагеля, а также образец 15 металлизированного ГПС проявили ферромагнитные свойства. Частицы полученных порошков черного цвета двигались в поле постоянного магнита, показали увеличение магнитного потока  $\Phi$  в ходе восстановления образца в реакторе *in situ*. На одной и той же подложке (СГ) энергия связи увеличивается, в зависимости от вида восстановителя, в следующем ряду:  $CH_4 \approx H_2 \leq NH_3 < CH_3SiHCl_2 \approx SiH_4$ .

Причина связана с переносом электронов от металла к кремнию хемосорбированного восстановителя [20, 114] ( $M \rightarrow Si$ ), что приводит к образованию более стабильного структурного состояния композиционного материала (металл-подложка) при восстановлении в среде  $SiH_4$  и  $CH_3SiHCl_2$ . В целом, электронное состояние (степень пассивации) металла на кремнеземной подложке определяется его взаимодействием с адсорбционными центрами поверхности подложки и с молекулами использованного восстановителя. Значимость взаимодействия с подложкой иллюстрируют данные по энергии связи  $Fe2p_{3/2}$  образца 15 на ГПС по сравнению с образцом 10 – металлом, нанесенным на СГ. Энергия связи металла на ГПС в 708,3 эВ на 3,7 эВ ниже, чем у металла на СГ (712,0 эВ), что объясняется

отсутствием ОН-групп как на исходном ГПС, так и на ГПС с нанесенным и восстановленным металлом. Спектры Мессбауэра, полученные от металлизированных образцов с железом, выявили характерный секстет линий, присущий  $\alpha$ -Fe [49, 51]. При этом электронно-микроскопические снимки образцов не позволили выявить заметные признаки кристаллизации металла на поверхности использованных рентгеноаморфных подложек, в том числе, на пористом стекле (рисунок 4.1); также рисунок 4.2 (1).

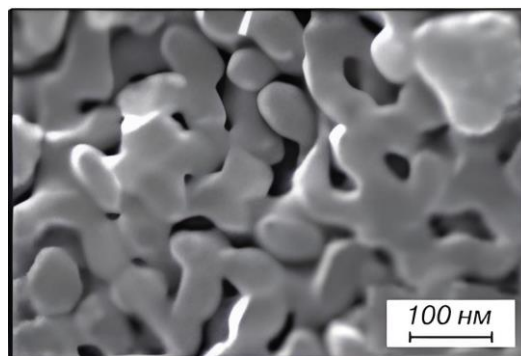


Рисунок 4.2 – Снимок металлизированной поверхности пористого стекла, полученной последовательным восстановлением в парах ЭГС и в метане хлорида меди (II), хемосорбированного на стекле

Отсутствие в дифрактограмме рефлексов металлической фазы меди для образца 24 на основе пористого стекла свидетельствует о рентгеноаморфности сформированного в условиях ТГС металлизированного слоя (кривая 1 на рисунке 4.2) и служит указанием на близкое двумерному строению металлического ансамбля [102]. Подобный металлический ансамбль крайне сложно получить путем пропитки ПС солью Cu (II) из водного раствора с последующим восстановлением в водороде (образец 21). Происходит ослабление стабилизации двумерного металлического слоя поверхностью и восстановителем и, как следствие, идет разрушение планарного слоя меди с образованием пиков в дифрактограмме, присущих кристаллам металлической меди (кривая 2 на рисунке 4.2), по В.Н. Паку, предположительно в составе формирующихся трехмерных островков [102].

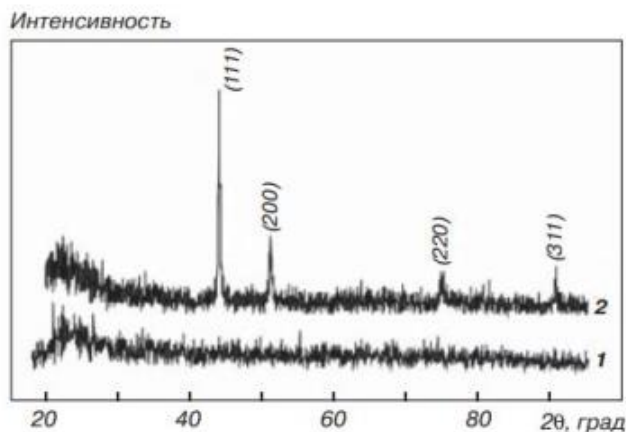


Рисунок 4.3 – Рентгеновские дифрактограммы: 1 – образца 24, сформированного в условиях ТГС с использованием хемосорбции хлорида  $\text{Cu(II)}$  на ПС из газовой фазы; 2 – образца 21, полученного пропиткой ПС раствором  $\text{Cu(NO}_3)_2$  с последующим термолизом и восстановлением в водороде

Оценка синтезированных образцов по величине удельной поверхности, измеренной методом БЭТ по адсорбции  $\text{N}_2$ , показывает, что образцы металлизированного пористого стекла I-III имеют близкие значения  $S_{\text{уд}}$ . (таблица 4.2). Эти значения составляют 80-81  $\text{м}^2/\text{г}$  и находятся на одном уровне с  $S_{\text{уд}}$  исходного пористого стекла (80  $\text{м}^2/\text{г}$ ). При нанесении солей меди методом пропитки (образец IV) и при превышении субмонослойного содержания металла (38  $\mu\text{моль Cu}/\text{м}^2$ ) в образце V  $S_{\text{уд}}$  уменьшается до 70  $\text{м}^2/\text{г}$ , что, по-видимому, отражает отклонение от планарного распределения металла в каналах пористого стекла [20, 102].

#### **4.2 Перспективы практического использования синтезированных композитных материалов типа двумерный слой металла – подложка**

Системы в виде планарных (ультрадисперсных) структур металлов, нанесенных на кремнеземные подложки, представляют значительный научно-технический интерес как гетерогенные катализаторы и сорбенты. Конкретно впервые синтезированные металлизированные образцы II, III из таблицы 4.2 перспективны как селективные сорбенты для поглощения углеводородов из влагосодержащих воздушных смесей. Их достоинством по сравнению с известными

кремнийорганическими адсорбентами является способность противостоять ударным механическим воздействиям при эксплуатации благодаря металлическому слою на поверхности сорбента. Кроме того, благодаря ферромагнетизму полученных образцов (таблица 4.1), возникает возможность перемещать частицы образца под действием магнитного поля. Инновационная область применения металлизированных кремнеземных препаратов, в том числе пористого натрийборосиликатного стекла (ПС), – использование в качестве материала холодных катодов, который в отличие от апробированных ранее наноуглеродных композиций не подвержен выгоранию при высокотемпературной эксплуатации [102], в том числе во влаго- и кислородсодержащих газовых средах [20].

Таблица 4.2 – Эмиссионные, структурные и водоотталкивающие свойства образцов

№	Образец, способ получения	Пороговое значение, Е, В/мкм	Ток эмиссии, мА/см <sup>2</sup> (Е=3 В/мкм)	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /Г	Влагопоглощение, ммоль/м <sup>2</sup>
I.	Медь/ПС (38 мкмоль Cu/м <sup>2</sup> ), ТГС в CH <sub>4</sub>	1,4	0,071	81	0,021
II.	Медь/ПС (39 мкмоль Cu/м <sup>2</sup> ), ТГС в CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub> и CH <sub>4</sub>	1,4	0,072	80	0,022
III.	Медь/ПС (38 мкмоль Cu/м <sup>2</sup> ), ТГС в ЭГС и CH <sub>4</sub>	1,3	0,074	81	0,019
IV.	Медь/ПС (38 мкмоль Cu/м <sup>2</sup> ), нанесение Cu(II) из раствора, восстановление в H <sub>2</sub>	1,6	0,052	75	0,030
V.	Медь/ПС (43 ммоль Cu/м <sup>2</sup> )	1,9	0,013	70	0,041

Образцы II и III обладают хорошими эмиссионными характеристиками (ток эмиссии на 40 % выше, чем у сравнительных образцов в таблице 4.2 из работы [102]). Причина в том, что образование гидрофобного слоя на поверхности материала приводит к уменьшению тока утечки и, по представлениям В.Л. Гинзбурга, к повышению проводимости в системе металл – непроводящая подложка. Измерение

поглощения паров воды образцов, полученных методом ТГС и путем адсорбционного модифицирования (Ni/ЭГС и Cu/A/ЭГС) в парах ЭГС и алкамона (А), показывает, что самыми сильными водоотталкивающими свойствами обладает металлизированный силикагель Ni/СГ (ТГС) с минимальным удельным поглощением паров воды – 0,015 ммоль/м<sup>2</sup> (таблица 4.3). При тех же условиях испытаний они поглощают в десять раз меньше воды, чем образец Cu/A/ЭГС. Металлические продукты ТГС, благодаря прочным химическим связям с поверхностью и в защитной кремнийорганической пленке, демонстрируют высокую стойкость и водоотталкивающие свойства во время длительного взаимодействия с парами H<sub>2</sub>O.

Таблица 4.3 – Поглощение паров воды при  $p_{H_2O}/p_s = 0,98 \pm 0,02$  (20°C)

Образец, способ синтеза	Cu/СГ (ТГС)	CuCl <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	Ni/СГ (ТГС)	NiCl <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	Ni/ЭГС	Cu/A/ЭГС
Поглощение паров воды, ммоль/м <sup>2</sup>	0,021	0,022	0,015	0,031	2,21	1,01

«Объемные» металлические продукты ТГС, полученные восстановлением исходного твердофазного оксидного или хлоридного сырья в условиях ТГС (см. главу 3) уже нашли практическое применение в составе защитных покрытий и промышленных смазок на производствах минерально-сырьевого комплекса Союзного государства. Они внедрены со средним экономическим эффектом 7-10 млн. руб./год на ряде предприятий Беларуси и в российских компаниях «ГСК-Шахтпроект», «Джи Эм Си» «Ай Эм Си Монтан» и др. Использование нанесенных планарных металлических слоев на керамических подложках, на наш взгляд, имеет также хорошие перспективы. В частности, это может быть реализовано поначалу в малотоннажном производстве материала для холодных катодов или селективных сорбентов.

Синтезированные поверхностно-модифицированные металлические продукты ТГС обладают не только высокогидрофобной поверхностью, но и достаточно сильными оргонофильными свойствами. Через стеклянную колонку с сеткой для испытуемого вещества поочередно помещали дисперсные образцы из таблицы 4.3 и в течении 10 ч пропускали аргон ( $V=200$  мл/мин), содержащий 50 ммоль/м<sup>3</sup> влаги, 50 ммоль/м<sup>3</sup> гексана и 1 ммоль/м<sup>3</sup> кислорода. Высота насыпного слоя во всех опытах составляла 1,5 см. О количестве сорбированного образцами гексана судили хроматографически по убыли концентрации гексана в газовом потоке. Величина сорбции гексана на нанесенных на силикагель металлах в условиях ТГС составила: Cu/СГ (ТГС) 1,01 ммоль/м<sup>2</sup>; Ni/СГ (ТГС) 2,52 ммоль/м<sup>2</sup>. На образцах, восстановленных из обычных «объемных» хлоридов металла в условиях ТГС: для (CuCl<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) 1,11 ммоль/м<sup>2</sup>, для (NiCl<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) 1,52 ммоль/м<sup>2</sup>. Таким образом, образцы демонстрируют возможность селективной сорбции углеводорода из влагосодержащих газовых смесей, поскольку избирательно поглощают в 50-100 раз больше гексана, чем воды (рисунок 4.3). Это использовано при внедрении результатов работы в Евразийской горно-геологической группе (ЕГГГ) и других предприятиях минерально-сырьевого комплекса-партнерах ЕГГГ (см. п. 4.3).

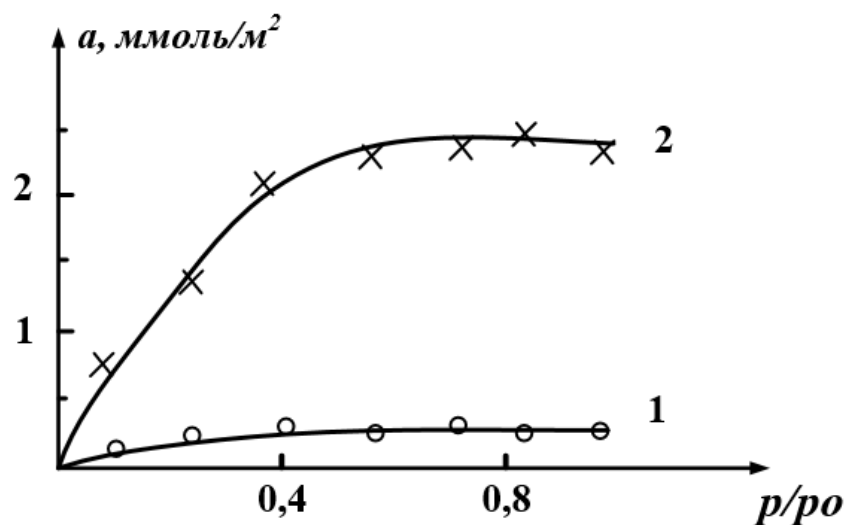


Рисунок 4.4 – Обоснование высокой гидрофобности образца Ni/СГ (ТГС) и его оргонофильности при измерении сорбции ( $a$ ) паров воды (1) и н-гексана (2)



Еще одно интересное направление применения препаратов, обладающих восстановительными и донорно-акцепторными свойствами, для улучшения стойкости (к воде и в растворе NaCl) антибактериальных покрытий, содержащих неорганические наночастицы (ZnO), на поверхности катодного никеля описано нами в работе [65]. Стойкость таких покрытий удалось повысить не менее, чем в 2 раза, используя согласующие нанослои Алкамона и Триамона (электронодоноры) и органогидридсилоксанов (электроноакцепторы), нанесенных на поверхность исходного листового никеля и на поверхность неорганических наночастиц, обладающих бактерицидными свойствами [12, 36].

Таким образом, проведено **обоснование второго научного положения**, вынесенного на защиту.

#### **4.3 Внедрение результатов диссертации**

Результаты диссертации были использованы в инновационной деятельности ООО «Евразийская горно-геологическая группа» при разработке темы: «Создание гидрофобных и органофильных присадок на основе металлов для смазок, защитных покрытий и селективных сорбентов, используемых на горно-химических предприятиях», в виде:

- Методик получения дисперсных поверхностно-модифицированных металлических присадок с высокими водоотталкивающими характеристиками (максимальная сорбция паров воды не более 0,03% от массы присадки);

- Методики синтеза, программы моделирования режимов получения органофильных присадок (свидетельство о государственной регистрации программы №2022662775) и рекомендаций по синтезу нанесенных металлических сорбентов, способных избирательно поглощать углеводородные примеси из влажосодержащих газовых смесей.

Использование приведенных результатов, ориентируясь на выводы, рекомендации диссертации и данные независимых испытаний образцов на

предприятиях-партнерах ЕГГГ (ООО «ГСК-Шахтпроект», компания GMS и др.), позволит применять на горно-химических производствах более эффективные присадки и сорбенты, которые обеспечат защиту от коррозии металлоконструкций, снижение износа оборудования и улучшение экологической обстановки.

Результаты внедрялись при выполнении НИР по гранту Фонда содействия инновациям (дот. №16679 ГУ/2021) по теме: «Разработка поверхностно-модифицированных дисперсных наполнителей на основе металлов для композиций различного назначения».

Ожидаемый экономический эффект составляет не менее 7 млн. руб./год. Результаты диссертации обладают практической ценностью и экономической целесообразностью.

Скан Акта о внедрении с экономическим эффектом помещен в Приложении А диссертации. Скан свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ находится в Приложении Б.

#### **4.4 Выводы по главе 4**

1. Получены металлы (Ni, Fe, Cu) в условиях твердотельного гидридного синтеза на кремнеземных подложках на основе силикагеля, гидридполисилоксана и пористого стекла. Измерены энергии связи электронов в исходных хлоридах металлов и в продуктах ТГС на различных подложках.

2. Проанализированы эмиссионные, структурные и водоотталкивающие свойства синтезированных образцов. Приведен сравнительный анализ поглощения паров воды при 20°C за 168 ч образцами, полученным методом ТГС и путем адсорбционного модифицирования (Ni/ЭГС и Cu/А/ЭГС) в парах ЭГС и алкамона (А).

3. Рассмотрены перспективы применения синтезированных поверхностных соединений металлов как активных твердых веществ, в т. ч. селективных сорбентов для поглощения паров углеводородов во влажосодержащих газовых средах, а также в качестве материала для изготовления холодных катодов с улучшенными эмиссионными характеристиками.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации представлено научное обоснование технологических решений для создания высокогидрофобных поверхностных соединений металлов твердотельным синтезом в различных кремнийгидридных газовых средах, а также изучено применение металлических продуктов синтеза в качестве селективных сорбентов и материалов для электроники. Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. В процессе разработки технологического решения проанализированы структурно-кинетические особенности получения поверхностно-модифицированных металлов при восстановлении методом ТГС неорганических соединений (хлоридов и оксидов металла) в средах метилдихлорсилана (МДХС), метилгидридсилоксана, этилгидридсилоксана и в моносилане. Впервые сопоставлены нуклеофильные свойства и восстановительные свойства использованных кремнийгидридных реагентов. Показано, что при восстановлении  $\text{NiCl}_2$  в условиях ТГС лучшему восстановителю соответствуют наибольшие нуклеофильные свойства. Для более эффективного восстановления оксидного сырья целесообразно применять метилдихлорсилан (МДХС) вместо моносилана. Обработка соединений металла в парах МДХС позволяет достигать более глубокого восстановления и регулировать удельную поверхность металлического продукта в диапазоне 40-120 м<sup>2</sup>/г.

2. Анализ химического состава, РФЭ- и ИК-спектров металлического продукта, восстановленного из оксидов в парах  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ , показывает, что в образцах не только содержится хлор, но Si-C-группы, наследуемые из структуры восстановителя (МДХС). Для разрушения связей Si-H, Si-Cl на поверхности металла и формирования достаточно инертной и высокогидрофобной защитной нанопленки, химически связанной с металлом, используется  $\text{CH}_4$  (при температуре около 600°C). В состав защитной нанопленки на металле после химико-термической обработки входят метил- и карбосилоксановые структуры, хемосорбированные на металле.

3. Установлено, что увеличение энергии связи электронов уровне  $M2p_{3/2}$  металлов на силикагеле, нанесенных с использованием твердотельного гидридного синтеза, по данным РФЭ- спектроскопии, происходит, в зависимости от вида гидридного восстановителя, в последовательности  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3SiHCl_2$ ,  $SiH_4$ , что позволяет регулировать процессы стабилизации планарных структур металла на кремнеземной подложке. Достигнутые величины сорбции паров воды для синтезированных образцов имеют низкие значения на уровне 0,01-0,03 ммоль/ $m^2$  и не уступают соответствующим характеристикам известных супергидрофобных кремнийорганических адсорбентов.

4. Высокие гидрофобные свойства полученных дисперсных поверхностно-модифицированных металлов, включая нанесенные на подложки, позволяют использовать их как селективные сорбенты для поглощения углеводородных примесей из влагосодержащих газовых сред, достигая высокого поглощения, в частности по гексану не менее 2 ммоль на  $m^2$  сорбента. Разработки внедрены с экономическим эффектом в ООО «Евразийская горно-геологическая группа».

Результаты диссертационной работы представляют интерес для развития технологий неорганического синтеза органофильных металлических присадок для смазок и защитных покрытий, а также для получения селективных сорбентов для поглощения углеводородных примесей из влагосодержащей атмосферы предприятий. Нанесение планарных слоев металла в условиях ТГС в каналы пористого стекла позволяет обеспечить проводимость этого стекла и улучшить эмиссионные характеристики системы металл-стекло, что перспективно для создания термо- и химически стойких материалов, используемых в холодных катодах. Выполненную диссертационную работу можно продолжить еще в одной актуальной области по разработке инновационных гетерогенных металлических катализаторов (например, синтеза аммиака), в том числе, нанесенных на водородно-кремнеземистый адсорбент гидридполисилоксан.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Алесковский, В.Б. Основная гипотеза и опыт приготовления некоторых активных твердых тел: автореф. дис. ...докт. хим. наук / Алесковский Валентин Борисович. – Л., 1952. – 39 с.
2. Алесковский, В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений / В.Б. Алесковский. – Л.: Наука, 1976. – 140 с.
3. Алесковский, В.Б. Квантовый синтез / В.Б. Алесковский // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 1. – С. 1761-1767.
4. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ: Книга 2 // Т.Г. Ахметов, В.М. Бусыгин, Л.Г. Гайсин, Р.Т. Ахметова. – 2-е изд. – СПб.: «Лань», 2021. – 536 с.
5. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ: Книга 1 // Т.Г. Ахметов, В.М. Бусыгин, Л.Г. Гайсин, Р.Т. Ахметова. – 3-е изд. – СПб.: «Лань», 2021. – 668 с.
6. Базлов, Д.А. Компьютерная химия: методические указания / Д.А. Базлов, А.Д. Котов, А.В. Цивов. – Ярославль: ЯрГУ, 2013. – 76 с.
7. Барбин, Н.М. Пирометаллургия меди (теория, практика, прикладная статистика, экономика) / Н.М. Барбин, В.П. Жуков, Г.В. Скопов, С.И. Холод; под общей редакцией С.С. Набойченко. – Екатеринбург: Служба оперативной полиграфии Административно-хозяйственного управления Уральского отделения РАН, 2016. – 640 с.
8. Берлин, Е.В. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок / Е.В. Берлин, С.А. Двинин, Л.А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2007. – 176 с.
9. Бойнович, Л.Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – № 7. – С. 619-637.

10. Бойнович, Л.Б. Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов / Л.Б. Бойнович // Вестник Российской Академии Наук. – 2013. – Т. 83, № 1. – С. 10-22.
11. Буркат, Г.К. Электроосаждение драгоценных металлов / Г.К. Буркат. – СПб.: Политехника, 2011. – 188 с.
12. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – 2-е изд., испр. – Москва: Физматлит, 2009. – 416 с.
13. Иванов, А. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование / А. Иванов, Б. Смирнов // Наноиндустрия. – 2020. – № 2. – С. 28-34.
14. Ищенко, А.А. Методы анализа поверхности. Ч.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: учебное пособие / А.А. Ищенко, М.А. Лазов. – Москва: Изд-во РТУ МИРЭА, 2022. – 58 с.
15. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
16. Кольцов, С.И. Классификация химических превращений неорганических высокомолекулярных соединений / С.И. Кольцов, В.Б. Алесковский // Науч.-техн. конф. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1967. С.13–15.
17. Кольцов, С.И. Синтез «многослойных» неорганических полимеров / С.И. Кольцов // Науч.-техн. конф. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1963. – С. 27.
18. Кондратьев, В.Н. Химические процессы в газах / В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин. – М.: Наука, 1981. – 262 с.
19. Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полуниин, А.М. Филатов, А.Г. Ульяновков. – Москва: Техносфера, 2009. – 208 с.
20. Кущенко, А.Н. Особенности технологии неорганического синтеза высокогидрофобных металлов, содержащих поверхностные соединения с

электроноакцепторными модификаторами / А.Н. Кущенко, А.Г. Сырков, **К.К. Нго** // *Tsvetnye Metally*. – 2023. – № 8. – С. 62-72. DOI: 10.17580/tsm.2023.08.11.

21. Кущенко, А.Н. Особенности формирования сорбционных свойств и гидрофобности металлов, содержащих в поверхностном слое аммониевые и кремнийорганические соединения: дисс. ...канд. техн. наук: 02.00.04 / А.Н. Кущенко; СПбГУ. – Санкт-Петербург, 2020. – 126 с.

22. Лазич, Ю.В. Тенденции и проблемы развития металлургической отрасли России / Ю.В. Лазич, И.Н. Попова // *Beneficium*. – 2020. – № 2 (35). – С. 16-24.

23. Малыгин, А.А. Метод молекулярного наслаивания: от фундаментальных исследований к коммерциализации / А.А. Малыгин // *Рос. хим. журн.* – 2013. – Т. 57, № 6. – С. 7–20.

24. Марков, М.А. Изучение микродугового оксидирования алюминия, модифицированного частицами карбида кремния / М.А. Марков, С.Н. Перевислов, А.В. Красиков, Д.А. Геращенко, А.Д. Быкова, М.Л. Федосеев // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 472-478.

25. 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.

26. Миков, Д.А. Гидрофобизирующие составы для дополнительной защиты алюминиевых сплавов в топливных системах изделий авиатехники / Д.А. Миков, А.Е. Кутырев, В.А. Петрова // *Труды ВИАМ*. – 2015. – № 9. – С. 66-72.

27. Назыпкызы, М. Супергидрофобные материалы и покрытия: обзор // М. Назыпкызы, З.А. Мансуров // *Горение и Плазмохимия*. – 2020. – Т. 18(4). – С. 163-189.

28. Никифоров, В.М. Технология металлов и других конструкционных материалов / В.М. Никифоров. – СПб.: Изд. Политехника, 2017. – 384 с.

29. Панин, А.В. Методы нанесения защитных покрытий: учебное пособие / А.В. Панин, А.Р. Шугуров, А.Г. Колмаков. – Томск: Изд-во ООО «СПБ Графикс», 2020. – 109 с.

30. Пантюшин, И.В. Твердотельный синтез поверхностнонаноструктурированных металлов (Ni, Cu, Al) через стадию адсорбционного модифицирования: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / И.В. Пантюшин; СПбГГИ им. Г.В. Плеханова (ТУ). – СПб., 2010. – 149 с.

31. Патент № 2570599 Российская Федерация, МПК С22В 5/12, В82У 30/00. Способ получения поверхностно-наноструктурированного металлического материала: № 2014126846/02: заявл. 01.07.2014: опубл. 10.12.2015 / Сырков А.Г., Ячменова Л.А., Назарова Е.А., Бажин В.Ю., Коновалов Г.В.; ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». – 10 с. : ил.

32. 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.

33. Плескунов, И.В. Водоотталкивающие свойства порошка меди, модифицированного аммониевыми соединениями, при длительном взаимодействии с насыщенными парами воды / И.В. Плескунов, Н.Р. Прокопчук, А.Г. Сырков, В.Р. Кабиров // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2019. – № 2 (223). – С. 98-105.

34. Пожидаева, С.Д. Сравнительная характеристика окисления цинка и олова с участием кислот при комнатных температурах / С.Д. Пожидаева, Л.С. Агеева, М.А. Иванов // Записки Горного института. – 2019. – Т. 235. – С. 38-46.



35. Прокопчук, Н.Р. Улучшение свойств покрытий по металлу наноалмазными частицами / Н.Р. Прокопчук, А.И. Глоба, И.О. Лаптик, А.Г. Сырков // Цветные металлы – 2021. – № 6. – С. 49-53.

36. Рамбиди, Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин. – М.: Физмалит, 2009. – 456 с.

37. Родионова, Л.Д. Применение гидрофобных и супергидрофобных покрытий для защиты от коррозии / Л.Д. Родионова, В.А. Брыксина // Державинский форум. – 2020. – Т. 4. – № 16. – С. 154-162.

38. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022662775 Российская Федерация. Программа моделирования режимов модифицирования присадок для достижения высоких потребительских свойств: № 2022662354: заявл. 04.07.22: опубл. 07.07.2022 / **К.К. Нго**, А.Г. Сырков; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – 1 с.: ил. – Текст: непосредственный.

39. Силиванов, М.О. Адсорбционные и кислотно-основные свойства металлов, содержащих на поверхности органогидридсилоксан и аммонивые соединения, и их влияние на антифрикционный эффект: дисс. ...канд. хим. наук / М.О. Силиванов; СПбГТИ(ТУ). – Санкт-Петербург, 2018. – 108 с.

40. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / Пер. с англ. Б. Н. Тарасевича, под ред. А. А. Мальцева. – М.: Мир, 1982. – 328 с.

41. Слиякова, И.Б. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение / И.Б. Слиякова, Т.И. Денисова. – Киев: Наука думка, 1988. – 192 с.

42. Соснов, Е. А. Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). I. История создания и развития метода молекулярного

наслаивания / Е. А. А.А. Соснов, Малков, А.А. Малыгин // Журнал прикладной химии. – 2021. – № 8. – С. 967-986.

43. Соснов, Е.А. Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). II. Технология молекулярного наслаивания и перспективы ее коммерциализации и развития в XXI веке / Е. А. А.А. Соснов, Малков, А.А. Малыгин // Журнал прикладной химии. – 2021. – № 9. – С. 1104-1137.

44. Степин, Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия: Учебник для хим. и химико-технол. спец, вузов // Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.

45. Суминов, И.В. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий: в 3 т. / Т. III: Комбинированные технологии обработки материалов и нанесения защитных покрытий / И.В. Суминов, П.Н. Белкин, А.М. Борисов, В.А. Васин, Б.Л. Крит, В.Б. Людин, О.В. Сомов, В.А. Сорокин, В.П. Францкевич, А.В. Эпельфельд. – СПб: Реноме, 2017. – 400 с.

46. Сыркин В. Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. – М.: Наука, 2000. – 482 с.

47. Сырков, А. Г. Устойчивость в процессе высокотемпературного окисления поверхностно-наноструктурированных металлов, полученных методом твердотельного гидридного синтеза / А. Г. Сырков, Л. А. Журенкова, Е. В. Ремзова, В. Ф. Туфрикова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, №3. – С. 345-347.

48. Сырков, А.Г. Гидридный синтез металлических веществ и соединений: теория метода, строение и реакционная способность твердых продуктов // Информационный бюллетень РФФИ. М.: РФФИ, 1994. – № 3. – 37с.

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

50. Сырков, А.Г. Жаростойкость поверхностно-наноструктурированных металлов, полученных методом твердотельного гидридного синтеза / А.Г. Сырков, Л.А. Журенкова, О.А. Дульнева, В.Ф. Туфрикова // Записки Горного института – 2012. – Т. 196. – С. 381-383.

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

52. Сырков, А.Г. Изменение кислотно-основных свойств окисленной поверхности дисперсного алюминия при адсорбции аммониевых соединений и антифрикционный эффект / А.Г. Сырков, М.М. Сычев, М.О. Силиванов, Н. Рожкова // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44, № 5. – С. 526-533.

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

54. Сырков, А.Г. Наноструктурированные защитные покрытия на металлических поверхностях / А.Г. Сырков, В.Ю. Бажин, Г.В. Коновалов, Л.А. Ячменова, Е.А. Назарова // Матер. Межд. Салона «Крым НИ-ТЕСН-2014». Севастополь, 2014. – С. 44.

55. Сырков, А.Г. О реакциях взаимодействия гидрированной поверхности кремнезема с хлоридами металлов / А.Г. Сырков, В.М. Смирнов, Т.З. Шарафутдинов, В.Б. Алесковский // В кн.: Химия и технология редких, цветных металлов и солей. Фрунзе: Изд-во «Илим», 1982. – С. 57-58.

56. Сырков, А.Г. Особенности получения металлургической продукции в условиях твердотельного гидридного синтеза / А.Г. Сырков, Л.А. Ячменова // Записки Горного института. – 2022. – Т. 256. – С. 651-662.

57. 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.

58. Сырков, А.Г. Программный комплекс для контроля антифрикционных характеристик трибосистем / А.Г. Сырков, А.А. Виноградова, А.В. Бойков // Компетентность. – 2016. – № 9-10. – С. 26-28.

59. Сырков, А.Г. Развитие идей Курнакова и Веймарна в работах В.Б. Алесковского и в современных российско-белорусских исследованиях / А.Г. Сырков, Н.Р. Прокопчук, И.В. Плескунов // Сборник научных трудов Международного симпозиума "Нанозифика и Наноматериалы – НиН-2019". – СПб.: Санкт-Петербург, 2022. – С. 8-20.

60. 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.

61. Сырков, А.Г. Формирование гидрофобных поверхностных соединений металлов твердотельным синтезом с применением кремнийгидридных реагентов / А.Г. Сырков, К.К. Нго, В.В. Тарабан, В.В. Томаев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2024. – № 68(94). – С. 33-39. DOI: 10.36807/1998-9849-2024-68-94-33-39 (ВАК №1293 ред. 23.04.2024).

62. Тазетдинов, Р.Г. Физико-химические основы технологических процессов производства и обработки конструкционных материалов: Учебное пособие / Р.Г. Тазетдинов. Издательство: НИЦ ИНФРА-М, 2023. – 400 с.

63. Тарабрина, Е.А. Твердотельный гидридный синтез металлов - Перспективный путь для снижения углеродного следа / Е.А. Тарабрина, Д.В. Трутко, Д.К. Шубин, А.Г. Сырков // Материалы Всероссийского научно-образовательного семинара обучающихся: «Проблемы минерально-сырьевого комплекса глазами молодых ученых». – Санкт-Петербург: Культурно-просветительское товарищество, 2023. – С. 32-38.

64. Турцевич, А. С. Классификация процессов химического осаждения из газовой фазы функциональных слоев / А. С. Турцевич // Доклады БГУИР. – 2007. – №3 (19). – С. 156-160.
65. Фам, К.Т. Получение и применение наноксида цинка для антибактериальных покрытий / К.Т. Фам, А.Г. Сырков, М.О. Силиванов, **К.К. Нго** // Tsvetnye Metally. – 2023. – V. 9. – P. 51-56. DOI: 10.17580/tsm.2023.09.06.
66. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон, Д.К. Новикова. – Москва: Лаборатория знаний, 2014. – 495 с.
67. Шилова, О.А. Синтез и исследование супергидрофобных, антиобледенительных гибридных покрытий / О.А. Шилова, И.Н. Цветкова, Л.Н. Красильникова, Е. Ю. Ладилина // Транспортные системы и технологии. – 2015. – Т.1(1). – P. 91-98.
68. Ячменова, Л.А. Разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии получения металлических продуктов с применением гидридных восстановителей-модификаторов: Дисс. канд. техн. наук / Л.А. Ячменова; СПбГУ. – Санкт-Петербург, 2021. – 126 с.
69. Arukalam, I.O. Nanostructured superhydrophobic polysiloxane coating for high barrier and anticorrosion applications in marine environment / I.O. Arukalam, E.E. Oguzie, Y. Li // J. Colloid Interface Sci. – 2018. – V. 512. – P. 674-685.
70. Bachmann, J. Atomic Layer Deposition in Energy Conversion Applications / Ed. by J. Bachmann. – Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2017. – 312 p.
71. Bandinelli, R. Electroplating and PVD Finishing Technologies in the Fashion Industry: Perspectives and Scenarios / R. Bandinelli, V. Fani, B. Bindi // Sustainability. – 2021. – V. 13. – P. 4453.
72. Barry, S. T. Common Precursors and Surface Mechanisms for Atomic Layer Deposition / S. T. Barry, P. G. Gordon, V. Vandalon // Publisher: Elsevier in book: Reference

Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2021. – V. 14. – P. 534-552. DOI: 10.1016/B978-0-12-820206-7.00117-7.

73. Brinker, C. J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C. J. Brinker, G.W. Scherer. Publisher: Academic Press, 1990. – 908 p.

74. Burakowski, T. Surface engineering of metals: Principles, Equipment, Technologies / T. Burakowski, T. Wierzchon. Published by CRC Press, 1999. – 592 p.

75. Comparini, A. Electroplating on Al6082 Aluminium: A New Green and Sustainable Approach / A. Comparini, I. Del Pace, W. Giurlani, et al. // Coatings. – 2022. – V. 13, №1. – P. 13. DOI: 10.3390/coatings13010013.

76. Corsaro, C. Wetting Behavior Driven by Surface Morphology Changes Induced by Picosecond Laser Texturing / C. Corsaro, G. Orlando, G. Costa, et al. // Materials. – 2024. – V. 17 (8). – P. 1719.

77. Deng, W. Eco-friendly and facile method of superhydrophobic surface fabricating on 304 stainless steel substrates with fluorine-free agents / W. Deng, R. Wang, Sh. Zhu, et al. // Surface and Coatings Technology. – 2024. – V. 478. – P. 130445.

78. El-Awadi, G.A. Review of effective techniques for surface engineering material modification for a variety of applications / G.A. El-Awadi // AIMS Materials Science. – 2023. – V. 10 (4). – pp. 652-692.

79. Ellinas, K. A review of fabrication methods, properties and applications of superhydrophobic metals / K. Ellinas, P. Dimitrakellis, P. Sarkiris, E. Gogolides // Processes. – 2021. – V. 9 (4). – P. 666.

80. Emmanuel, N. Recent advances in nanostructured superhydrophobic surfaces: fabrication and long-term durability challenges / N. Emmanuel, A. Henry, A.K. Sarkar, et al. // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2022. – V. 36. – P. 100790.

81. Ge, Y. Formation and Properties of Superhydrophobic Al Coatings on Steel / Y. Ge, J. Cheng, X. Wang, et al. // ACS Omega. – 2021. – V. 6 (28). – P. 18383-18394.

82. Guo, X-J. Scalable and Mechanically Durable Superhydrophobic Coating of SiO<sub>2</sub>/Polydimethylsiloxane/Epoxy Nanocomposite / X-J. Guo, D. Zhang, C-H. Xue, et al. // ACS Appl Mater Interfaces. – 2023. – V. 15 (3). – P.4612-4622.
83. Hao, D. Enhancing the performances of EB-PVD TBCs via overlayer Al-modification / D. Hao, L. Xinghua, W. Xifan // Surface and Coatings Technology. – 2023. – V. 473. – P.130001. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.130001.
84. Hu, Ch. A rapid one-step electrodeposition method for fabrication of the superhydrophobic nickel/cobalt alloy surfaces with excellent robustness and durability features / Ch. Hu, L. Tang, X. Zhang, et al. // Surfaces and Interfaces. – 2024. – V. 44. – P. 103824.
85. Huang, W. Quantification of superhydrophobic functionalization for laser textured metal surfaces / W. Huang, O-S Ramin, A. Samanta, et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – V. 636. – P. 128126.
86. Hugh, O. Pierson. Handbook of Chemical Vapor Deposition, 1999. – 506 p.
87. Hugo, H. Plasma-enabled superhydrophobic coatings on mild steel / H. Hugo, D. Joseph, W. Geoffrey, et al. // Scientific reports. – 2023. – V. 13. – P. 255.
88. Kintek Solution for researching: сайт энциклопедии. – URL: <https://kindle-tech.com/faqs/what-are-the-disadvantages-of-electro-deposition-method> (дата обращения: 11.12.2023). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.
89. Lee, E. Facile fabrication of superhydrophobic surfaces with hierarchical structures / E. Lee, K.-H. Lee // Sci. Rep. – 2018. – V. 8. – P. 1-7.
90. Li, W. A simple strategy towards construction of fluorine-free superhydrophobic aluminum alloy surfaces: self-cleaning, anti-corrosion and anti-frost / W. Li, H. Yang, S. Xue, et al. // Appl. Phys. A. – 2022. – V. 128 (626).
91. Li, X. Influence of Laser Surface Texture on the Anti-Friction Properties of 304 Stainless Steel / X. Li, G. Li, Y. Lei, L. Gao, L. Zhang, K. Yang // Machines. – 2023. – V. 11(4). – P. 473. Doi: 10.3390/machines11040473.

92. Lv, Z. A two-step method fabricating a hierarchical leaf-like superamphiphobic PTFE/CuO coating on 6061Al / Z. Lv, S. Yu, K. Song, et al. // *Prog. Org. Coat.* – 2020. – V. 147. – P. 105723.
93. Lv, Z. Fabrication of a leaf-like superhydrophobic CuO coating on 6061Al with good self-cleaning, mechanical and chemical stability / Z. Lv, S. Yu, K. Song, et al. // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – P. 14872-14883.
94. Mahadik, S.A. Thermally stable and transparent superhydrophobic sol-gel coatings by spray method / S.A. Mahadik, D.B. Mahadik, M.S. Kavale, et al. // *J. Sol Gel Sci. Technol.* – 2012. – V. 63. – P. 580-586.
95. Maitra, T. Hierarchically nanotextured surfaces maintaining superhydrophobicity under severely adverse conditions / T. Maitra,; C. Antonini, M.A. Der Mauer, et al. // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6. – P. 8710-8719.
96. Makhlof, A.S.H. Current and advanced coating technologies for industrial applications / A.S.H. Makhlof, I. Tiginyanu // *Nanocoatings and Ultra-Thin Films.* Publishing: Woodhead, 2011. – P. 3-23.
97. Matthews, A, Rickerby D.S. *Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering* / A. Matthews, D.S. Rickerby. – New York: Publisher Springer, 1991. – 388 p.
98. Meng, X. An overview of Molecular Layer Deposition for organic and organic-inorganic hybrid materials: Mechanisms, growth characteristics, and promising applications / X. Meng // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5 (35). – P. 18326–18378.
99. Mobarakeh, L.F.; Jafari, R.; Farzaneh, M. Robust icephobic, and anticorrosive plasma polymer coating / L.F. Mobarakeh, R. Jafari, M. Farzaneh // *Cold Reg. Sci. Technol.* – 2018. – V. 151. – P. 89-93.
100. Musina, D.T. Electrophilic and nucleophilic modifiers as a factor of formation of lipophilic properties of surface-modified materials / D.T. Musina, V.R. Karibov, **Q.K. Ngo** // *Materials Science Forum.* – 2021. – V. 1040. – P. 94-100.



101. New materials. Preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology / Ed. A. Syrkov, K. Levine. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2020. 249 p.

102. Pak, V.N. Obtaining and electronic emission of planar structures of metallic copper on a porous ceramic substrate / V.N. Pak, N.A. Lapatin, V.P. Pronin, L.A. Yachmenova // *Tsvetnye Metally*. – 2021. – No 5. – P. 55-58.

103. Park, H. H. Inorganic materials by Atomic Layer Deposition for perovskite solar cells / H.H. Park // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11, №1. – P. 88.

104. 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 (12). – P. 1-52.

105. Qadir, D. A review on coatings through thermal spraying / D. Qadir, R. Sharif, R. Nasir, A. Awad, H.A. Mannan // *Chemical Papers*. – 2023. – V. 78. – P. 71-91. DOI: 10.1007/s11696-023-03089-4.

106. Quan, Y.-Y. Recent advances in fabricating durable superhydrophobic surfaces: A review in the aspects of structures and materials / Y.-Y. Quan, Z. Chen, Y. Lai, Z.-S. Huang, H. Li, // *Mater. Chem. Front.* – 2021. – V. 5. – P. 1655-1682.

107. Ramezani, M. Surface Engineering of Metals: Techniques, Characterizations and Applications / M. Ramezani, Z. Mohd Ripin, T. Pasang, C.P. Jiang // *Metals*. – 2023. – V. 13. – P. 1299. DOI: 10.3390/met13071299.

108. Schellenberger, F. How Water Advances on Superhydrophobic Surfaces / F. Schellenberger, N. Encinas, V. Doris, H-J. Butt // *Physical Review Letters*. – 2016. – V. 116 (9). – P. 6. DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.096101.

109. Sharma, C.S. Growth Rates and Spontaneous Navigation of Condensate Droplets Through Randomly Structured Textures / C.S. Sharma, J. Combe, M. Giger, T. Emmerich, D. Poulikakos // *ACS Nano*. – 2017. – V.11. – P. 1673-1682.

110. Song, J. Ultrafast fabrication of rough structures required by superhydrophobic surfaces on Al substrates using an immersion method / J. Song,; W. Xu, X. Liu, Y. Lu, et al. // Chem. Eng. J. – 2012. – V. 211-212. – P. 143-152.

111. Song, X.G. Fabrication of functional surfaces of aluminum alloy with a transition from superhydrophilic to superhydrophobic by nanosecond laser irradiation / X.G. Song, Z.H. Liang, H.J. Wang, et al. // Journal of Coatings Technology and Research. – 2023. – V. 20. –P. 1897-1912.

112. Sundberg, P. Organic and inorganic–organic thin film structures by molecular layer deposition: A review / P. Sundberg, M. Karppinen // Beilstein J. Nanotechnol. – 2014. – V. 5. – P. 1104–1136. DOI: 10.3762/bjnano.5.123.

113. Syed, J.A. Super-hydrophobic multilayer coatings with layer number tuned swapping in surface wettability and redox catalytic anti-corrosion application / J.A. Syed, Sh. Tang, X. Meng // Sci Rep. – 2017. – V. 7 (1). – P. 4403.

114. Syrkov, A.G. Dispersed iron obtaining by the method of solid state hydride synthesis and the problem of hydrophobicity of metal / A.G. Syrkov, N.R. Prokopchuk // CIS Iron and Steel Review. – 2021. – V. 21. – P. 16-22.

115. Syrkov, A.G. Electrophilic-nucleophilic properties as a factor in the formation of antifriction and hydrophobic properties of surface-modified metals with ammonium and organosilicon compounds / A.G. Syrkov, V.R. Kabirov, A.P. Pomogaybin, **Q.K. Ngo** // Condensed Matter and Interphases. – 2021. – V. 23(2). – P. 282–290. DOI: 10.17308/kcmf.2021.23/3478 (БАК-МБД №677 от 31.03.2021, Scopus).

116. Syrkov, A.G. Surface–Nanostructured Metals and Their Tribochemical Properties (Book Chapter) / A.G. Syrkov // Smart Nanoobjects: from laboratory to industry / Ed. by K. Levine. – NY: Nova Science Publishers, Inc., 2013. – 214 p.

117. Tejero-Martin, D. Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings / D. Tejero-Martin, M.R. Rad, A. McDonald, T. Hussain, // J. Therm. Spray Technol. – 2019. – V. 28. – P. 598-644.

118. Thanasekaran, P. Hydrophobic metal-organic frameworks and derived composites for microelectronics applications / P. Thanasekaran, C.H. Su, Y.H. Liu, K.L. Lu // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – V. 27. – P. 16543-16563.

119. Tong, W. Direct laser texturing technique for metal surfaces to achieve superhydrophobicity / W. Tong, D. Xiong // *Materials Today Physics*. – 2022. – V.23. – P. 100651.

120. Vetter, J. Vacuum arc coatings for tools: potential and application / J. Vetter // *Surface and Coatings Technology*. – 1995. – V. 76-77. Part 2. – P. 719-724. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02499-9.

121. Walton, K.S. Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal-Organic Frameworks / K.S. Walton and R.Q. Snurr // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 8552-8556.

122. Wang, Y. Fabrication of super-hydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings / Y. Wang, X.W. Liu, H.F. Zhang, Z.P. Zhou // *AIP Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 031323.

123. Wei, T. Direct laser texturing technique for metal surfaces to achieve superhydrophobicity / T. Wei, S.X. Dang // *Materials Today Physics*. – 2022. – V. 23. – P. 100651. DOI: 10.1016/j.mtphys.2022.100651.

124. Yachmenova, L.A. Features of obtaining surface-modified metals with minimal carbon footprint / L.A. Yachmenova, A.G. Syrkov, V.R. Kabirov // *Non-Ferrous Metals*. – 2023. – V. 2. – P. 33-40.

125. Yang, Z. Novel metal-organic super-hydrophobic surface fabricated by nanosecond laser irradiation in solution / Z. Yang, X. Liu, Y. Tian // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – V. 587. – P.124343.

126. Zarkov, A. Sol-Gel Technology Applied to Materials Science: Synthesis, Characterization and Applications / A. Zarkov // *Materials*. – 2024. – V. 17 (2). – P. 462. DOI: 10.3390/ma17020462.

127. Zhai, H. Characterizations the deposition behavior and mechanical properties of detonation sprayed Fe-based amorphous coatings / H. Zhai, M. Ou, S. Cui, W. Li // *Journal of materials research and technology*. – 2022. – V. 18. – P. 2506-2518.
128. Zhang, Z., Kitada, A., Fukami, K., Murase, K. Aluminum Electroplating on AZ31 Magnesium Alloy with Acetic Anhydride Pretreatment / Z. Zhang, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase // *Acta Met. Sin. Engl. Lett.* – 2022. – V. 35. – P. 1996-2006.
129. Zhao, Y. Electrodeposited superhydrophobic silica films coembedded with template and corrosion inhibitor for active corrosion protection / Y. Zhao, J.B. Xu, J.M. Hu, et al. // *Applied Surface Science*. – 2020. – V. 508. – P. 145242.
130. Zheng, S. Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals / S. Zheng, J. Li // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2010. – V. 54. – P. 174-187.

**СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА*****РИСУНКИ***

- Рисунок 1.1 – Классификация методик модификации поверхности металлов [97]
- Рисунок 1.2 – Основа золь-гель процесса [73]
- Рисунок 1.3 – Технология термического распыления [117]
- Рисунок 1.4 – Схематическое изображение реакции CVD
- Рисунок 1.5 – Стадии одного цикла молекулярного наслаивания [98]
- Рисунок 2. 1 – Схема установки для процесса ТГС [21, 68]
- Рисунок 2. 2 – Реактор для метода НРМ [32, 39]
- Рисунок 3.1 – Зависимость степени восстановления до металла ( $\alpha$ ) и магнитного потока  $\Phi$  от времени взаимодействия ( $340 \pm 5^\circ\text{C}$ )  $\text{NiCl}_2$  с 1 – моносиланом, 2 – парами ЭГС, 3 – парами МГС, 4 – метилдихлорсилана ( $V_{\text{газа}} = 0,5$  л/мин)
- Рисунок 3.2 – Значение кажущейся энергии активации  $E_a$  для различных восстановителей в условиях ТГС [20, 68]
- Рисунок 3.3 – Рентгеновские дифрактограммы твердых продуктов восстановления из: 1 –  $\text{NiO}$  в  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ , 2 –  $\text{NiO}$  в  $\text{SiH}_4$ , 3 –  $\text{CuO}$  в  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ , 4 –  $\text{CuO}$  в  $\text{SiH}_4$
- Рисунок 3. 4 – Время ( $\tau$ ) и степень восстановления ( $\alpha$ )  $\text{NiO}$  в парах  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  по данным измерения магнитного потока ( $\Phi$ )
- Рисунок 3.5 – ИК-спектры металлического продукта, восстановленного из  $\text{CuO}$  в парах МДХС ( $\text{CuO} + \text{МДХС}$ ), и исходного модификатора-восстановителя ( $\text{МДХС}_{\text{исх.}}$ )
- Рисунок 3.6 – Рентгеновские дифрактограммы металлических продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением в  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и  $\text{CH}_4$
- Рисунок 3.7 – ИК-спектр металлического продукта ТГС, полученного последовательным восстановлением  $\text{CuO}$  в парах МДХС и в  $\text{CH}_4$
- Рисунок 3.8 – Временная зависимость величины сорбции воды ( $a$ ) для образца  $\text{Cu/T/A}$
- Рисунок 3.9 – Временная зависимость скорости сорбции воды ( $da/dt$ )

Рисунок 3.10 – РФЭ-спектры линий кислорода O1s: 1-исходного алюминия (ПАП-2); 2-алюминия, обработанного парами Алкамона; 3-алюминия после обработки парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе ЭГС

Рисунок 4.1 – Схема этапов процесса получения системы металл/подложка

Рисунок 4.2 – Снимок металлизированной поверхности пористого стекла, полученной последовательным восстановлением в парах ЭГС и в метане хлорида меди (II), хемосорбированного на стекле

Рисунок 4.3 – Рентгеновские дифрактограммы: 1 – образца 24, сформированного в условиях ТГС с использованием хемосорбции хлорида Cu (II) на ПС из газовой фазы; 2 – образца 21, полученного пропиткой ПС раствором  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с последующим термолизом и восстановлением в водороде

Рисунок 4.4 – Обоснование высокой гидрофобности образца Ni/СГ (ТГС) и его органофильности при измерении сорбции (а) паров воды (1) и н-гексана (2)

## **ТАБЛИЦЫ**

Таблица 3.1 – Сопоставление восстановительных и нуклеофильных свойств газообразных кремнийгидридных реагентов, используемых в условиях ТГС

Таблица 3.2 – Химический состав твердых продуктов взаимодействия соединений металлов с метилдихлорсиланом (МДХС)

Таблица 3.3 – Структурно – химические характеристики металлических продуктов ТГС, восстановленных в парах МДХС, с Si-C-группами на поверхности (РФЭС – РФЭ –спектроскопия)

Таблица 3.4 – Сопоставление экспериментальных значений величины сорбции воды (а) при  $t=145$  ч образцов на основе меди, модифицированных по различным программам

Таблица 3.5 – Математическое описание зависимости от времени <sup>\*</sup>) величины сорбции воды (а) и скорости сорбции воды ( $da/dt$ ) для образца Cu/Т/А

Таблица 3.6 – Значения энергий связи характеристических уровней кислорода и алюминия в поверхностном слое образцов до и после взаимодействия с парами воды в эксикаторе

Таблица 3.7 – Сопоставление опытных значений сорбции воды ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) при  $t = 145$  ч металлическими дисперсными образцами с хемосорбированными гидрофобными модификаторами

Таблица 3.8 – Величина поглощения влаги металлическими образцами в насыщенных парах воды

Таблица 4.1 – Энергии связи электронов (РФЭС) в исходных хлоридах металлов и в продуктах ТГС на различных подложках

Таблица 4.2 – Эмиссионные, структурные и водоотталкивающие свойства образцов

Таблица 4.3 – Поглощение паров воды при  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_s = 0,98 \pm 0,02$  ( $20^\circ\text{C}$ )

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Акт о внедрении результатов диссертации



ООО «Евразийская горно-геологическая группа» УНП 192518926  
 Адрес: 220004, Республика Беларусь, г.Минск, ул.Мележа 1, оф 402  
 тел.: +375 (29) 676 27 19



УТВЕРЖДАЮ  
 Генеральный директор  
 ООО «Евразийская  
 горно-геологическая группа»  
 И.В. Плескунов

№ 15/12 от 28.12.2023

#### АКТ

о внедрении (использовании) результатов  
 кандидатской диссертации  
 Нго Куок Кхань  
 по научной специальности 2.6.7. Технология  
 неорганических веществ

#### Комиссия в составе:

**Председатель:** И.В. Плескунов, генеральный директор ООО «Евразийская горно-геологическая группа» (ЕГГГ);

**Члены комиссии:** В. Н. Плескунов, к. т. н., технический директор ЕГГГ.  
 П. Ю. Малинский, главный инженер ЕГГГ;

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему: «Особенности технологии неорганического синтеза высокогидрофобных поверхностных соединений металлов с электроноакцепторными модификаторами», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в инновационной деятельности ЕГГГ при разработке темы: «Создание гидрофобных и органотфильных присадок на основе металлов (Fe, Cu, Al) для смазок, защитных покрытий и селективных сорбентов, используемых на горно-химических предприятиях» в виде:

- методик получения дисперсных поверхностно-модифицированных металлических присадок с высокими водоотталкивающими характеристиками (максимальная сорбция паров воды не более 0,03% от массы присадки);
- методики синтеза, программы моделирования режимов получения органотфильных присадок (свидетельство о гос. регистрации программы №2022662775) и рекомендаций по синтезу нанесенных металлических сорбентов, способных





ООО «Евразийская горно-геологическая группа» УНП 192518926  
 Адрес: 220004, Республика Беларусь, г.Минск, у.Мележа 1, оф 402  
 тел.: +375 (29) 676 27 19

избирательно поглощать углеводородные примеси из влажосодержащих газовых смесей.

Использование приведенных результатов, ориентируясь на выводы, рекомендации диссертации Нго К. К. и данные независимых испытаний образцов на предприятиях-партнерах ЕГГГ (ООО «ГСК-Шахтпроект», компания GMS и др.), позволит применять на горно-химических производствах более эффективные присадки и сорбенты, которые обеспечат защиту от коррозии металлоконструкций, снижение износа оборудования и улучшение экологической обстановки.

Результаты внедрялись при выполнении НИР по гранту Фонда содействия инновациям (дот. №16679ГУ/2021) по теме: «Разработка поверхностно-модифицированных дисперсных наполнителей на основе металлов для органических композиций различного назначения».

Ожидаемый экономический эффект составляет не менее 7 млн. руб./год. Результаты диссертации К. К. Нго обладают практической ценностью и экономической целесообразностью.

**Председатель комиссии:**

Генеральный директор

И. В. Плескунов

**Члены комиссии:**

Технический директор, к.т.н.

В. Н. Плескунов

Главный инженер

П. Ю. Малинский



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022662775

**Программа моделирования режимов модифицирования  
присадок для достижения высоких потребительских  
свойств**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Нго Куок Кхань (VN), Сырков Андрей Гордианович  
(RU)*

Заявка № 2022662354

Дата поступления 04 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 07 июля 2022 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Паспорт на ГКЖ-94

Общество с ограниченной ответственностью  
**“Химпродукт”**  
 140000, Россия, Московская область  
 г.Люберцы, Октябрьский проспект, д.259А



Авиационный  
регистр МАК



**ХИМПРОДУКТ**

ИНН 5027060165 КПП 502701001  
 ОГРН 1075027004920 ОКПО 99176106  
 Тел. +7 495 789 96 36 Факс +7 495 554 94 89  
 www.chemproduct.ru info@chemproduct.ru

Система менеджмента  
качества сертифицирована  
ISO 9001:2008 TÜV Thüringen e.V.

#### КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКАЯ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ 136-41

<b>Синонимы</b>	Этилгидридсилоксан, жидкость ГЮК-94
<b>НТД</b>	ГОСТ 10834-76
<b>Состав</b>	Представляет собой этилгидросилоксановый полимер.
<b>Применение</b>	Предназначена для придания гидрофобных (водоотталкивающих) свойств различным материалам, тканям, бумаге и коже. Для улучшения влагостойкости асбоцементных и гипсокартонных плит, керамических материалов, фарфоровых и стеклянных изоляторов и строительных материалов. Для приготовления антиадгезионных смазок для стеклоформирующих поверхностей. Применяется в хлебопекарной промышленности в качестве антиадгезионного и коррозионностойкого покрытия.
<b>Особенности</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Малоопасна для людей и окружающей среды;</li> <li>● Не изменяет внешнего вида материала;</li> <li>● Хорошо растворяется в органических растворителях;</li> <li>● Инертна и не токсична.</li> </ul>
<b>Упаковка</b>	Полиэтиленовая, стеклянная и металлическая тара различной емкости. Стандартная норма отгрузки: 1; 5; 10; 20; 200. Возможна нестандартная фасовка по согласованию с потребителем.
<b>Транспортировка</b>	Транспортировка возможна любым видом транспорта в соответствии с правилами перевозки грузов. При транспортировке не опасна.
<b>Хранение</b>	Хранение в закрытой таре при температуре не выше плюс 30°C в закрытых сухих складских помещениях, предохраняя от влаги и прямых солнечных лучей. Гарантийный срок хранения – 12 месяцев.
<b>ООН №</b>	-
<b>Класс опасности</b>	-

Физико-химические характеристики:

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Бесцветная или светло-желтая жидкость без механических примесей. Допускается легкая опалесценция
Содержание активного водорода, %	1,30-1,42
Кинематическая вязкость при 20°C, сСт	50-165
Реакция среды (рН водной вытяжки)	6,0-8,0
Гидрофобизирующая способность, ч, не менее	3
Температура вспышки, °C	75
Температура самовоспламенения, °C	280
Температура застывания, °C, не выше	Минус 60
Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	0,995-1,003

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

## Паспорт на Алкамон ОС-2

УДК 677.041.42:006.354

Группа Л23

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

АЛКАМОН ОС-2

Технические условия

Alkamon OS-2. Specifications

ГОСТ  
10106—75

ОКП 24 8223 0000

Дата введения 01.01.77

Настоящий стандарт распространяется на алкамон ОС-2 — катионное вспомогательное вещество. Алкамон ОС-2 — густая вязкая масса от желтого до желто-коричневого цвета — предназначен для применения в качестве мягчителя и антистатика в текстильной и трикотажной промышленности, в деревообрабатывающей промышленности и промышленности химических волокон в качестве антистатика.

Алкамон ОС-2 относится к биологически «мягким» препаратам (степень биологического окисления в сточных водах 80 %).

Требования настоящего стандарта являются обязательными.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

## 1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1а. Алкамон ОС-2 должен быть изготовлен в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

**(Введен дополнительно, Изм. № 2).**

1.1. По физико-химическим показателям алкамон ОС-2 должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице.

Наименование показателя	Норма
1. <b>(Исключен, Изм. № 3).</b>	
2. Внешний вид водного раствора алкамона ОС-2 с массовой долей 0,5 %.	Мутный, без капель масла. Допускается опалесценция раствора
3. рН водного раствора алкамона ОС-2 с массовой долей 0,5 %.	3,5—5
4. Массовая доля связанного азота, %	2,0—2,6
5. Разность устойчивости окраски к «поту» между окрашенными образцами миткаля, обработанными и необработанными алкамоном ОС-2, в баблах (оценка по закрашиванию белого миткаля)	1

**(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).**

## 2. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

2.1. Приемка — по ГОСТ 6732.1.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1975

© ИПК Издательство стандартов, 1999

Переиздание с Изменениями

Знак опасности груза — по ГОСТ 19433 (класс 9, подкласс 9.1, категория 9.1.5, классификационный шифр 9153).

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

4.3. Транспортирование — по ГОСТ 6732.5.

**(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).**

4.4. Алкамон ОС-2 хранят в складских помещениях в упакованном виде.

#### 5. ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

5.1. Изготовитель гарантирует соответствие продукции требованиям настоящего стандарта при соблюдении условий хранения.

5.2. Гарантийный срок хранения алкамона ОС-2 — один год со дня изготовления.

**(Измененная редакция, Изм. № 2).**

#### 6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. Алкамон ОС-2 — горючее вещество. Температура вспышки — 133 °С, температура воспламенения — 152 °С, температура самовоспламенения — 327 °С. Огнетушащие средства: химическая пена, водяной пар, песок.

Предельно допустимая концентрация алкамона ОС-2 в водоемах санитарно-бытового пользования составляет 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

**(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

6.2. Алкамон ОС-2 — вещество умеренно опасное, 3-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007, обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз. Помещение, где проводится работа с продуктом, должно быть оборудовано общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией. Ежедневно следует проводить влажную уборку помещения. Места возможного паровыделения должны быть оборудованы местными отсосами.

**(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).**

6.3. При отборе проб, испытании и применении продукта следует применять индивидуальные средства защиты от попадания продукта на кожные покровы, слизистые оболочки глаз, органы дыхания и пищеварения по ГОСТ 12.4.011 и ГОСТ 12.4.103. С кожи и слизистых оболочек продукт удаляют водой.

Газообразные и твердые отходы в производстве отсутствуют, а жидкие отходы (сточные воды) проходят очистку на заводских очистных сооружениях.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**