

На правах рукописи

КУЩЕНКО Алексей Николаевич



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

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

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

Санкт-Петербург – 2020

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

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Сырков Андрей Гордианович

Официальные оппоненты:

Тутов Евгений Анатольевич

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

Пак Вячеслав Николаевич

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

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

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 27 августа 2020 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ПОНОМАРЕВА
Мария Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

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

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

Основные задачи исследования:

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

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

3. Провести сравнительное сопоставление величин сорбции воды (моль/м²) и гидрофобных свойств образцов на основе меди и аналогично модифицированных образцов на основе алюминия и никеля, а также образцов, полученных методом ТГС, на основе никеля и железа.

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

Научная новизна. При изучении изотерм сорбции паров воды на образцах дисперсной меди, модифицированных путем наслаивания разноразмерных молекул аммониевых соединений и органогидридсилоксана, установлено, что измеримая адсорбция воды имеет место при относительном давлении p/p_0 в интервале 0,7–0,8; изотермы сорбции воды относятся к изотермам III типа, что подтверждает достаточную гидрофобность образцов. Построен ряд усиления гидрофобности образцов, в зависимости от использованной схемы хемосорбции веществ-модификаторов на поверхности меди. Временные зависимости сорбционных характеристик (a , $1/a$) при длительности взаимодействия образцов на основе меди с насыщенными парами воды ($p/p_0=0,98\pm0,02$) до 216 часов впервые описаны суперпозицией на основе функции Гаусса и линейной функции. При сопоставлении сорбционных свойств образцов, синтезированных разными методами, обнаружено, что наибольший гидрофобный эффект поверхности соответствует образцу на основе железа, полученному в условиях ТГС.

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

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

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

Методология и методы исследования. Получение поверхностно-модифицированных металлов методом ТГС осуществляли на установке проточного типа, в которой предусмотрены системы очистки используемых газов-восстановителей (CH_4 , NH_3 , H_2) и газов носителей (Ar , N_2) от следов влаги и кислорода. Температуру синтеза контролировали потенциометрически ХА-термопарами и поддерживали постоянной в изотермной зоне (на сетке реактора) с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Пары кремнийгидридных восстановителей – метилдихлорсилана (МДХС) и гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ) на основе этилгидридсилоксана – подавали в токе аргона (расход не более 0,25 л/мин). Размер частиц исходной твердой фазы не превышал 0,5–0,8 мм; использовали порошки оксидов Ni (II), Cu (II), Fe (II) или дихлоридов никеля и меди, полученных обезвоживанием соответствующих кристаллогидратов, которые имели близкую поверхность (не более нескольких $\text{м}^2/\text{г}$) и квалификацию "х.ч." Применяемые порошки соединений металлов перед напуском в реактор газообразных гидридных восстановителей проходили обязательную стадию сушки до постоянной массы в токе очищенного Ar (о.с.ч.) и температуре не ниже 340°C . Используемые аргон и CH_4 проходили многостадийную очистку от примесей кислорода и влаги с заключительным этапом вымораживания примесей на цеолитовой ловушке, опущенной в низкотемпературную баню (-160°C). Образование металла в ходе ТГС доказывали рентгенографически, при восстановлении никеля – ферромагнетизмом полученных образцов и по изменению магнитного потока *in situ*, помещая реактор с образцом в катушку индуктивности микровеберметра Ф050, а также методом РФЭ-спектроскопии и химическим анализом.

В качестве адсорбатов для модифицирования металла путем насаивания разноразмерных молекул на поверхности дисперсных металлов (Cu, Ni, Al) были использованы следующие вещества. Пары гидрофобизирующей жидкости ГКЖ-94 на основе этилгидридсилоксана и препараты на основе ЧСА: алкамон (А) с высокомолекулярным C_{17} -углеводородным радикалом у атома азота и триамон (Т) с C_1 - C_2 -углеводородными радикалами, отвечающий химической формуле $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}_4^-]$. Процесс осуществляли при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и давлении паров ЧСА на уровне $0,8 \pm 0,2$ мПа. В качестве новой твердой подложки использовали порошок медный

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

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

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

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

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

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

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

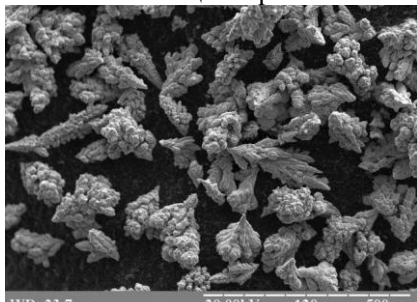


Рисунок 1 – Исходный ПМС-1 (Cu)

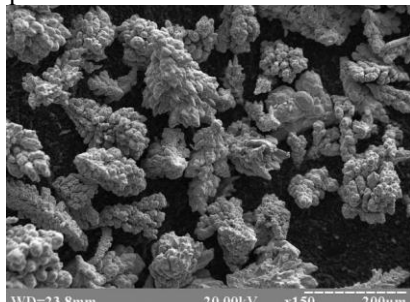


Рисунок 2 – ПМС-1 после поочередной обработки парами Т и А

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

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

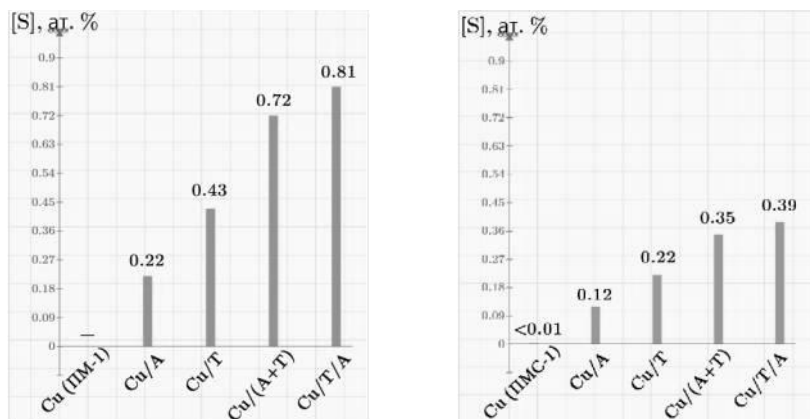


Рисунок 3 – Концентрация серы в образцах в зависимости от марки исходной меди (ПМС-1 слева и ПМС-1) и выбранной схемы адсорбции ЧСА на металле (данные EDX-спектроскопии, режим 6 кВ)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

На основе данных, приведенных на рисунке 5, а также в таблице 5, можно сделать вывод, что наибольшим гидрофобным эффектом (наименьшим $a_{\text{H}_2\text{O}}$) обладает образец вида Cu/A/ГКЖ с последовательно нанесенными алкамоном и этилгидридсилоксаном. Названный эффект для образцов, сорбционная активность которых охарактеризована на рисунке 5, увеличивается в ряду (2) (сравнение произведено для $t=145$ ч):

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

Усиление гидрофобных свойств

Таблица 5 – Средние значения величины сорбции паров воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s=0,98\pm0,02$) разными образцами во временном интервале $24 \leq t \leq 216$ ч

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

^{*)} $a_{\text{ср.}}$ в % получали умножением a в г/г на 100

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

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

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

Таблица 6 – Величины сорбции паров воды при $p/p_0=0,98$ и $t=168$ ч для металлических продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением исходных MCl_2 или ОСК в парах МДХС (340°C) и в токе CH_4 (600°C)

Вид образца	$\text{NiCl}_2 + \text{МДХС} + \text{CH}_4$	$\text{NiCl}_2 + \text{МДХС} + \text{CH}_4(\text{H}_2)$	$\text{NiCl}_2 + \text{МДХС} + \text{CH}_4(\text{NH}_3)$	$\text{CuCl}_2 + \text{МДХС} + \text{CH}_4$	ОСК + МДХС + CH_4
№ образца	1	2	3	4	5
a , ммоль/м ²	0,027 –	0,030 *(0,110)	0,041 *(0,130)	0,021 –	0,014 *(0,056)

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

Исследовали образцы, синтезированные восстановлением до металла ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$) из твердых обезвоженных дихлоридов NiCl_2 или CuCl_2 . На первом этапе восстановления дихлорид металла обрабатывали парами метилдихлорсилана (МДХС) в токе аргона, на втором этапе – метаном – в одинаковых температурных условиях. В ряде случаев (см. образцы 2 и 3) восстановленный продукт, с целью удаления микропримесей хлора в объеме твердой фазы, дополнительно выдерживали 1 час в атмосфере водорода (H_2) или аммиака (NH_3) при температуре 450°C . Образец 5 получали восстановлением оленегорского суперконцентрата (ОСК), в составе которого 99,5 масс.% Fe_3O_4 . Значения величин сорбции воды в таблице 6, измеренные для свежеприготовленных металлических продуктов ТГС (см. верхнюю строчку значений a), показывают, что сорбция убывает, в зависимости от вида металла, в ряду $\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$ от 0,027 до 0,014 ммоль/м². Полученные значения сорбции воды Fe-содержащими образцами находятся на уровне 0,010–0,015 ммоль/м², характерном для высокогидрофобных адсорбентов, созданных киевской научной школой (Неймарк, Слиякова, Денисова и др.) в Институте физической химии АН УССР. Даже после 30 лет хранения металлические продукты ТГС, как показали наши исследования в 2020 г. превосходят по гидрофобности поверхностно-модифицированные в парах ЧСА никель и медь (см. таблицы 6 и 7).

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

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

Обратим внимание, что металлические продукты ТГС, хранившиеся десятки лет, показывают более высокую устойчивость к воздействию паров воды в экстремальных условиях, чем свежеприготовленные образцы на основе меди ПМС-1. Этот вывод справедлив и относительно самого исходного порошка меди ПМС-1, поверхность которого стабилизирована гидрофобизирующими добавками ПАВ. Величина сорбции паров воды на только что извлеченном из герметичной заводской упаковки порошке ПМС-1 составляет 1,5 ммоль/м². В аналогичных условиях испытаний сорбция воды на твердых продуктах ТГС составляет не более 0,1 ммоль/м², то есть она более чем в 10 раз ниже.

Объяснять худшую гидрофобность образцов на основе ПМС-1 и порошка никеля ПНК-УТЗ их повышенной дисперсностью не представляется логичным, так как их поверхность (0,14–0,50 м²/г) существенно ниже поверхности продуктов ТГС (10–15 м²/г).

Таблица 8 – Величина сорбции воды (р/р₀=0,98, 168 ч), химический состав металлических продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением в МДХС и CH₄, и параметры РФЭ-спектра образцов

<i>a</i> , ммоль /м ²	Соедине ние, из которого получен металл (М)	Содержание в металлическом продукте, мас.%			E _{Si2p} , эВ	Химичес кий сдвиг уровня M2p3/2, эВ
		М	Si	C (EDX)		
0,027	хлорид Ni (II)	96,0±0,1	2,3±0,2	1,6±0,1	104,8	2,4
0,030	оксид Ni (II)	95,8±0,3	2,4±0,1	1,7±0,1	105,7	1,4
0,024	оксид Cu (II)	95,3±0,1	2,3±0,7	1,4±0,2	103,8	2,5
0,016	оксид Fe (II)	94,5±0,5	0,8±0,4	1,4±0,2	102,4	4,9

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

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

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

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

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

– определение химических потенциалов $\{\mu_i^{(k)}\}$ всех возможных форм. В качестве исходных термодинамических характеристик основных соединений при моделировании систем $\text{CuCl}_2\text{--SiH}_4$ и $\text{CuCl}_2\text{--NH}_3$ использованы соответствующие стандартные тепловые эффекты ΔH° фазовых превращений, температурные зависимости стандартных изобарных теплоемкостей C_p веществ. Эти данные (в случае $\text{CuCl}_2\text{--SiH}_4$ для 30 веществ) взяты из базы данных программного продукта ASTICS, прошедшей многократную проверку на достоверность и корректность, в том числе, – на кафедре физической химии СПбГТИ(ТУ) [Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. V.41. N1. 3 (2016)]. Результаты ТДМ, приведенные на рисунке 6, в целом, подтверждают опытные данные первых исследователей ТГС металлов. При температурах ТГС (320–340°C в SiH_4 и 440–460°C в NH_3) образуется металл; в брутто-реакциях процессов реализуются молярное отношение металл/хлорсилан = 1 (система $\text{CuCl}_2\text{--SiH}_4$), а для системы $\text{CuCl}_2\text{--NH}_3$ молярное отношение металл/хлороводород = 1/2. Сделанные расчеты детализируют механизм восстановления CuCl_2 в NH_3 : процесс восстановления до металла проходит через промежуточную стадию образования монохлорида меди CuCl , что подтверждает выполнение правила Байкова и для ТГС. Конкурирующие процессы нитридирования металла (в NH_3) и силицирования его в SiH_4 в условиях ТГС, согласно ТДМ, маловероятны, подтверждая данные рентгенофазового анализа и РФЭ-спектроскопии [Journal of Mining Institute. V.239. 550 (2019)].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы:

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

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

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

3. В результате сравнительного анализа величин сорбции воды при повышенном давлении паров ($p_{H_2O}/p_0=0,98\pm0,02$) металлическими порошками на основе меди, никеля и алюминия, модифицированными путем насаивания разноразмерных молекул ЧСА, и металлическими продуктами ($M=Ni, Cu, Fe$) ТГС выявлено, что наиболее устойчивым к воздействию паров воды оказался твердый продукт ТГС на основе железа с защитной кремнийорганической пленкой на поверхности. Усиление гидрофобности для Fe-продукта ТГС объяснено достаточно прочной химической связью металла с кремнием защитной пленки и подтверждено методом РФЭ-спектроскопии.

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

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК

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

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

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

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

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

Публикации в прочих изданиях:

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

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

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

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

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

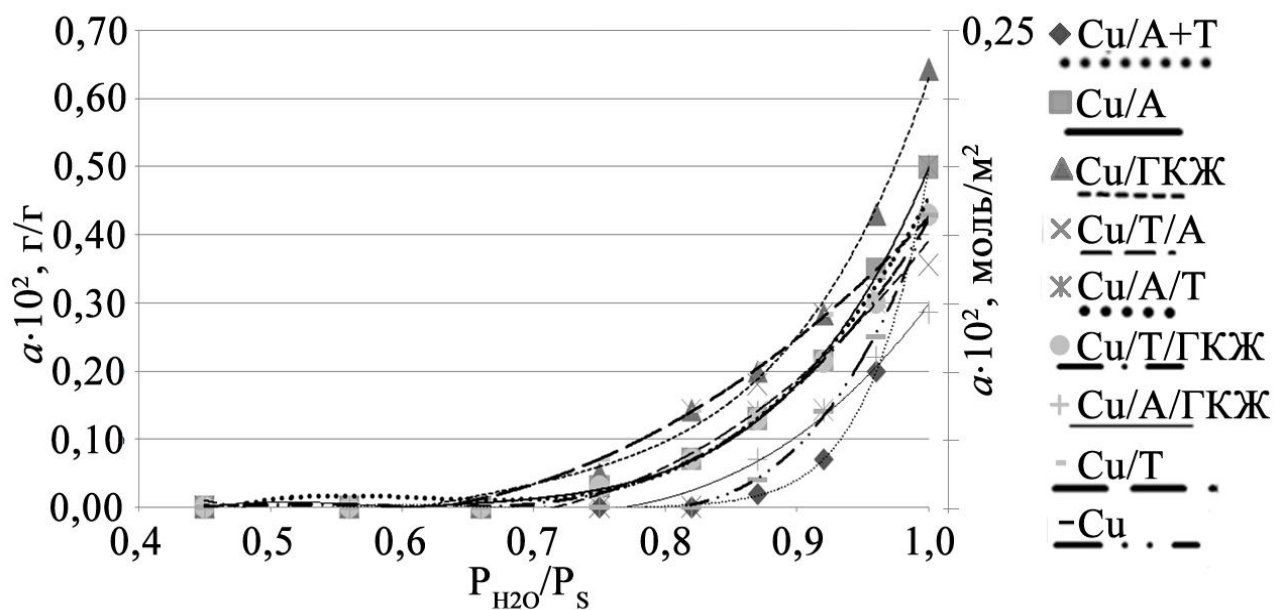


Рисунок 4 – Зависимость сорбции паров воды (a) для образцов на основе меди от относительного давления ($20 \pm 2^\circ\text{C}$)

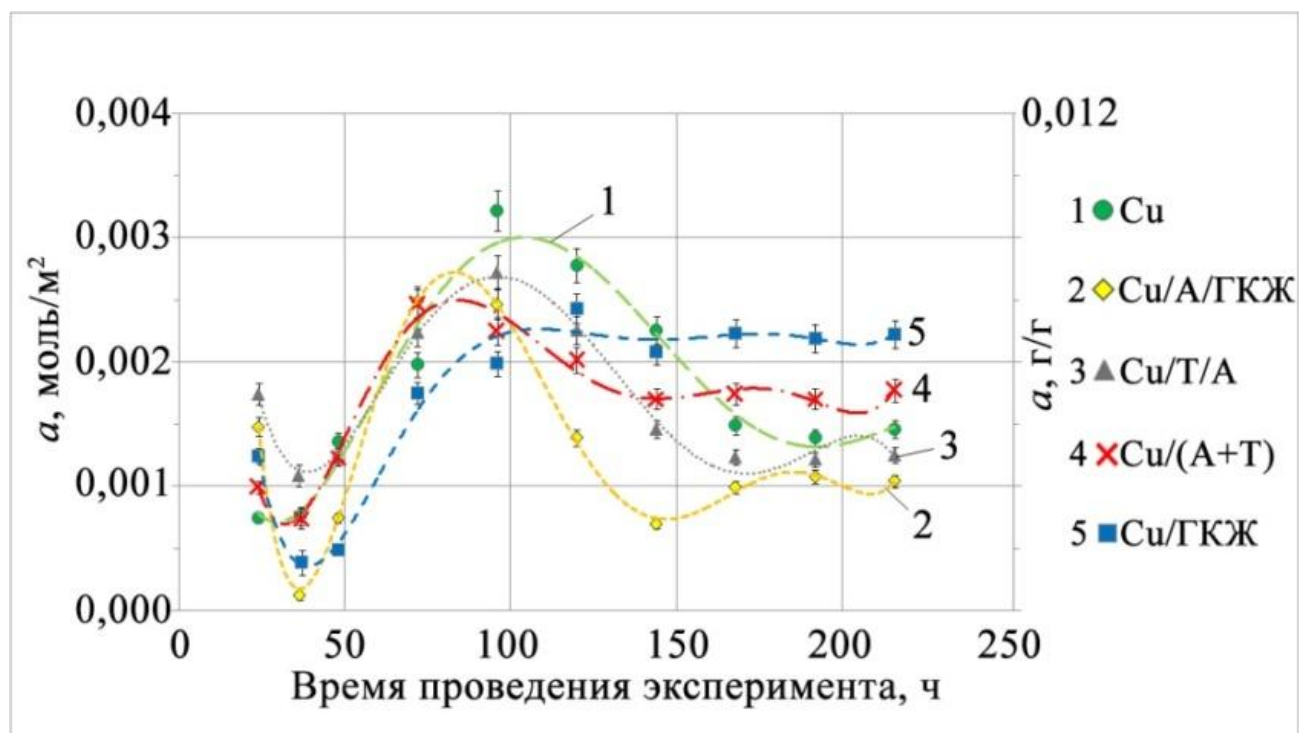


Рисунок 5 – Зависимость величины сорбции воды образцами на основе меди от времени взаимодействия с парами воды ($P_{H_2O}/P_s = 0.98 \pm 0.02$)

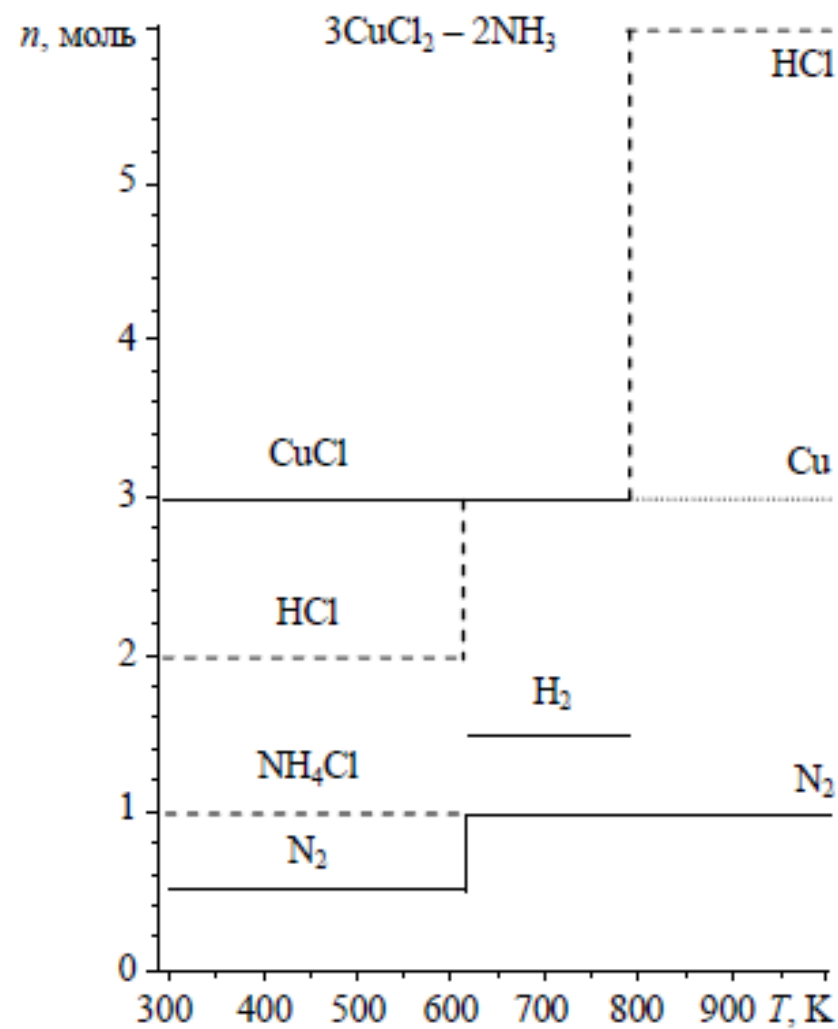
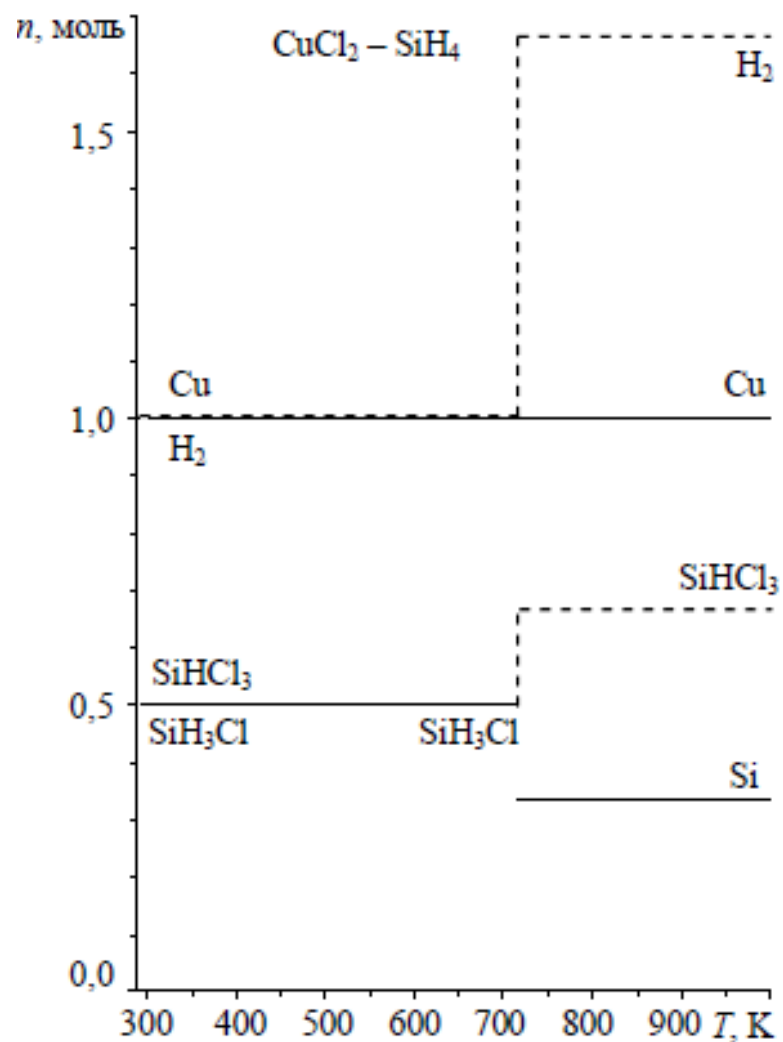


Рисунок 6 – Влияние температуры на процесс восстановления дихлорида меди в атмосфере моносилана (слева) и аммиака по данным термодинамического моделирования с использованием программного продукта ASTICS