

# Особенности технологии неорганического синтеза высокогидрофобных металлов, содержащих поверхностные соединения с электроноакцепторными модификаторами

УДК 669.24:669:3:544.72



**А. Н. Кущенко,**  
ассистент кафедры общей и технической физики, канд. техн. наук,  
эл. почта: Kuschenko\_AN@pers.spmi.ru



**А. Г. Сырков,**  
профессор кафедры общей и технической физики, докт. техн. наук,  
эл. почта: Syrkov\_AG@pers.spmi.ru



**К. К. Нго,**  
аспирант кафедры химических технологий и переработки энергоносителей,  
эл. почта: ngoquockhanh292@mail.ru

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия

## Введение

В арсенал методов современной металлургии входят не только традиционные процессы извлечения металлов путем восстановления твердофазного сырья и легирования металлов [1–3], но и инновационные подходы, основанные на применении нанотехнологий и тонкого неорганического синтеза [4–6], которые базируются на принципах молекулярного наслаивания (химической сборки) твердых веществ [7–9].

Развитием технологии молекулярного наслаивания, предложенной и экспериментально обоснованной В. Б. Алесковским, С. И. Кольцовым и их учениками [7, 10, 11], в области металлургии и модифицирования поверхности металлов в последние десятилетие являются метод твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов (Ni, Cu, Fe, Zn) и наслаивание разноразмерных молекул аммониевых и кремнийгидридных соединений на металле (Al, Cu, Ni) [5, 12, 13]. Особенности перечисленных подходов к синтезу металлосодержащих веществ состоят в следующем. С самого начала процессов в синтезе участвует твердое тело, выступающее в качестве исходной подложки — матрицы для формирования необходимой структуры; температурные условия не допускают деструкции в газовой фазе

Методом твердотельного гидридного синтеза (ТГС), который основан на восстановлении в проточном реакторе твердых соединений металлов летучими элементами водородными соединениями в области термостабильности последних, получены дисперсные «объемные» и нанесенные на кремнеземные подложки металлические продукты, содержащие на поверхности хемосорбированные молекулы различных кремнийгидридных восстановителей. Впервые восстановительные свойства кремнийгидридных реагентов сопоставлены с их нуклеофильными свойствами, которые оценены согласно квантово-химическим расчетам, выполненным с помощью программы HyperChem. Подтверждено, что на начальном этапе восстановления  $\text{NiCl}_2$  нуклеофильные свойства изученных реагентов со связью Si–H в структуре молекулы связаны симбатной зависимостью с достигаемой степенью восстановления до металла. Установлено, что при прочих равных условиях степень восстановления в зависимости от вида восстановителя увеличивается в ряду: пары метилдихлорсилана, пары метилгидридсилоксана, пары этилгидридсилоксана, моносилан. Опыты показали, что для восстановления оксидного сырья намного эффективнее использование не моносилана, а метилдихлорсилана (МДХС). Последнее, хлорируя оксид, облегчает его восстановление и обеспечивает более глубокое восстановление. Последнее в парах МДХС позволяет, в зависимости от вида металла и исходного твердофазного сырья, регулировать удельную поверхность металлического продукта в диапазоне  $40\text{--}120\text{ м}^2/\text{г}$ . Показано, что последовательное восстановление исходных соединений (сырья) в парах МДХС и в метане приводит к формированию металлического продукта ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ) с высокогидрофобной поверхностью. Впервые методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии систематически изучены возможности регулирования энергии связи электронов характеристического уровня металла ( $M2p_{3/2}$ ), восстановленного в условиях ТГС на кремнеземных подложках. Увеличение энергии связи уровня  $M2p_{3/2}$  металла на силикагеле, отражающее степень стабилизации металла на подложке, в зависимости от вида восстановителя, происходит в последовательности  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ . Установлено, что наиболее сильные водоотталкивающие свойства, сопоставимые со свойствами супергидрофобного кремнийорганического адсорбента полиметилсилоксана, демонстрируют образцы силикагеля, металлизированные никелем в условиях ТГС. Металлизированные медью в тех же условиях образцы пористого стекла, обладая достаточной гидрофобностью, стабильностью и улучшенными эмиссионными характеристиками, способны конкурировать с наноуглеродными структурами в качестве перспективного материала для изготовления холодных катодов.

**Ключевые слова:** металлургия никеля, меди, восстановление металлов на кремнеземных подложках, твердотельный гидридный синтез, нанотехнологии, нуклеофильные свойства, влагостойкость.

**DOI:** 10.17580/tsm.2023.08.11

подводимых к подложке летучих реагентов [7, 8, 10]. Кроме этого, твердофазный синтез, как правило, проводят в проточной системе (проточном реакторе); обязательной стадией процесса является хемосорбция реагента-модификатора, поступающего из газовой фазы, на твердой подложке с предварительно подготовленной поверхностью, обладающей контролируемым набором функциональных групп [8, 12, 14]. Перечисленные особенности практической реализации твердофазного синтеза позволяют получать целевой продукт, в том числе металлический, с высокой воспроизводимостью структуры и свойств [6, 12, 13], достигая точности регулирования состава и строения синтезируемого вещества, вплоть до монослоя поверхностных атомов (молекул) [8, 10, 12]. Следует отметить, что необратимая хемосорбция восстановителя — модификатора на металле в ходе ТГС металлического продукта [12] или наслаивания веществ, обладающих донорно-акцепторными свойствами [13, 14], согласно теории В. Б. Алесковского, приводит к формированию достаточно прочных поверхностных химических соединений металла с адсорбированными молекулами [8, 10, 12]. Адсорбированные вещества-модификаторы, согласно представлениям, развитым научной школой В. Б. Алесковского, образуют единую квантово-химическую систему со всем металлическим образцом, а не только с его приповерхностным слоем [10, 15, 16]. Дисперсные металлические продукты ТГС и полученные путем последовательной хемосорбции аммониевых и кремнийгидридных соединений на промышленно выпускаемых порошках металлов (Al, Cu, Ni) представляют интерес и перспективны для применения в металлургии [13] при производстве батарей, аккумуляторов в нанoeлектронике, магнитооптоэлектронике, при создании новых материалов в сорбционных и каталитических процессах, а также в триботехнике [12, 14, 17]. Возможности ТГС металлов особенно актуальны для разработки высокогидрофобных и супергидрофобных металлических материалов [6, 12, 18]. Подобные решения востребованы для получения наноструктурированных металлов с улучшенными противокоррозионными, антифрикционными свойствами [6, 19, 20], создания новых эффективных присадок и наполнителей в смазках, защитных покрытиях и металлокомпозитах различного функционального назначения [21–23]. Восстановление гидридными реагентами ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и др.) в условиях ТГС соответствует актуальному тренду развития водородных технологий и энергетики [24], но, в отличие от восстановления металлов в водороде, характеризуется минимальной газовой коррозией металла [12, 13, 25]. В научной литературе недостаточно освещен вопрос сопоставительного анализа возможностей ТГС металлов в газовых средах кремнийгидридных восстановителей (моносилана, метилдихлорсилана, различных органогидридсилоксанов). Вместе с тем названные реагенты уже показали себя перспективными

восстановителями и модификаторами металлов. Электроноакцепторные свойства кремния в перечисленных выше кремнийгидридных реагентах способны обеспечивать необратимую хемосорбцию этих реагентов, создавать новые функциональные группы на металле, получать металлический продукт с улучшенными свойствами [12, 13]. Малоизученными объектами являются также металлизированные кремнеземные подложки, полученные восстановлением хемосорбированных на кремнеземе хлоридов металлов ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}$  и др.) в условиях ТГС.

Цель данной работы — анализ структурно-кинетических особенностей получения металлических продуктов в различных кремнийгидридных средах, а также состояния металла, восстановленного в условиях ТГС на кремнеземных подложках, и перспективы практического использования синтезированных композитных материалов типа двумерный слой металла — подложка.

### Методы синтеза и исследований

Восстановление металлооксидного сырья и твердых хлоридов Ni(II), Cu(II) и других металлов проводили в температурной области термостабильности в газовой фазе используемых гидридных восстановителей  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и паров кремнийорганической жидкости на основе этил- или метилгидридсилоксана ( $340^\circ\text{C}$ ),  $\text{CH}_4$  ( $500\text{--}600^\circ\text{C}$ ),  $\text{NH}_3$  ( $450^\circ\text{C}$ ). Применяли газы из баллонов: моносилан (ВЧ), используемый для получения полупроводникового кремния; метан (ВЧ), аммиак (Ч); для сравнительных опытов — водород марки А. Аргон (ОЧ) или азот (ОЧ) использовали в качестве газаносителя паров метилдихлорсилана (МДХС) и кремнийорганических жидкостей ГКЖ-94 (ГОСТ 10834–76. Жидкость гидрофобизирующая 136-41. Технические условия), ГКЖ-94М (ТУ 6-02-694-76. Жидкость гидрофобизирующая 136-157М). Источником паров МДХС ( $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ) служил перегнанный жидкий МДХС (ОЧ) с абсолютным показателем преломления  $n = 1,400$  при  $20^\circ\text{C}$ . В качестве исходных твердых соединений металла применяли дихлорид никеля, дихлорид меди (ХЧ), оксиды двухвалентных металлов: Ni (Ч), Cu (ЧДА), Fe (Ч). Нанесение (хемосорбцию) хлоридов металлов из газовой фазы осуществляли на следующие кремнеземные подложки: силикагель (СГ) марки ШСК и гидридполисилоксан (ГПС), содержащий на поверхности связи Si–H. Удельная поверхность  $S_{\text{уд}}$ . СГ составляла  $220\text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор  $0,96\text{ см}^3/\text{г}$ , преобладающий размер пор 8 нм. Для ГПС:  $S_{\text{уд}}$ . около  $500\text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор  $0,8\text{ см}^3/\text{г}$ , средний размер пор 4 нм. Температура нанесения хлоридов металлов в токе аргона на подложки, сообразуясь с разной летучестью используемых хлоридов, составляла: для  $\text{FeCl}_3$  —  $280^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuCl}_2$  —  $490^\circ\text{C}$ ,  $\text{NiCl}_2$  —  $600^\circ\text{C}$ . Перед напуском  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , Ar в проточный реактор с сеткой указанные газы дополнительно осушали и очищали от микропримесей кислорода [12, 13]. На заключительном этапе газ пропускали через цеолитную ловушку,

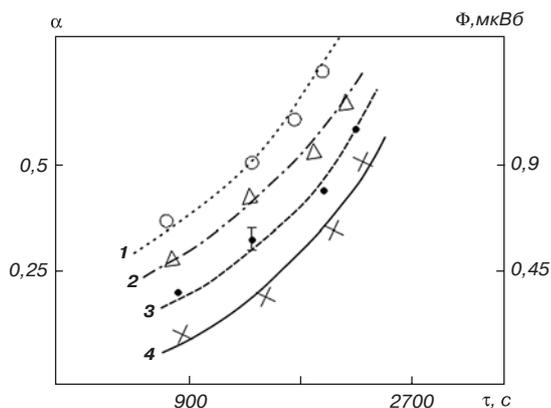


Рис. 1. Зависимость степени восстановления до металла  $\alpha$  и магнитного потока  $\Phi$  от времени взаимодействия  $\text{NiCl}_2$  при  $350^\circ\text{C}$  с моносиланом (1), парами ЭГС (2), парами МГС (3), метилдихлорсилана ( $V_{\text{газа}} = 0,5$  л/мин) (4)

Таблица 1

**Сопоставление восстановительных и нуклеофильных свойств газообразных кремнийгидридных реагентов, используемых в условиях ТГС**

Показатель	Реагент			
	$\text{SiH}_4$	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

помещенную в низкотемпературную ( $-160^\circ\text{C}$ ) баню. Очистка от кислорода проходила на активированной меди, нанесенной на силикагель [13], при нагревании до  $200^\circ\text{C}$ .

Основные методики характеристики структуры восстановленных до металла образцов, адсорбционного модифицирования металлических порошков никеля (ПНК-УТЗ), меди (ПМС-1), алюминия (ПАП-2), а также измерения влагопоглощения образцов описаны в работе [12]. Состояние металла в исходном твердом соединении и образцах, восстановленных гидридными реагентами, оценивали по энергии электронов характеристического уровня  $\text{Ni}2p_{3/2}$ ,  $\text{Cu}2p_{3/2}$  или  $\text{Fe}2p_{3/2}$  (в образцах для сравнения), которую определяли методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭ). Погрешность в измерении энергии связи ( $E_{\text{св}}$ ) составляла  $\pm 0,1$  эВ. РФЭ-спектры образцов были получены на приборе Escalab 220iXL. Исследуемые образцы в токе аргона переносили из реактора в специальные герметичные контейнеры. Для переноса образцов в камеру спектрометра системы ввода проб требовалось не более 2 мин. Давление в камере анализатора при съемке РФЭ-спектров составляло  $10^{-7}$  мм рт. ст.

### ТГС металлов в среде кремнийгидридных реагентов

Ранее, до начала работ научного коллектива авторов настоящей статьи, восстановление металлов моносиланом и его летучими производными в лабораторной практике в промышленном масштабе для получения

металлургической продукции не использовали. Имевшиеся работы касались восстановления до металла в растворах алкилсиланами неорганических галогенидов [26] или  $\text{PdCl}_2$  на поверхности водородно-кремнеземного адсорбента гидридполисилоксана, содержащего в структуре связи  $\text{Si}-\text{H}$  [27]. Авторы первыми приступили к изучению реакции восстановления газообразными кремнийгидридами до металла твердых хлоридов и иных соединений  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ . Отказ от традиционного восстановления кремнийгидридами в растворах обусловлен следующим. Трудно восстановить до металла соединения благородных металлов. Сложно избежать загрязнения металла компонентами раствора, в том числе продуктами окисления кремнийгидридов, а также достижения равновесных условий в растворах, которые неблагоприятны для воспроизводимого синтеза металлического продукта [8, 12, 13]. Сопоставим восстановительные и нуклеофильные свойства  $\text{SiH}_4$ , паров  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  (МДХС), паров ГКЖ-94 и ГКЖ-94М, где активными веществами-восстановителями выступают этилгидридсилоксан (ЭГС) и метилгидридсилоксан (МГС) соответственно.

Анализ данных эксперимента (рис. 1) показывает, что наиболее полно за первые 40 мин никель восстанавливается в среде моносилана, а степень восстановления до металла в зависимости от вида кремнийгидридного реагента усиливается в ряду: метилдихлоридсилан < МГС < ЭГС < моносилан. Степень восстановления до металла контролировали по изменению магнитного потока  $\Phi$  в реакторе *in situ*, опираясь на калибровочный график  $\alpha = f(\Phi)$  для восстановления  $\text{NiCl}_2$  в водороде, где полное восстановление ( $\alpha = 1$ ) отвечало значению  $\Phi = 1,80 \div 1,82$  мкВб, измеренному на микровеберметре Ф5050 [13, 28].

Нуклеофильные свойства гидридных восстановителей оценивали по величине энергии нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) соответствующих молекул. Если значение энергии НВМО положительное, можно говорить о наличии нуклеофила, если значение этой энергии отрицательное, молекула является электрофилом [29]. Нуклеофил — любой атом или группа атомов, являющихся донором электронов. Поскольку в процессе восстановления металла кремнийгидрид передает электроны металлу, восстановительные свойства логично соотносить с нуклеофильными свойствами кремнийгидридного реагента [30].

Результаты табл. 1 свидетельствуют, что энергия НВМО увеличивается от метилдихлорсилана к моносилану по мере возрастания степени восстановления до металла. Квантово-химические расчеты энергии НВМО были выполнены с помощью программного продукта HyperChem [29] В. Р. Кабировым по просьбе авторов [30, 31].

Для корректного сопоставления кинетических данных по степени восстановления дихлорида никеля до металла соблюдали следующие равные условия:

температура проведения опытов, расход  $V$  газового потока (см. рис. 1), дисперсность исходного твердого  $\text{NiCl}_2$ , высушенного до постоянной массы (фракция 0,4–0,6 мм). При таком размере частиц твердой фазы диффузионные осложнения процесса, по данным работ [13, 28], сведены к минимуму.

Восстановление  $\text{NiCl}_2$  до металла полностью ( $\alpha = 0,99 \pm 0,01$ ) при  $340^\circ\text{C}$  завершается в среднем за 5–6 ч [13]. Рассчитанные авторами значения кажущейся энергии активации восстановления по данным работ [13, 28] для восстановителей, используемых в условиях ТГС, приведены на рис. 2.

Делать заключение о том, какой восстановитель является лучшим, исходя из величин  $E_\alpha$ , показанных на рис. 2, следует с осторожностью, поскольку интервал температур, для которого рассчитывали энергию активации, был разным для приведенных гидридов С, N и Si (находился в области термостабильности в газовой фазе связи элемент – водород), и температура начала этого интервала для названных гидридов элементов ( $\text{Э} = \text{C}, \text{N}, \text{Si}$ ) была различной. Согласно условиям ТГС, соответствующий интервал температур составлял  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  для  $\text{CH}_4$ ,  $440\text{--}460^\circ\text{C}$  — для  $\text{NH}_3$  и  $320\text{--}340^\circ\text{C}$  — для кремнийгидридных восстановителей. Выше  $600^\circ\text{C}$  возрастает вероятность науглероживания никеля в  $\text{CH}_4$ ; выше  $350^\circ\text{C}$  возможно силицирование металла в  $\text{SiH}_4$ ; а ниже  $440^\circ\text{C}$  образуются нитриды никеля в  $\text{NH}_3$  (выше  $460^\circ\text{C}$  возможен катализ разложения аммиака на  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ ) [12, 13, 28]. Температура начала восстановления до металла твердого дихлорида никеля определяется способностью соответствующего гидрида к диссоциативной хемосорбции на твердой поверхности, которая возрастает в ряду  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$  и отвечает наиболее высокой температуре для такой хемосорбции у  $\text{CH}_4$  ( $500^\circ\text{C}$ ) и наименьшей температуре у  $\text{SiH}_4$  (выше  $300^\circ\text{C}$ ) [28]. Поэтому с определенностью можно говорить о близости восстановительных свойств у  $\text{SiH}_4$  и  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ , так как  $E_\alpha$  для них — величина одного порядка: 240 и 250 кДж/моль соответственно. Несомненным лидером среди перечисленных на рис. 2 гидридов является водород ( $E_\alpha = 130$  кДж/моль), который и по данным более ранних публикаций по химической активности превосходит метан при температурах восстановления до  $600^\circ\text{C}$  [1, 32]. Малый размер молекулы водорода является достоинством в плане достижения максимальных скоростей и глубины восстановления до металла. Но этот же размерный фактор служит неблагоприятным обстоятельством, приводящим к проникновению избытка водорода в решетку металла, что вызывает его газовую коррозию (водородное охрупчивание) [13, 32]. Для более крупных молекул-восстановителей  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  подобные процессы нехарактерны [28]. Поэтому названные восстановители и некоторые их производные (ЭГС и МГС) представляют наибольший интерес в контексте изучения ТГС металлов.

Несмотря на высокую химическую активность моносилана (воспламеняется на воздухе даже при низких

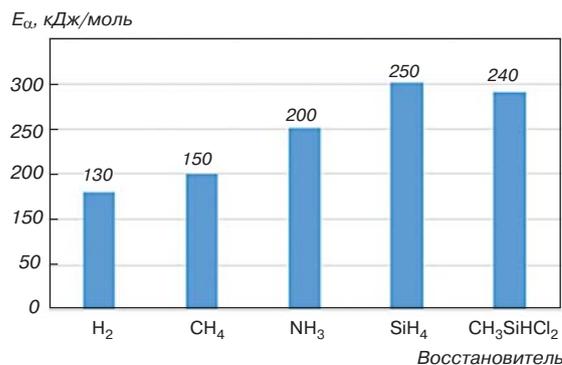


Рис. 2. Значения кажущейся энергии активации  $E_\alpha$  для различных восстановителей в условиях ТГС, рассчитанные по кинетическим данным работы [13]

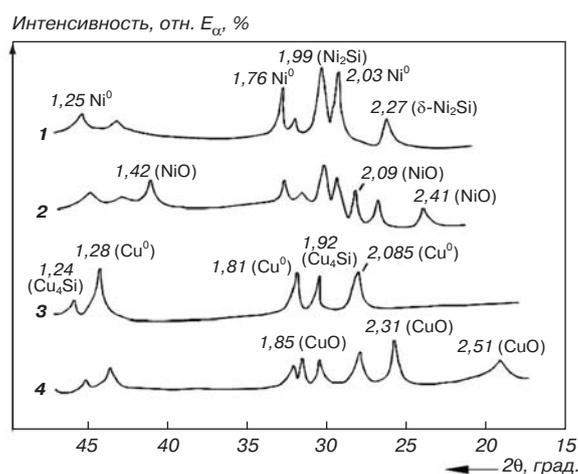


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы твердых продуктов восстановления ( $340^\circ\text{C}$ , 4 ч) из  $\text{NiO}$  в  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  (1),  $\text{NiO}$  в  $\text{SiH}_4$  (2),  $\text{CuO}$  в  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  (3),  $\text{CuO}$  в  $\text{SiH}_4$  (4) получены с применением прибора ДРФ 2.0

температурах), которая отчетливо проявляется при восстановлении  $\text{NiCl}_2$  (см. табл. 1),  $\text{SiH}_4$  проигрывает метилдихлорсилану при восстановлении оксидного сырья (рис. 3). Приведенные рентгеновские дифрактограммы показывают, что при прочих равных условиях моносилан не позволяет восстановить до металла весь исходный  $\text{NiO}$  или  $\text{CuO}$  (см. рис. 3, кривые 2 и 4). При этом в среде метилдихлорсилана восстановление происходит практически полностью (см. рис. 3, кривые 1 и 3), и пики от оксидной фазы металла не обнаруживаются (см. рис. 3). Полнота восстановления до металла  $\text{NiO}$  независимо подтверждается данными рис. 4.

Торможение процесса при восстановлении оксидного сырья в моносилане связано с тем, что одним из продуктов являются пары воды, которые превращают моносилан вначале в оксигидрид кремния, а затем — в тонкодисперсный  $\text{SiO}_2$ . Последний, осаждающийся на поверхности твердой фазы, мешает проникновению свежих порций  $\text{SiH}_4$  к восстанавливаемым участкам оксида металла  $\text{MO}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) [28]. Восстановление хлорида металла с выделением летучих продуктов окисления по схеме 1, описанной в работах [6, 13], идет в соответствии с реакцией

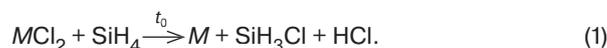


Таблица 2

Химический состав твердых продуктов взаимодействия соединений металлов с МДХС

Образец	Содержание, % (мас.)							
	M		Si		C	Cl		Si – C
	Химический анализ	РФА*	Химический анализ	РФА	Химический анализ	Химический анализ	РФА	РФА
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

\*РФА — рентгенофлуоресцентный анализ.

Таблица 3

Структурно-химические характеристики металлических продуктов ТГС, восстановленных в парах МДХС, с Si – C-группами на поверхности\*

Образец, способ получения	S <sub>уд'</sub> , м <sup>2</sup> /г	Энергия связи Si2p, эВ (РФЭС)	Химический 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

\*Получено методом РФЭС.

большая эффективность CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub> по сравнению с SiH<sub>4</sub> 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 [12, 13, 28]:



Анализ данных **табл. 2** и ИК-спектра металлического продукта, восстановленного из CuO в парах CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub> (**рис. 5**), показывает следующее. В образцах накапливается не только хлор, но и Si, C, а также Si – C-группы, наследуемые из структуры восстановителя (МДХС). Приведенные результаты в совокупности со значениями энергий связи уровней Si2p и M2p<sub>3/2</sub> (**табл. 3**) свидетельствуют о хемосорбции CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub> на металле. Избыточное содержание хлора в образцах на основе меди и железа отражает объективные процессы хлорирования металла, не приводящие, тем не менее, к образованию рентгенографически идентифицируемых фаз хлоридов Cu или Fe [13, 28]. Факты химического взаимодействия металла и кремния соответствуют данным о существенном увеличении частоты колебаний связи Si – H (до 2340 см<sup>-1</sup>) в твердом продукте по сравнению с исходным МДХС (см. **рис. 5**). Кроме того, направленность изменения энергии связи характеристического уровня Si2p и химического сдвига для уровня M2p<sub>3/2</sub>, в зависимости от вида восстановленного металла (см. **табл. 3**), показывает, что происходит смещение электронной плотности по схеме M → Si, наиболее значительно для образцов на основе железа. Железо, обладая наименьшим сродством к электрону, наиболее легко отдает электроны на вакантные 2p-орбитали кремния (см. **табл. 3**). Подобный тренд усиления электронного взаимодействия M → Si в ряду Ni, Cu, Fe соблюдается и в образцах после более высокотемпературного отжига (600 °С) в среде метана или природного газа [12, 13].

Таким образом, в условиях ТГС восстановление в среде МДХС приводит к хемосорбции кремнийгидридного реагента на металле. Например, при восстановлении CuO в металлическом продукте присутствуют Si – C-группы, что доказывается наличием полос в ИК-спектре при 1270 и 775 см<sup>-1</sup> (см. **рис. 5**). Полоса

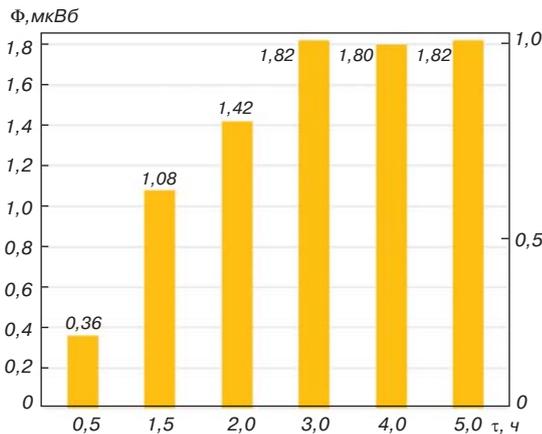


Рис. 4. Время τ и степень восстановления α NiO в парах CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub> по данным измерения магнитного потока Φ

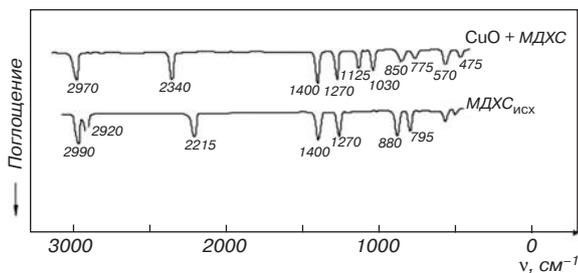
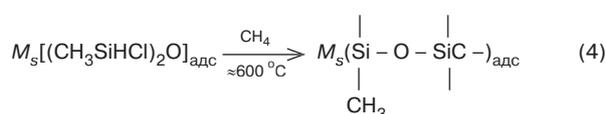
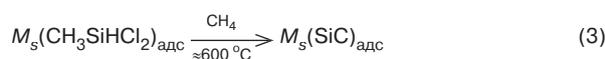


Рис. 5. ИК-спектры металлического продукта, восстановленного из CuO в парах МДХС (CuO + МДХС), и исходного восстановителя (МДХС<sub>исх</sub>) получены на приборе Specord M-80

В работе [28] было отмечено, что 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. Этим обстоятельством и объясняется

2970  $\text{cm}^{-1}$  приписывается колебанием связей С – Н в  $\text{SiCH}_3$ -группах МДХС. В области колебаний связей Si – O присутствует полоса с двумя максимумами при 1125 и 1030  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для органосилоксанов [27]. При восстановлении  $\text{CuCl}_2$  в парах МДХС полоса колебаний силоксановых связей, по данным ИК-спектроскопии, отсутствует [28]. С одной стороны, наличие хлорфункциональных групп в составе хемосорбированного МДХС может иметь неблагоприятные последствия при выносе образцов на воздух при разгерметизации реактора [13], с другой — 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:



Реакции (3) и (4) отражают брутто-процессы формирования кремнийкарбидной или карбосилоксановой нанопленки на металле ( $M_s$  — поверхностный атом металла), подтвержденные данными химического анализа, выполненного методами РФЭ- и ИК-спектроскопии [12, 13].

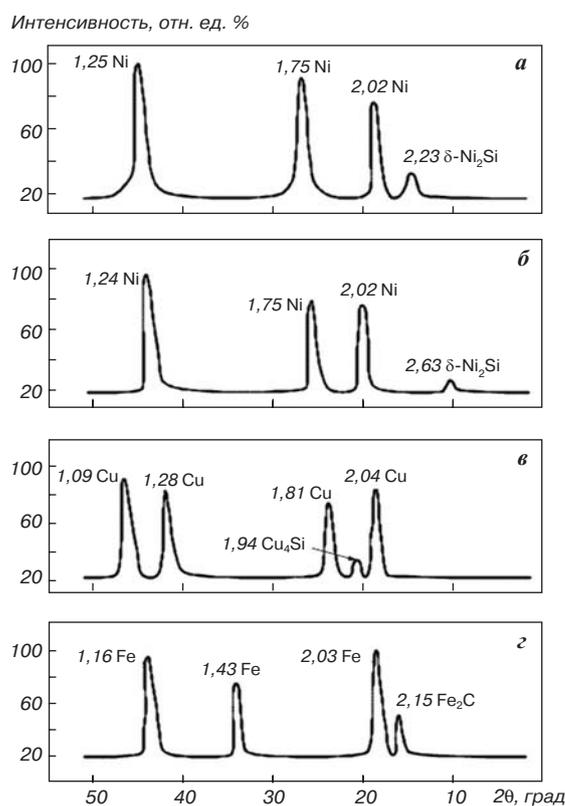
Дифрактограммы на **рис. 6** доказывают, что последовательная обработка выбранными восстановителями в условиях ТГС исходного сырья (см. рис. 6, а —  $\text{NiCl}_2$ , б–г — в виде оксида) приводит к формированию металлической фазы с характерным для каждого металла набором аналитических максимумов дифракции. Следует отметить, 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 обусловлено высокодисперсным состоянием твердых реагентов (см. табл. 3) и продуктов ТГС. ИК-спектр на **рис. 7** иллюстрирует сопутствующие превращения в кремнийорганической пленке на поверхности металла.

Исчезает полоса в области 2200–2350  $\text{cm}^{-1}$  связей Si – Н, что говорит об их разрушении. Полосы 1270 и 775  $\text{cm}^{-1}$  сохраняются, что обосновывает сохранение связей Si – С на поверхности металла (реакция (4)). Интенсивность полос в области 2920–2970  $\text{cm}^{-1}$  несколько снижается по сравнению с их интенсивностью в спектрах на рис. 5, что подтверждает частичное разрушение связей С – Н в метильных группах у кремния в адсорбированном кремнийорганическом соединении. Широкая

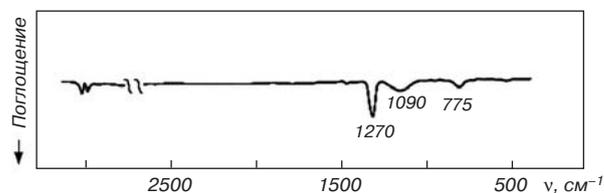
полоса в области 1090  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для органосилоксанов, содержащих фрагменты –O – Si – С–, свидетельствует о том, что в состав защитной нанопленки на металле после химико-термической обработки в метане (600 °С) входят метил- и карбосилоксановые структуры. Содержание остаточного хлора в образце, как правило, составляет менее 0,1 % (мас.).

Для разрушения связей Si – Н, Si – Cl на поверхности металла и формирования достаточно инертной защитной нанопленки, химически связанной с металлом, помимо  $\text{CH}_4$ , можно использовать и другие гидриды:  $\text{NH}_3$  или  $\text{H}_2$  [12]. Однако наиболее гидрофобную поверхность металлического продукта, стойкую к окислению при повышенных температурах, целесообразней получать в среде  $\text{CH}_4$  или специально очищенного природного газа [5, 13].

Сравнительный анализ влагопоглощения полученных образцов и синтезированного супергидрофобного кремнийорганического адсорбента [27] показывает,



**Рис. 6.** Рентгеновские дифрактограммы металлических продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением в  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и  $\text{CH}_4$  получены на приборе ДРФ 2.0,  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучение



**Рис. 7.** ИК-спектр металлического продукта ТГС, полученного последовательным восстановлением  $\text{CuO}$  в парах МДХС и в  $\text{CH}_4$

что методом ТГС можно формировать металлические продукты с очень сильными водоотталкивающими свойствами. Количество адсорбированной воды, при условии, что в окружающей среде реальное давление паров воды составляет не менее 98 % давления насыщенных паров ( $p_s$ ), свидетельствует о мизерном поглощении влаги ( $\approx 0,1$  монослоя молекул  $H_2O$ ). Сопоставление с количественными характеристиками соответствующих материалов [21, 23, 33] подтверждает возможность получения методом ТГС металлических дисперсных продуктов с супергидрофобной поверхностью (табл. 4).

**ТГС металлов на кремнеземных подложках**

Разработанность приемов хемосорбции хлоридов металлов из газовой фазы на кремнеземных подложках [8, 9, 34] открывает новые перспективы развития ТГС

Таблица 4  
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 [27])	0,12	0,10

Таблица 5  
Энергии связи электронов\* в исходных хлоридах металлов и в продуктах ТГС на различных подложках

Номер образца	Образец, способ получения	$M2p_{3/2}$ , эВ	$Cl2p$ , эВ	Особенность образца
1	$NiCl_2$	857,4	199,7	–
2	$CG+NiCl_2$	857,4	200,5	–
3	$Ni/CG(SiH_4)$	856,8	–	–
4	$Ni/CG(NH_3)$	856,1	–	–
5	$Ni/CG(CH_4)$	855,6	–	Ферромагнитен
6	$Ni/CG(CH_3SiHCl_2)$	856,7	199,8	Ферромагнитен
7	$Ni/CG(H_2)$	855,6	–	Ферромагнитен
8	$FeCl_3$	712,4	199,8	–
9	$CG+FeCl_3$	712,8	199,2	–
10	$Fe/CG(SiH_4)$	712,0	–	–
11	$Fe/CG(NH_3)$	711,5	–	Ферромагнитен
12	$Fe/CG(CH_4)$	711,3	–	Ферромагнитен
13	$Fe/CG(CH_3SiHCl_2)$	711,8	200,0	–
14	$ГПС+FeCl_3$	711,9	199,9	–
15	$Fe/ГПС(SiH_4)$	708,3	–	Ферромагнитен
16	$CuCl_2$	934,6	199,6	–
17	$CG+CuCl_2$	934,6	199,5	–
18	$Cu/CG(CH_3SiHCl_2)$	934,1	199,7	–
19, 20	$Cu/CG(NH_3$ или $CH_4)$	933,9	–	–
21	$Cu/ПС(H_2)$ [17]	934,0	–	–
22	$Cu/ПС(CH_3SiHCl_2+CH_4)$ [13]	934,0	–	–
23	$Cu/ПС(МГС+CH_4)$	933,9	–	–
24	$Cu/ПС(ЭГС+CH_4)$	934,0	–	–

\* Получено методом РФЭС.

металлов. В настоящем исследовании относительно труднолетучие и предварительно высушенные до постоянной массы образцы  $NiCl_2$ ,  $CuCl_2$  и  $FeCl_3$  наносили на поверхность силикагеля (СГ) при температурах 600, 490 и 280 °C соответственно. Силикагель перед нанесением хлорида металла тренировали в токе инертного газа при указанной необходимой температуре не менее 2 ч для удаления физически сорбированной воды [9]. В качестве исходных кремнеземных подложек использовали силикагель с группами OH на поверхности, гидридполисилоксан (ГПС) с группами Si – H на поверхности [27] и в сравнительных опытах пористое стекло (ПС) с удельной поверхностью ( $S_{уд}$ ) 80 м<sup>2</sup>/г и преобладающим диаметром каналов около 20 нм [17]. На ГПС наносили только хлорид железа, так как выше 350 °C поверхностные Si – H-группы разрушаются [27]. В качестве восстанавливающих гидридных реагентов и их производных применяли рассмотренные выше  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $SiH_4$ ,  $CH_3SiHCl_2$ , пары МГ и ЭГС.

Результаты исследования образцов методом РФЭС (табл. 5) 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  $M2p_{3/2}$  снижается в образцах, восстановленных в  $CH_4$  и  $H_2$ :  $M/CG(CH_4)$  и  $M/CG(H_2)$  соответственно. Для никеля это снижение составляет почти 2 эВ (см. табл. 5, образцы 5 и 7). Значение энергии связи электронов уровня  $M2p_{3/2}$  в восстановленных на подложках металлов, как правило, несколько выше, чем в «объемных» аналогах ТГС. Это связано со стабилизирующим металл взаимодействием с оксидной подложкой, в том числе с силанольными группами и силоксановыми мостиками на поверхности СГ [8, 35]. Во всех восстановительных средах, кроме  $CH_3SiHCl_2$ , в течение нескольких часов обработки хлор из образцов удалялся практически полностью, что показывают РФЭС-спектры образцов, где исчезает характеристический пик уровня  $Cl2p$ . Образцы 5–8, 11, 12 (см. табл. 5) металлизированного силикагеля и образец 15 металлизированного ГПС, как и образец  $Ni/CG(H_2)$ , восстановленный в водороде и наиболее подробно изученный другими авторами ранее [5, 6, 8], оказались ферромагнитными. Частицы полученных порошков черного цвета двигались в поле постоянного магнита, показали увеличение магнитного потока  $\Phi$  в ходе восстановления образца в реакторе in situ. Мессбауэровские спектры образцов металлизированных железом показывали секстет линий, характерный для  $\alpha$ -Fe. При этом электронно-микроскопические снимки образцов не позволили выявить заметные признаки кристаллизации вещества на поверхности использованных аморфных подложек (рис. 8).

Отсутствие рефлексов металлической фазы меди для образца 24 на основе ПС свидетельствует о рентгеноаморфности сформированного в условиях ТГС металлизированного слоя (рис. 9, кривая 1) и служит указанием на близкое двумерному строение металлического соединения [17]. Подобное соединение крайне сложно получить путем пропитки ПС солью Cu(II) из водного раствора, с последующим восстановлением в водороде (образец 21) [13, 17]. Происходит ослабление стабилизации двумерного металлического слоя поверхностью и восстановителем и, как следствие, идет разрушение планарного слоя меди с образованием пиков в дифрактограмме, присущих металлической меди (см. рис. 9, кривая 2) в составе формирующихся трехмерных островков [17].

Анализ данных табл. 5 показывает, что, варьируя гидридные реагенты, можно регулировать величину энергии связи электронов уровней  $Ni2p_{3/2}$ ,  $Cu2p_{3/2}$ ,  $Fe2p_{3/2}$ . При синтезе металлизированного нанослоя на одной и той же подложке (СГ) уменьшение энергии связи уровня  $M2p_{3/2}$  нанесенного металла, в зависимости от вида восстановителя, происходит в ряду:  $SiH_4$ ;  $CH_3SiHCl_2 > NH_3$  и  $CH_4$ ;  $H_2$ .

Таким образом, никель, медь, железо в образцах типа М/СГ, находясь на поверхности подложки формально в металлическом состоянии, наиболее стабилизированы при восстановлении в кремнийгидридных реагентах ( $SiH_4$  и  $CH_3SiHCl_2$ ). Соответствующие образцы 3, 6, 10, 13, 18 (см. табл. 5) обладают несколько большими значениями энергии связи уровня  $M2p_{3/2}$  (немного больше «подокислены»), чем образцы, восстановленные гидридами N, C, H. Причина — электронное взаимодействие  $M \rightarrow Si$  [12, 13]. В целом электронное состояние (степень пассивации) металла на кремнеземной подложке определяется его взаимодействием с адсорбционными центрами поверхности подложки и 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 708,3 эВ — на 3,7 эВ ниже, чем у металла на СГ (712 эВ), что объясняется отсутствием ОН-групп как на исходном ГПС, так и на ГПС с нанесенным и восстановленным металлом

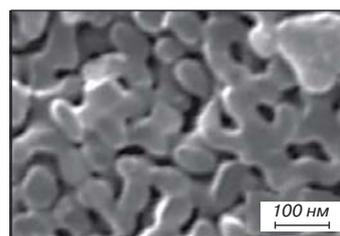


Рис. 8. Снимок металлизированной поверхности ПС (образец 24), полученной последовательным восстановлением в парах ЭГС и в метане хлорида меди(II), хемосорбированного на стекле (получен на растровом микроскопе Zeiss Evo-40)

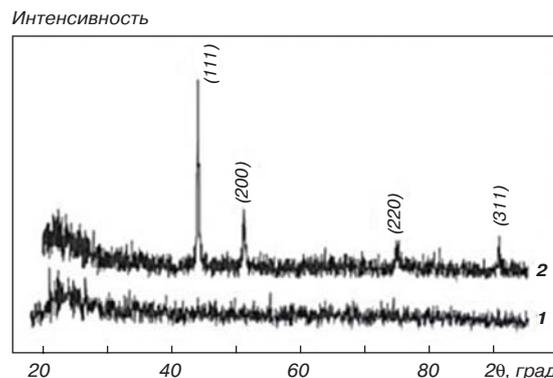


Рис. 9. Рентгеновские дифрактограммы: 1 — образца 24, сформированного в условиях ТГС с использованием хемосорбции хлорида Cu(II) на ПС из газовой фазы; 2 — образца 21, полученного пропиткой ПС раствором  $Cu(NO_3)_2$ , с последующим термолизом и восстановлением в водороде [17]

[27]. Показателем сверхтонкой металлизации подложки в условиях ТГС являются значения удельной поверхности синтезированных образцов I–III металлизированного пористого стекла (табл. 6). Эти значения составляют 80–81  $m^2/g$  и находятся на одном уровне с  $S_{уд}$  исходного пористого стекла (80  $m^2/g$ ). При нанесении солей меди методом пропитки (образец IV) и при превышении субмонослойного содержания металла (38  $\mu\text{моль Cu}/m^2$ ) в образце V  $S_{уд}$  уменьшается до 70  $m^2/g$ , что, по-видимому, отражает отклонение от планарного распределения металла в каналах пористого стекла [13, 17].  $S_{уд}$  была измерена методом БЭТ по адсорбции  $N_2$ .

Системы в виде планарных (ультрадисперсных) структур металлов, нанесенных на кремнеземные подложки, представляют значительный научно-технический интерес как гетерогенные катализаторы и сорбенты [5, 6, 35]. Конкретно впервые синтезированные металлизированные образцы II, III (см. табл. 6) перспективны

Таблица 6  
Эмиссионные, структурные и водоотталкивающие свойства образцов

Номер образца	Образец, способ получения	Пороговое значение E, В/мкм	Ток эмиссии, $mA/cm^2$ ( $E = 3 \text{ В/мкм}$ )	$S_{уд}$ , $m^2/g$	Влагопоглощение, $mmol/m^2$
I	Медь/ПС (38 $\mu\text{моль Cu}/m^2$ ), ТГС в $CH_4$ [13]	1,4	0,071	81	0,021
II	Медь/ПС (39 $\mu\text{моль Cu}/m^2$ ), ТГС в $CH_3SiHCl_2$ и $CH_4$	1,4	0,072	80	0,022
III	Медь/ПС (38 $\mu\text{моль Cu}/m^2$ ), ТГС в ЭГС и $CH_4$	1,3	0,074	81	0,019
IV	Медь/ПС (38 $\mu\text{моль Cu}/m^2$ ), нанесение Cu(II) из раствора, восстановление в $H_2$ [17]	1,6	0,052	75	0,030
V	Медь/ПС (43 $\mu\text{моль Cu}/m^2$ ), по способу работы [17]	1,9	0,013	70	0,041

как селективные сорбенты для поглощения углеводородов из влагосодержащих воздушных смесей. Их достоинством по сравнению с известными кремнийорганическими адсорбентами [27] является способность противостоять ударным механическим воздействиям при эксплуатации благодаря металлическому слою на поверхности сорбента. Кроме того, ферромагнетизм полученных образцов (см. табл. 5) обеспечивает возможность перемещать частицы образца под действием магнитного поля. Инновационная область применения металлизированных кремнеземов и пористого натрийборосиликатного стекла — использование в качестве материала холодных катодов [36, 37], который, в отличие от апробированных ранее наноуглеродных композиций, не подвержен выгоранию при высокотемпературной эксплуатации во влажной и кислородсодержащих газовых средах [17, 36].

В процессе нанесения в поровое пространство ПС 3 ммоль меди на 1 г ПС (38 мкмоль  $\text{Cu}/\text{м}^2$ ), что отвечает, по оценкам В. Н. Пака, монослойному покрытию металлом пористого стекла, удается получить при невысоком значении порогового значения напряженности электрического поля ( $E < 2 \text{ В/мкм}$ ) измеримые эмиссионные токи [17]. Измеренные по двухэлектродной схеме в условиях вакуума эмиссионные характеристики (см. табл. 6) образцов IV и V, полученных через стадию пропитки ПС раствором  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , показали хорошую эмиссионную активность образцов. Но применение методик хемосорбции хлорида  $\text{Cu}(\text{II})$  из его паров и восстановление в условиях ТГС позволили достичь улучшенных эмиссионных характеристик (см. образцы I–III). В частности, это касается повышения тока эмиссии примерно на 40%. Данный факт авторы связывают с тем, что выбранные условия способствуют гидрофобизации поверхности, что уменьшает токи утечки [18], и благоприятны для формирования металлического монослоя, который по представлениям В. Л. Гинзбурга, способствует росту проводимости (вплоть до сверхпроводимости) в системе металл — непроводящая подложка [38].

Анализ данных **табл. 7** показывает, что из приведенных образцов самыми сильными водоотталкивающими свойствами обладает металлизированный силикагель Ni/СГ (ТГС) с минимальным удельным поглощением паров воды — 0,015 ммоль/м<sup>2</sup>. Приведенный показатель находится на уровне сорбции  $\text{H}_2\text{O}$  в насыщенных парах воды для супергидрофобного кремнийорганического адсорбента полиметилсилоксана [27]. Образец Ni/СГ

(ТГС) получен последовательным восстановлением дихлорида никеля, хемосорбированного на СГ, парами метилдихлорсилана и метаном в условиях ТГС. Этот образец вдвое меньше сорбирует воду, чем его «объемный» аналог ( $\text{NiCl}_2 + \text{CH}_3\text{SiHCl}_2 + \text{CH}_4$ ), синтезированный в таких же условиях из порошка  $\text{NiCl}_2$ . Образец Ni/СГ (ТГС), как следует из табл. 7, поглощает в десятки раз меньше влаги, чем наиболее гидрофобный из модифицированных металлических порошков Cu/А/ЭГС, полученный последовательной обработкой медного порошка ПМС-1 парами промышленных гидрофобизаторов алкамона и кремнийорганической жидкости ГКЖ-94. Преимущество «объемных» и нанесенных металлических продуктов ТГС перед металлическими порошками ПНК-УТЗ или ПМС-1, обработанными промышленными гидрофобизаторами, состоит в следующем. В твердых продуктах ТГС реализуется достаточно сильное химическое взаимодействие металла с формирующейся в ходе синтеза защитной кремнийорганической пленкой [12, 13]. При обработке парами ГКЖ-94 или алкамоном дисперсных металлов (Ni, Cu), полученных в заводских условиях, прочная связь в системе металл – гидрофобный слой, как правило, не образуется [5, 13, 14]. Поэтому в условиях длительной обработки насыщенными парами воды металлические продукты ТГС показывают себя более стабильными системами металл – защитная нанопленка и демонстрируют улучшенные и высокие водоотталкивающие свойства (см. табл. 7).

«Объемные» металлические продукты ТГС, полученные восстановлением исходного твердофазного оксидного или хлоридного сырья в условиях ТГС, 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. [13, 14, 25]. Использование нанесенных планарных металлических слоев на керамических подложках, на наш взгляд, имеет также хорошие перспективы. В частности, это может быть реализовано сначала в малотоннажном производстве материала для холодных катодов или селективных сорбентов [5, 13, 17]. Проведенные исследования выполнены в рамках научных направлений Горного университета мирового уровня в области нанотехнологий и наноматериалов для минерально-сырьевого комплекса [4]

Таблица 7

Поглощение паров воды\* при  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_s = 0,98 \pm 0,02$  (20 °С) за 168 ч образцами, полученными методом ТГС и путем адсорбционного модифицирования (Ni/ЭГС и Cu/А/ЭГС) в парах ЭГС и алкамона (А)

Образец, способ синтеза	Cu/СГ (ТГС)	$\text{CuCl}_2 + \text{CH}_3\text{SiHCl}_2 + \text{CH}_4$	Ni/СГ(ТГС)	$\text{NiCl}_2 + \text{CH}_3\text{SiHCl}_2 + \text{CH}_4$	Ni/ЭГС	Cu/А/ЭГС
Поглощение паров воды, ммоль/м <sup>2</sup>	0,021	0,022 [12]	0,015	0,031 [12]	2,21 [12]	1,01 [12]

\*Измеряли гравиметрически эксикаторным методом с контролем сорбции  $\text{H}_2\text{O}$  (РФЭС) по пику O1s 532,5 эВ [12].

и дополняют результаты других исследователей [39–41], в том числе по разработке новых металлических и композитных материалов [2, 42, 43].

### Заключение

Методом твердотельного гидридного синтеза, основанным на восстановлении в проточном реакторе твердых соединений металлов летучими элементводородными соединениями в области термостабильности последних, получены дисперсные «объемные» и нанесенные на кремнеземные подложки металлические продукты, содержащие на поверхности хемосорбированные молекулы различных кремнийгидридных восстановителей. Рассмотрены результаты опытов по восстановлению хлоридов и оксидов никеля и меди в парах МДХС, МГС, ЭГС и в моносилане, которые впервые сопоставлены с нуклеофильными свойствами названных восстановителей. Установлено, что для восстановления оксидного сырья предпочтительней использовать МДХС, а не моносилан. МДХС, судя по данным экспериментов, вначале хлорирует оксид, что позволяет достигать более высоких степеней восстановления, чем в случае моносилана. Другая особенность МДХС состоит в том, что он, хемосорбируясь в условиях ТГС на поверхности металла, покрывает ее весьма реакционноспособными функциональными группами Si – H и Si – Cl. Последние дают возможность после обработки простейшими гидридными реагентами, например  $\text{CH}_4$ , добиваться получения уникальных металлических материалов в виде дисперсного металла (Cu, Ni, Fe), химически связанного, по данным РФЭС, с защитной карбосилоксановой или кремний-карбидной (при вос-

становлении из хлорида металла) нанопленкой. Эта пленка обеспечивает высокогидрофобные свойства поверхности металла, востребованные во многих областях науки и техники.

С использованием метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии впервые систематически измерены энергии связи электронов характеристического уровня металла ( $M2p_{3/2}$ ), восстановленного в условиях ТГС на различных кремнеземных подложках разными гидридными восстановителями. Установлено, что повышение энергии связи металла на силикагеле, в зависимости от вида гидридного восстановителя, происходит в ряду:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ . Среди изученных образцов, содержащих нанесенные цветные металлы, наиболее высокими водоотталкивающими свойствами, которые сопоставимы со свойствами супергидрофобного адсорбента полиметилсилоксана, обладают образцы силикагеля, металлизированные никелем. Образцы пористого стекла, металлизированные медью в тех же условиях, обладают улучшенными эмиссионными характеристиками по сравнению с образцами, где соединение меди перед восстановлением наносится на поверхность стекла путем пропитки из водных растворов. Обсуждены перспективы применения «объемных» и нанесенных металлических продуктов ТГС в различных областях, в том числе для селективной адсорбции углеводородов из влажосодержащих газовых смесей, а также в качестве материала для изготовления холодных катодов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

См. англ. блок

ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2023. No. 8. pp. 62–72  
DOI: 10.17580/tsm.2023.08.11*

### INORGANIC SYNTHESIS OF HIGHLY HYDROPHOBIC METALS CONTAINING SURFACE COMPOUNDS WITH ELECTRON ACCEPTOR MODIFIERS: PROCESS FEATURES

#### Information about authors

A. N. Kushchenko, Assistant Lecturer at the Department of General and Technical Physics<sup>1</sup>, Candidate of Technical Sciences, e-mail: Kuschenko\_AN@pers.spmi.ru

A. G. Syrkov, Professor at the Department of General and Technical Physics<sup>1</sup>, Doctor of Technical Sciences, e-mail: Syrkov\_AG@pers.spmi.ru

Q. K. Ngo, Postgraduate Student at the Department of Chemical Technology and Energy Processing<sup>1</sup>, e-mail: ngoquockhanh292@mail.ru

<sup>1</sup>Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia.

#### Abstract

Using the technique of solid-state hydride synthesis, which is based on the reduction of solid compounds of metals in a flow-type reactor with volatile element-hydrogen compounds in the region of thermal stability of the latter, the authors obtained dispersed 3D metal products applied to silica substrates. The surface of such products contains chemisorbed molecules of various silicon hydride reducing agents. For the first time the reduction properties of silicon hydride reagents were correlated with their nucleophilic properties, which were analyzed on the basis of quantum-chemical calculations, performed with the help of HyperChem. The study confirmed a symbiotic relationship at the initial stage of  $\text{NiCl}_2$  reduction between the nucleophilic properties of the

studied reagents with a Si – H bond in the molecule structure and the degree of reduction reached. It was found that, with all the other conditions being equal and depending on the type of the reducing agent, the degree of reduction rises in the following row: vapour of methylchlorosilane, vapour of methyl hydride siloxane, vapour of ethyl hydride siloxane, monosilane. The experiments revealed a much greater efficiency of methylchlorosilane rather than monosilane for the reduction of oxide material. The former chlorinates the oxide and thus makes its reduction easier and more efficient. Depending on the type of metal and the initial solid-phase material, reduction in the methylchlorosilane vapour helps control the specific surface of the metal product in the range of 40 to 120  $\text{m}^2/\text{g}$ . It is demonstrated that a metal product ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ) with a highly hydrophobic surface is formed as the result of consecutive reduction of the initial compounds (material) in the methylchlorosilane vapour and in methane.

This paper describes the first consistent study that relied on X-ray photoelectron spectroscopy to understand the adjustability of the electron binding energy of the characteristic level of metal ( $M2p_{3/2}$ ) reduced by solid-state hydride synthesis on silica substrates. Depending on the type of reducing agent used, the binding energy of the  $M2p_{3/2}$  level of metal on silica gel, which reflects the degree of stabilization on substrate, rises following the sequence  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ . Silica gel samples coated with nickel by solid-state hydride synthesis were found to manifest the strongest hydrophobic properties, comparable to the properties of the superhydrophobic organosilicon adsorbent of polymethylsiloxane. Samples of porous glass coated with copper in the same conditions have a good hydrophobicity, stability and improved emission characteristics and can compete with nanocarbon structures as an innovative material for cold cathodes.

**Key words:** metallurgy of nickel, copper, metal reduction on silica substrates, solid-state hydride synthesis, nanotechnology, nucleophilic properties, moisture resistance.

## References

1. Mineev G. G., Mineeva T. S., Zhuchkov I. A., Zelinskaya E. V. Theory of metallurgical processes. Irkutsk : Izdatelstvo IrGTU, 2010. 524 p.
2. Sizyakov V. M., Polyakov P. V., Bazhin V. Yu. Production of aluminium and its alloys in Russia: Current trends and strategic objectives. *Tsvetnye Metally*. 2022. No. 7. pp. 16–23.
3. Quiroz Cabascango V. E., Bazhin V. Yu. Nickel oxide reduction in CO/CO<sub>2</sub> gas mixtures in reverberatory furnaces. *IOP Conference Series: Metrological Support of Innovative Technologies*. 2020. Vol. 1515. 022028. DOI: 10.1088/1742-6596/1515/2/022028.
4. Brichkin V. N., Vorobiev A. G., Bazhin V. Yu. Mining Institute's metallurgists: a tradition serving the Country, science and production industry. *Tsvetnye Metally*. 2020. No. 10. pp. 4–13.
5. New Materials. Preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology. New York : Nova Science Publishers, Inc., 2020. 249 p.
6. Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering. New York : Nova Science Publishers, Inc., 2019. 308 p.
7. Sosnov E. A., Malkov A. A., Malygin A. A. The nanotechnology of mono-molecular layering in the production of inorganic and hybrid materials for different applications (Review). I Molecular layering method: How it originated and evolved. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2021. No. 8. pp. 967–986. DOI: 10.31857/S0044461821080028.
8. Sosnov E. A., Malkov A. A., Malygin A. A. The nanotechnology of mono-molecular layering in the production of inorganic and hybrid materials for different applications (Review). II. The process of molecular layering and its potential commercialization and development in the 21<sup>st</sup> century. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2021. No. 9. pp. 1104–1137. DOI: 10.31857/S0044461821090024.
9. Tsvetkov G. M., Maksarov D. V., Chasovskoy O. V. On V. B. Aleskovskiy's concepts in the field of nanotechnology and directed synthesis of solids. *Proceedings of the Nanophysics and Nanomaterials International Conference*. 23–24 November 2022, Saint Petersburg, Russia. St Petersburg : Sankt-Petersburgskiy gorniy universitet, 2022. pp. 332–337.
10. Aleskovskiy V. B. The chemistry of supramolecular compounds. St Petersburg : Izdatelstvo SPbTU, 1996. 256 p.
11. Academicians of the victory. St Petersburg : Nauchnoe izdatelstvo biograficheskoy mezhdunarodnoy entsiklopedii "Gumanistika", 2020. pp. 29–31.
12. Syrkov A. G., Kushchenko A. N., Silivanov M. O., Taraban V. V. Nano-structured regulation of the surface properties and hydrophobicity of nickel and iron by solid-state reduction and modifying methods. *Tsvetnye Metally*. 2022. No. 5. pp. 54–59.
13. Yachmenova L. A. Developing an energy and resource saving technology for producing metal products using reducer-modifier hydrides: Extended abstract of dissertation of Candidate of Technical Sciences. St Petersburg, 2021. 23 p.
14. Silivanov M. O. Adsorption and acidity/basicity properties of metals with organo hydride siloxane and ammonium compounds on the surface and their influence on the antifriction effect: Extended abstract of dissertation of Candidate of Technical Sciences. St Petersburg, 2018. 24 p.
15. Aleskovskiy V. B. Quantum synthesis. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2007. Vol. 80, No. 1. pp. 1761–1767.
16. Smirnov V. M., Zemtsova E. G., Belikov A. A. et al. Chemical design of quasi-one-dimensional organoferric nanostructures fixed to an inorganic matrix and understanding their magnetic properties. *Doklady Akademii nauk*. 2007. Vol. 413, No. 6. pp. 776–780.
17. Pak V. N., Lapatin N. A., Pronin V. P., Yachmenova L. A. Obtaining and electronic emission of planar structures of metallic copper on a porous ceramic substrate. *Tsvetnye Metally*. 2021. No. 5. pp. 55–59.
18. Boynovich L. B. Superhydrophobic coatings as a new class of polyfunctional materials. *Vestnik RAN*. 2013. Vol. 83, No. 1. pp. 10–22.
19. Baake E., Shpenst V. A. Recent scientific research on electrothermal metallurgical processes. *Journal of Mining Institute*. 2019. Vol. 240. pp. 660–668.
20. Pozhidaeva S. D., Ageeva L. S., Ivanov A. M. Comparative analysis of zinc and tin oxidation with acids at room temperatures. *Journal of Mining Institute*. 2019. Vol. 235. pp. 38–46. DOI: 10.31897/pmi.2019.1.38.
21. Zhao Y., Xu J. B., Hu J. M. et al. Electrodeposited superhydrophobic silica films coembedded with template and corrosion inhibitor for active corrosion protection. *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 508. 145242. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.145242.
22. Kantyukov R. R., Zapevalov D. N., Vagapov R. K. Analysis of application and impact of carbon state of oil and gas facilities. *Journal of Mining Institute*. 2021. Vol. 250. pp. 578–586.
23. Thanasekaran P., Su C. H., Liu Y. H., Lu K. L. Hydrophobic metal-organic frameworks and derived composites for microelectronics applications. *Chemistry – A European Journal*. 2021. Vol. 27. pp. 16543–16563. DOI: 10.1002/chem.202100241.
24. Litvinenko V. S., Tsvetkov P. S., Dvoynikov M. V., Buslaev G. V. Barriers to implementation of hydrogen initiatives in the context of global energy sustainable development. *Journal of Mining Institute*. 2020. Vol. 244. pp. 421–431. DOI: 10.31897/pmi.2020.4.5.
25. Vinogradova A. A. Ways to control the antifriction properties of tribotechnical materials containing low-dimensional modifiers of metal additions, accounting for non-linear effects: Extended abstract of dissertation of Candidate of Technical Sciences. St Petersburg, 2017. 20 p.
26. Anderson H. H. Reactions of triethylsilane and dimethylsilane with inorganic acids. *Journal of the American Chemical Society*. 1958. Vol. 60, No. 19. pp. 5083–5087.
27. Slinyaykova I. B., Denisova T. I. Organosilicon adsorbents: Production, properties, application. Kyiv : Naukova dumka, 1988. 192 p.
28. Makhova L. V. Hydride solid-state synthesis and the structural and chemical features of Si – C-bearing metallic substances: Extended abstract of dissertation of Candidate of Technical Sciences. St Petersburg, 1993. 22 p.
29. Clark T. Computer chemistry. Moscow : Mir, 1990. 383 p.
30. Musina D. T., Kabirov V. R., Khanh N. Q. Electrophilic and nucleophilic modifiers as a factor of formation of lipophilic properties of surface – modified materials. *Materials Science Forum*. 2021. Vol. 1040. pp. 94–100.
31. Kabirov V. R., Musina D. T., Ngo Quoc Khanh. Understanding the electrophilic-nucleophilic properties of oligohydride ethyl siloxane – an active component of the hydrophobizing organosilicon liquid GKZh-94. *Proceedings of the Nanophysics and Nanomaterials International Conference*. 25–26 November 2020, Saint Petersburg, Russia. St Petersburg : Sankt-Petersburgskiy gorniy universitet, 2020. pp. 163–173.
32. Kriklyivi D. I., Klimovich N. A. Examining the activity of gas reductants and methods of selecting them in high-temperature oxidation-reduction processes. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1991. Vol. 64, No. 11. pp. 2242–2249.
33. Yang Z., Liu X., Tian Y. Novel metal-organic super-hydrophobic surface fabricated by nanosecond laser irradiation in solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Vol. 587. 124343. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.124343.
34. Su D. Y., Hsu C. C., Lai W. H., Tsai F. Y. Fabrication, mechanisms, and properties of high-performance flexible transparent conductive gas-barrier films based on Ag nanowires and Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11, No. 37. pp. 34212–34221. DOI: 10.1021/acsami.9b09772.
35. Chen R., Shan B., Liu X., Cao K. Catalysts via Atomic Layer Deposition. Recent Advances in Nanoparticle Catalysis. *Molecular Catalysis*. Vol. 1. Springer, Cham., 2020. pp. 69–105. DOI: 10.1007/978-3-030-45823-2\_3.
36. Voznyakovskiy A. P., Fursey A. A., Voznyakovskiy A. A. et al. Low-threshold field electron emission from a two-dimensional carbon structure. *Pisma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2019. Vol. 45, No. 9. pp. 46–49. DOI: 10.21883/PJTF.2019.09.47715.17705.
37. Korneev S. I. Global overview of the non-ferrous metals market. *Tsvetnye Metally*. 2020. No. 7. pp. 4–7.
38. Ginzburg V. L. About science, myself and others. Moscow : Izdatelstvo fiziko-matematicheskoy literatury, 2003. 544 p.
39. Lutskiy D. S., Ignatovich A. S. Understanding the hydrometallurgical recovery of copper and rhenium when processing off-grade copper concentrates. *Journal of Mining Institute*. 2021. Vol. 251. P. 723–729. DOI: 10.31897/PMI.2021.5.11.
40. Cheremisina E., Cheremisina O., Ponomareva M., Bolotov V., Fedorov A. Kinetic features of the hydrogen sulfide sorption on the ferro-manganese material. *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 90. DOI: 10.3390/met11010090.
41. Litvinova T. E., Kashurin R., Lutskiy D. Complex formation of rare-earth elements in carbonate-alkaline media. 2023. *Materials*. Vol. 16. P. 3140. DOI: 10.3390/ma16083140.
42. Bolobov V. I., Chupin S. A., Mishin I. I. et al. Grain size reduction in the material structure as an effective method of increasing the wear resistance of quick-wear elements of mining equipment. *New Materials: Preparation, Properties and Applications in the Aspect of Nanotechnology*. 2020. pp. 29–38.
43. Smerdov R. S., Mustafaev A. S., Spivak Yu. M. et al. Composite nano-structured materials for plasma energetic systems. *Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering*. 2019. pp. 229–236.