

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

# ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 96  
ВЫПУСК 2  
ФЕВРАЛЬ  
2023



## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Шерстюк О. В., Кузнецов А. Н., Козлов Д. В.</i> Катализаторы процессов электроокисления продуктов переработки биомассы (обзор) . . . . .	123
--	-----

### Органический синтез и технология органических производств

<i>Курзин А. В., Евдокимов А. Н., Ильина Н. С.</i> Сложные эфиры инулина и жирных кислот таллового масла . . . . .	147
<i>Галанова Е. Г., Магомедова М. В., Чистяков К. А., Афокин М. И., Баженов С. Д.</i> Расчет и моделирование схем переработки в метанол дымовых газов теплоэлектростанций . . . . .	151

### Катализ

<i>Либерман Е. Ю., Клеусов Б. С., Симакина Е. А., Конькова Т. В., Грунский В. Н., Стоянова А. Д., Денисенко А. В.</i> Каталитическая активность высокодисперсных композиций $\text{PdO}/\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{PdO}/\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ , где М — Cu, Bi, в реакции полного окисления метана . . . . .	162
---	-----

### Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Корчагин В. И., Протасов А. В., Киселев И. С.</i> Влияние нанодисперсного технического углерода на агрегативную устойчивость бутадиен-стирольного латекса при жидкофазном наполнении в ультразвуковом поле . . . . .	169
<i>Новикова Е. С., Левковская Е. И., Сендерская Е. Е., Чернявский Г. Г., Белорукова Т. С.</i> Полимеризация изопрена в присутствии фосфатных каталитических систем на основе смеси солей неодима и гадолиния. . . . .	177

### Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

<i>Жилин И. А., Чаусов Ф. Ф., Ломова Н. В., Казанцева И. С., Исупов Н. Ю., Аверкиев И. К.</i> Влияние хелатного комплекса нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты с медью на коррозионно-электрохимическое поведение углеродистой стали в водной среде . . . . .	184
---	-----

### Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Евстропьев С. К., Волынкин В. М., Саратовский А. С., Данилович Д. П., Демидов В. В., Дукельский К. В., Бульга Д. В., Сысолятин С. О.</i> Модификация кварцевой керамики нанесением золь-гель композиции системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ . . . . .	200
--	-----

### **Сорбционные и ионообменные процессы**

*Подложнюк Н. Д., Возняковский А. А., Возняковский А. П., Кидалов С. В., Богачёва Е. А.*

Адсорбция роданина Ж из водных растворов частицами малослойного графена, получаемого методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза . . . . . 209

### **Водородные технологии**

*Арбузов А. А., Можжухин С. А., Лотоцкий М. В., Тарасов Б. П.*

Магнелиевые водород-генерирующие материалы и устройство для генерации водорода . . . . . 217

## КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ (обзор)

© О. В. Шерстюк, А. Н. Кузнецов, Д. В. Козлов

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5  
E-mail: kdvd@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 21 июля 2023 г.

После доработки 5 сентября 2023 г.

Принята к публикации 25 сентября 2023 г.

*В последние годы ведутся активные исследования в области катализаторов процессов электроокисления водорастворимых продуктов переработки биомассы на анодах электролизеров, сопряженных с процессом получения водорода на катодах этих устройств. Продуктами переработки биомассы, перспективными для электроокисления, являются глицерин, глюкоза, фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол. В обзоре рассмотрены исследования катализаторов электроокисления глицерина, глюкозы, фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола на основе металлов различных групп. Электроокисление данных органических соединений на катализаторах на основе благородных металлов (металлов платиновой группы и золота) и их сплавов начинаются в интервале потенциалов от 0.3 до 0.7 В (о.в.э.), достигая максимума при ~1 В (о.в.э.). Основным недостатком катализаторов на основе благородных металлов является их высокая стоимость. Среди неблагородных металлов, изучаемых в качестве компонентов катализаторов данных реакций, перспективными признаны никель и кобальт. Но в присутствии катализаторов на основе этих металлов реакции электроокисления обсуждаемых органических соединений начинаются при потенциалах выше 1 В (о.в.э.). В результате электроокисления глицерина могут быть получены глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая, тартроновая, гликолевая, щавелевая, глиоксалева и мезоксалева кислоты. Ценным продуктом электроокисления глюкозы является глюконовая кислота, фурфурола — 2-фуранкарбоновая кислота, 5-гидроксиметилфурфурола — 2,5-фурандикарбоновая кислота.*

Ключевые слова: электрокатализ; переработка биомассы; глицерин; глюкоза; 5-гидроксиметилфурфурол; фурфурол

DOI: 10.31857/S0044461823020019; EDN: OUTBTU

### Введение

Увеличивающиеся энергетические потребности человечества\* постепенно ведут к истощению за-

\* Loony B. British Petroleum Statistical Review of World Energy. 2022. P. 10. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>

пасов ископаемых источников топлива. Одним из решений этой проблемы может стать переход к низкоуглеродной экономике [1], что в перспективе может привести к существенному снижению потребления ископаемых видов топлива и развитию возобновляемых источников энергии (с применением солнечного света, ветра, приливов, геотермальной теплоты), а также к более полному использованию биомассы и производимых из нее биотоплив [1–3].

Ввиду стохастического характера генерации электроэнергии при применении возобновляемых источников ее необходимо запасать с целью последующего использования или транспортировки. Перспективным способом концентрирования и сохранения энергии считается трансформация электроэнергии в энергию химической связи молекулы водорода [4, 5]. Это можно реализовать посредством электролиза воды [см., например, 6, 7]. Одновременно с выделением водорода на катодах в анодном пространстве электролизеров можно проводить электроокисление органических соединений, в том числе водорастворимых продуктов переработки биомассы [8–11], получаемых путем каталитического гидролиза–гидрогенолиза растительного сырья [12–14], что позволит синтезировать ценные химические соединения с высокой добавленной стоимостью. Следует отметить, что подобный метод переработки биомассы позволяет вести процессы при комнатной температуре и атмосферном давлении в отличие от традиционного метода термокатализа, в котором применяются высокие температуры и давления, существенно увеличивающие эксплуатационные затраты [15, 16]. Подробно применение электрохимических технологий для переработки биомассы рассмотрено в обзоре [17].

Перспективными для превращения в электролизерах продуктами переработки биомассы считаются глицерин, глюкоза, 5-гидроксиметилфурфурол и фурфурол ввиду их хорошей растворимости в водных растворах электролитов и возможности получения ценных продуктов [18–20].

Глицерин [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>] является простейшим представителем трехатомных спиртов и образуется в больших количествах как побочный продукт при производстве биодизеля [21, 22]. Несмотря на то, что глицерин в неизменном виде широко используется в фармацевтической, косметической и пищевой отраслях промышленности, его производство заметно превышает потребление [23, 24]. Относительно низкая стоимость, простота хранения, отсутствие токсичности и высокая реакционная способность делают его перспективным исходным соединением для получения других необходимых для развития народного хозяйства химических веществ в процессах химического синтеза. Глюкоза (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) — моносахарид, из которого электрохимическим способом можно получить 5-гидроксиметилфурфурол, а также глюконовую и левулиновую кислоты, используемые в фармацевтической промышленности [8, 25, 26]. 5-Гидроксиметилфурфурол (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) — гетерофункциональное соединение, которое может служить исходным веществом для полу-

чения 2,5-фурандикарбоновой кислоты (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>) [27], используемой в синтезе полимеров. Фурфурол (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) — альдегид, являющийся производным фурана. В процессах электрокаталитических превращений фурфурола могут быть получены различные химические соединения, в том числе фурановая кислота и фурфуриловый спирт, используемые в полимерной и фармацевтической отраслях промышленности [28–31].

Цель обзора — анализ рассмотренных в научной литературе процессов электроокисления глицерина, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфурола и фурфурола на электродных материалах различной природы и электрокаталитических свойств таких материалов.

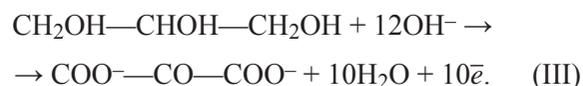
### Катализаторы процесса электроокисления глицерина

Исследования реакции электроокисления глицерина были начаты в конце XX века [32] и продолжают в настоящее время [см., например, 33–38].

Полное электроокисление глицерина до CO<sub>2</sub> в кислой среде протекает по уравнению (I), в щелочной — по уравнению (II) [37, 38]:



При неполном электроокислении глицерина возможно получение различных органических соединений, например мезоксалевой кислоты [уравнение (III)] [22, 39], которую применяют при разработке противовирусных препаратов [40], а также в органическом синтезе. Помимо мезоксалевой кислоты могут быть получены глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая, тартроновая, гликолевая, щавелевая, глиоксалева кислоты и некоторые другие вещества (IV) [22].



Большое количество исследований процесса электрокаталитического окисления глицерина проведено на электродных материалах на основе благородных металлов (металлов платиновой группы и золота) и их сплавов различного состава, что связано с хорошей электропроводностью и высокой электрокаталитической активностью этих материалов в различных электрохимических процессах [см., например, 22, 41].



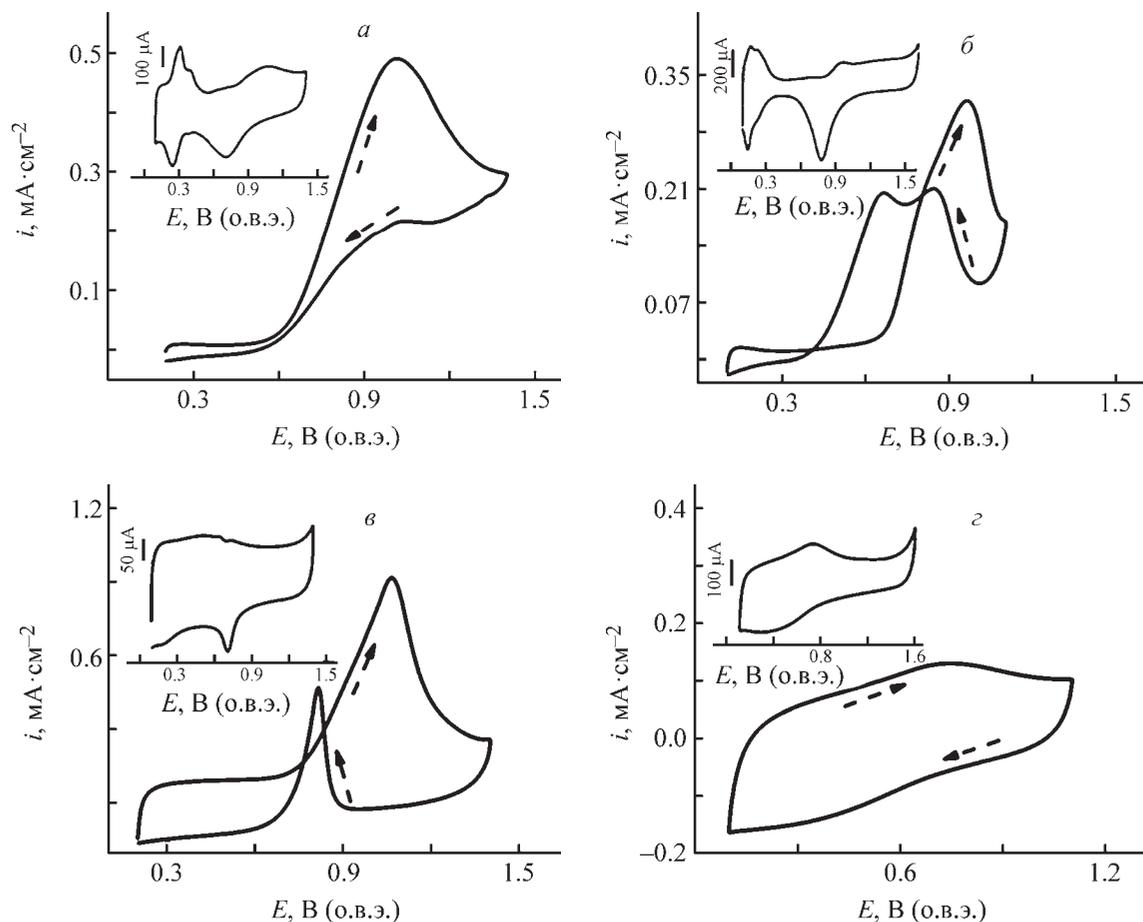


Рис. 1. Циклические вольт-амперные кривые Pt/C (а, б) и Pd/C (в, г), зарегистрированные в 0.1 М KOH + 1 М C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub> (а, в), 0.1 М HClO<sub>4</sub> + 1 М C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub> (б, г).

На вставках показаны вольтамперограммы Pt/C и Pd/C в 1.0 М KOH (а, в), 1.0 М HClO<sub>4</sub> (б, г) [42].\*

Пик электроокисления глицерина регистрируется на анодном ходе циклической вольт-амперной кривой, полученной в щелочной среде на платинированном углероде (Pt/C) при потенциале ~1 В (о.в.э.) (рис. 1, а), тогда как на палладированном углероде (Pd/C) — при потенциале ~1.1 В (о.в.э.) (рис. 1, в), что свидетельствует о более высокой активности электрокаталитической системы на основе Pt по сравнению с таковой на основе Pd. Это наблюдение подтверждается и сравнением потенциалов начала данной реакции, также отражающих активность катализаторов. На Pt/C электроокисление глицерина начинается при потенциале ~0.6 В (о.в.э.), а на Pd/C — при ~0.7 В (о.в.э.). Следует отметить, что снижение потенциала начала реакции приводит к уменьшению энергозатрат на проведение процесса,

что в итоге способствует снижению себестоимости получения продуктов [43].

В кислой среде на Pt/C и начало реакции, и пик электроокисления глицерина наблюдаются примерно при тех же потенциалах, что и в щелочной (рис. 1, б). На циклической вольт-амперной кривой, зарегистрированной на Pd/C в кислой среде, в области потенциалов от ~0.1 до 1.1 В пик электроокисления глицерина отсутствует (рис. 1, г) [42]. Авторы [42] не приводят объяснения данного явления. Можно предположить, что электроокисление глицерина на Pd/C в кислой среде протекает при более высоких потенциалах или отсутствие пика связано с растворением частиц Pd при циклировании до высоких анодных потенциалов [44, 45].

Электроокисление глицерина на электродных материалах на основе благородных металлов начинается при потенциалах от 0.3 до 0.7 В (о.в.э.) (табл. 1). Потенциал пика на анодном ходе вольт-амперной кривой наблюдается при потенциалах ~1 В (о.в.э.) на

\* Перепечатано с разрешения The Royal Society of Chemistry от 19.07.2023. Copyright © The Royal Society of Chemistry 2020.

**Таблица 1**  
Характеристики процесса электроокисления глицерина в присутствии катализаторов на основе благородных металлов

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{нач}$ , В (о.в.э.)	Потенциал анодного пика процесса электроокисления, $E_{пик}$ , В (о.в.э.)	Условия проведения процесса (состав электролита, температура среды, электродный потенциал, продолжительность процесса и др.)	Обнаруженные продукты	Литературный источник
Pt	0.1 М HClO <sub>4</sub> + 0.255 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	0.67	~0.80	Нет данных	Нет данных	[46]
Pt	0.1 М HClO <sub>4</sub> + 0.4 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	Нет данных	Нет данных	0.1 М HClO <sub>4</sub> + 0.4 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> , 20°C, гальваностатический режим $i = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Глицеральдегид, муравьиная кислота	[47]
Pt/C	0.1 М HClO <sub>4</sub> + 0.255 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	0.58	~0.85	Нет данных	Нет данных	[46]
Pt/C	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	~0.7	0.85	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> , 60°C, 1.136 В, 6 ч	Глицеральдегид, глицериновая кислота	[24]
Pt/C	0.1 М KOH + 1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	0.55	0.90	0.5 М KOH + 0.5 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> , 0.90 В, 2 ч	Глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая кислота, гликолевая кислота, шавелевая кислота, глитароновая кислота, глиоксиловая кислота	[42]
Pt <sub>9</sub> Bi/C	0.10 М NaOH + 1.0 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	~0.3	~0.85	0.10 М NaOH + 1.0 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> , 20°C, ~0.4–1.1 В, 1 мВ·с <sup>-1</sup>	Глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая кислота, тартроновая кислота, мезоксалеваая кислота	[43]
Pd/C	0.1 М KOH + 1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	~0.7	~1.1	0.5 М KOH + 0.5 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> , 0.90 В, 2 ч	Глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая кислота, шавелевая кислота	[42]
Pd/C	1 М KOH + 1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	~0.53	~1.0	Нет данных	Нет данных	[48]
Pd/C	0.5 М KOH + 0.5 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	~0.66	~1.0	0.5 М KOH + 0.5 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> , ~1.06 В, 30 мин	Глицеральдегид, дигидроксиацетон, тартроновая кислота, шавелевая кислота, мезоксалеваая кислота	[50]

Таблица 1 (продолжение)

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{нач}$ , В (о.в.э.)	Потенциал анодного пика процесса электроокисления $E_{пик}$ , В (о.в.э.)	Условия проведения процесса (состав электролита, температура среды, электродный потенциал, продолжительность процесса и др.)	Обнаруженные продукты	Литературный источник
RtPd/C	0.1 М КОН + 0.5 М $C_3H_5(OH)_3$	~0.62	~1.1	Нет данных	Нет данных	[49]
R-Pd/C	0.5 М КОН + 0.5 М $C_3H_5(OH)_3$	~0.53	~0.93	0.5 М КОН + 0.5 М $C_3H_5(OH)_3$ , 0.8 В, 0.5 ч	Глицеральдегид, дигидроксиацетон, шавелевая кислота, мезоксалеваая кислота	[50]
Rd <sub>3</sub> Pb	1.0 М КОН + 1.0 М $C_3H_5(OH)_3$	~0.65	~0.97	Нет данных	Нет данных	[51]
AuPd/C	1 М КОН + 1 М $C_3H_5(OH)_3$	~0.67	~0.97	Нет данных	Нет данных	[52]
Rd <sub>5</sub> Au <sub>1</sub> /C	1 М КОН + 1 М $C_3H_5(OH)_3$	~0.45	~1.0	Нет данных	Нет данных	[48]
Au/C	0.1 М КОН + 0.1 М $C_3H_5(OH)_3$	0.7	~1.4	2 М КОН + 1 М $C_3H_5(OH)_3$ , 50°C, 0.35–0.7 В, 1 ч	Тартроновая кислота, мезоксалеваая кислота	[53]
Au/C	1 М КОН + 1 М $C_3H_5(OH)_3$	~0.7	~1.3	Нет данных	Нет данных	[48]

Примечание. «<->» — величина получена оценкой и пересчетом из данных, приведенных в источнике.

электродах на основе Pt и Pd и на 300–400 мВ выше в случае систем на основе Au.

Разница потенциалов начала и пика электроокисления глицерина в присутствии одних и тех же по химическому составу электрокаталитических систем связана, вероятно, с их различной структурой и разными условиями проведения электрохимического процесса [48]. В качестве примера можно сравнить структурные особенности электрокатализаторов Pd/C, использованных для электроокисления глицерина в работах [48, 50]. Размер частиц палладия электрокатализатора Pd/C, используемого в работе [48], составляет 10.3 нм, а в работе [50] — 3.0 нм, в качестве углеродного носителя авторы [48] использовали углеродную сажу Вулкан XC-72, тогда как авторы [50] — углеродные нанотрубки. Кроме того, в работе [50] электроокисление глицерина исследовали в 0.5 М КОН, а в работе [48] — в 1 М КОН (табл. 1). Вероятно, эти различия в итоге привели к тому, что электроокисление глицерина в [48] начинается на ~0.1 В раньше, чем в работе [50]. Исследования, проведенные на монокристаллах Pt(111), Pt(110), Pt(100), показали, что данный процесс является зависимым от поверхностной кристаллографической структуры катализаторов [41, 46, 54]. На Pt(110) электроокисление глицерина начинается при потенциале 0.65 В (о.в.э.), на Pt(100) — при потенциале 0.75 В (о.в.э.), а на Pt(111) — при ~0.5 В (о.в.э.) [41]. Таким образом, разная кристаллографическая структура поликристаллических металлических частиц также может влиять на их электрокаталитические свойства.

Катализаторы на основе Au не проявляют электрокаталитической активности в процессе электроокис-

ления глицерина в кислой среде [55, 56]. Авторы работы [57] полагают, что поликристаллический золотой катализатор все же обладает небольшой активностью в данной реакции, если в качестве фонового электролита использовать хлорную, а не серную кислоту (рис. 2, а, б), что, по предположению авторов, связано с более прочной адсорбцией на поверхности золота  $\text{SO}_4^{2-}$  по сравнению с  $\text{ClO}_4^-$ . Активность катализаторов на основе Au выше в щелочной среде, чем в кислой, что, вероятно, также связано с адсорбцией анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{ClO}_4^-$  в кислой среде, приводящей к блокировке активных центров на поверхности металла [58]. В щелочной среде активность катализаторов на основе золота предположительно связана с активацией O—H-связи молекулы глицерина адсорбированными на поверхности металла частицами  $\text{OH}_{\text{адс}}$  [58].

Основными продуктами электроокисления глицерина на электродных материалах на основе благородных металлов являются глицеральдегид, глицериновая кислота, дигидроксиацетон, в отдельных экспериментах обнаружены щавелевая, тартроновая и мезоксалеваая кислоты (табл. 1). Следует иметь в виду, что чем выше потенциал проведения процесса, тем полнее идет реакция и тем меньше выход  $\text{C}_3$  продуктов [59].

Использование благородных металлов является одной из причин высокой стоимости синтезированных на их основе катализаторов и, как следствие, электролизеров с их использованием, что препятствует широкому применению таких устройств. Снижение себестоимости катализаторов возможно двумя способами. Первый заключается в уменьшении доли благородного металла в составе электродного

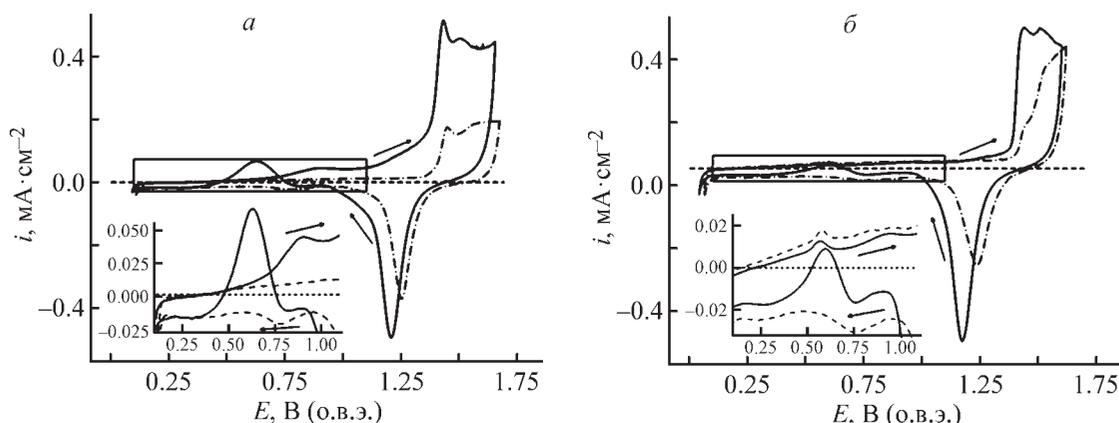


Рис. 2. Циклические вольт-амперные кривые Au, зарегистрированные в 0.1 М  $\text{HClO}_4$  + 0.1 М  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  (сплошная линия) и в 0.1 М  $\text{HClO}_4$  (пунктирная линия) (а), 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1 М  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  (сплошная линия) и в 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (пунктирная линия) (б) [57].\*

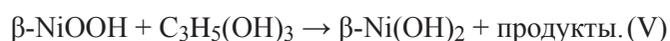
\* Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 19.07.2023. Copyright © 2018, American Chemical Society.

материала за счет добавления металлов, не являющихся благородными. Введение второго компонента может продлить срок службы катализатора за счет уменьшения скорости отравления его поверхности промежуточными веществами — интермедиатами реакций. Добавляемый металл подбирают так, чтобы образующиеся в ходе реакции промежуточные вещества могли адсорбироваться на его поверхности при более низких потенциалах, чем на поверхности основного металла, тем самым облегчая окисление как самих интермедиатов, например адсорбированного СО, образование которого вероятно в процессе электроокисления органических соединений, так и других возможных адсорбированных промежуточных продуктов реакции [52].

В электроокислении глицерина заметных результатов удалось добиться путем введения висмута в состав электродного материала на основе Pt [60] или Pd [61]. Использование платино-висмутового материала Pt<sub>9</sub>Bi<sub>1</sub>/C позволило сдвинуть начало электроокисления глицерина, по разным данным, на 200–250 мВ [43, 62] в сторону меньших (катодных) потенциалов по отношению к началу протекания процесса на Pt/C (табл. 1). В литературе полученные результаты объясняют сильным электронным взаимодействием между Pt и Bi, а также переходом Bi(0)/Bi(II) в ходе электрохимического превращения спирта [63].

Второй способ состоит в разработке каталитических электродных материалов, основой которых являются неблагородные металлы. В заметном числе работ в качестве катализаторов электроокисления глицерина исследованы системы на основе Ni [см., например, 64]. Отличительной особенностью Ni помимо существенной электрокаталитической активности и доступности является его стабильность в щелочной среде, что существенно увеличивает срок службы таких электродных материалов [65].

Электроокисление глицерина на Ni начинается при потенциале ~1.3 В (о.в.э.), что на ~0.6 В выше, чем в случае использования в качестве анода материалов на основе благородных металлов. При этих же потенциалах начинается окисление поверхности Ni с образованием β-NiOOH, и, вероятно, именно центры поверхности, покрытой β-NiOOH, или соседствующие с этими участками, играют активную роль в данной реакции [33, 38, 65]. Авторы [66] предполагают, что электроокисление глицерина происходит согласно схеме реакции (V) с образованием β-Ni(OH)<sub>2</sub>, который затем превращается снова в β-NiOOH.



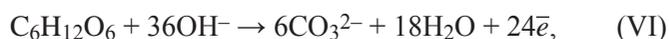
При использовании электродных материалов на основе Ni, Co и Cu электроокисление глицерина начинается при потенциалах 1.1–1.4 В (о.в.э.) (табл. 2), [67], что на 400–700 мВ выше потенциалов начала реакции на электродах на основе благородных металлов. Потенциал начала реакции на электродных материалах на основе Ni может быть понижен за счет введения других компонентов в состав катализатора, например Cu (табл. 2).

Основными продуктами электроокисления глицерина на электродных материалах на основе неблагородных металлов, как и в случае благородных металлов, являются глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая, щавелевая и тартроновая кислоты (табл. 2). При проведении процесса на катализаторах из неблагородных металлов в продуктах реакции не обнаружено мезоксалево́й кислоты, которая была найдена в составе продуктов при проведении экспериментов на электродных материалах, содержащих благородные металлы.

При добавлении висмута к никельсодержащим системам найдено, что выход C<sub>3</sub> продуктов электроокисления глицерина выше, чем в присутствии Ni катализатора, не содержащего висмут. Авторы полагают, что такой результат может быть связан с образованием на поверхности Ni-Bi катализатора структур Ni—Bi—OH, которые и участвуют в реакции [70].

### Катализаторы процесса электроокисления глюкозы

Глюкоза, как и любое другое органическое вещество, может быть окислена до CO<sub>2</sub> в кислой или CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в щелочной среде (VI) [77]. В то же время глюкоза является довольно устойчивым соединением, в процессе ее электрокаталитического окисления основным продуктом является глюконовая кислота в кислой или соответственно глюконат-ион в щелочной среде (VII) [78–81]:



Большая часть опубликованных в литературе исследований по электроокислению глюкозы проведены на электродных материалах на основе благородных металлов (табл. 3).

Электроокисление глюкозы на электродных материалах на основе благородных металлов — Pt, Pd, Au — начинается при потенциалах менее 0.80 В (о.в.э.) (табл. 3), которые более чем на 400 мВ ниже потенци-

**Таблица 2**  
Характеристики реакции электроокисления глицерина на электродных материалах на основе Ni, Co, Cu и неметаллов

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{нач}$ , В (о.в.э.)	Условия проведения реакции (состав электролита, температура среды, электродный потенциал, продолжительность процесса и др.)	Обнаруженные продукты	Литературный источник
Ni	1 М КОН + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	1.27	1 М КОН + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub> , 1.2–1.4 В	Муравьиная кислота,	[65]
Ni/C	1 М NaOH + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	~1.4	Нет данных	Нет данных	[33]
Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C	0.1 М NaOH + 0.008 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	~1.37	Нет данных	Нет данных	[68]
Ni/сталь	1 М КОН + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	1.32	Нет данных	Нет данных	[69]
Ni <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub>	1 М КОН + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	~1.37	1 М КОН + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub> , 1.3 В, 50°C, 6 ч	Тартроновая кислота, щавелевая кислота, глицериновая кислота, муравьиная кислота, молочная кислота, гликолевая кислота	[70]
NiCu/C	0.1 М NaOH + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	~1.1	0.1 М NaOH + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub> , 1.665 В, 26°C, 3 ч	Щавелевая кислота, муравьиная кислота, глицериновая кислота, гликолевая кислота, тартроновая кислота, глицеральдегид, глиоксалева кислота	[71]
Ni <sub>3</sub> V	1 М КОН + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	~1.4	2 М КОН + 0.5 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub> , 1.56 В, 24 ч	Гликолевая кислота, глицериновая кислота, щавелевая кислота, молочная кислота, муравьиная кислота	[72]
Ni <sub>3</sub> V	1 М КОН + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	~1.35	1 М КОН + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub> , 1.8 В, 2 ч	Гликолевая кислота, глицериновая кислота, щавелевая кислота, молочная кислота, муравьиная кислота, тартроновая кислота	[38]
NiCuFe/оксид графена	0.1 М КОН + 0.005 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	~1.33	Нет данных	Нет данных	[73]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Ni	1 М NaOH + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	~1.3	1 М NaOH + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub> , 1.8 В	Гликолевая кислота, муравьиная кислота	[74]
CuO	0.1 М NaOH + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	~1.25	0.1 М NaOH + 0.1 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub> , 1.29 В, 3 ч	Дигидроксинафтон, глицериновая кислота, муравьиная кислота, щавелевая кислота	[59]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.0 М КОН + 0.50 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	~1.23	1.0 М КОН + 0.50 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub> , 1.53 В, 24 ч	Муравьиная кислота	[75]
N <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /C	1.0 М КОН + 1.0 М C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ОН) <sub>3</sub>	~1.52	Нет данных	Нет данных	[76]

Примечание. «~» — величина получена оценкой и пересчетом из данных, приведенных в источнике.

**Таблица 3**  
Характеристики реакции электроокисления глюкозы на различных электродных материалах

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{\text{нач}}, \text{В (о.в.э.)}$	Потенциал анодного пика процесса электроокисления $E_{\text{пик}}, \text{В (о.в.э.)}$	Массовая активность (плотность тока анодного пика), $\text{А} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{металла}$	Литературный источник
Pt/C	0.1 М фосфатный буферный раствор (рН 7.4) + 1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.35	~1.1	~37.20	[82]
Pt/N-C	0.1 М фосфатный буферный раствор (рН 7.4) + 1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.35	~1.1	~48.36	[83]
Pd/C	0.1 М NaOH + 0.1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.4	~0.9	~3.05	[81]
Pd/C	0.1 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.67	~1.0	62	[79]
Pd/C	1.0 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	0.77	1.0	94.16	[77]
Pd <sub>0.90</sub> In <sub>0.10</sub> /C	1.0 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	0.72	1.0	161.15 А/Грд	[77]
Pd <sub>3</sub> Cu-B/C	0.1 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.37	~1.0	105 А/Грд	[79]
Au/оксид графена	0.3 М КОН + 0.005 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.80	~1.20	Нет данных	[84]
Au/C	0.1 М NaOH + 0.1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.20	~0.5	~2.38	[81]
Pd <sub>3</sub> Au <sub>7</sub> /C	0.1 М NaOH + 0.1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	0.10	~0.48	Нет данных	[81]
In/C	1.0 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	0.76	0.99	149.38	[77]
NiCuO	1.0 М КОН + 0.030 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~1.2	~1.75	376.80	[78]
Cu	1 М NaOH + 0.1 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~1.2	~1.55	Нет данных	[85]
Cu/C	1.0 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~0.73	~0.97	1768.80	[86]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> /ITO	0.1 М КОН + 0.0075 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~1.45	~1.65	Нет данных	[87]
Органический катализатор индол-производное/стеклоуглерод	1.0 М КОН + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	~1.40	~1.55	2.45	[88]

Примечание. «>» — величина получена оценкой и пересчетом из данных, приведенных в источнике.

ала выделения кислорода (1.23 В), образующегося в анодном пространстве при окислении воды. Авторы работы [81] отмечают, что выход глюконовой кислоты на электродных материалах, содержащих Pt, выше, чем на электродных материалах, содержащих Pd.

Исследований электроокисления глюкозы в присутствии катализаторов из неблагородных металлов — Ni, Cu, Co — относительно немного. Среди катализаторов на основе таких металлов выделяется медная система на углеродных нанотрубках Cu/CNT (табл. 3). На катализаторе Cu/CNT электроокисление глюкозы начинается при потенциалах, сравнимых с таковыми для катализаторов на основе благородных металлов, при этом его активность, нормированная на единицу массы металла, также является довольно высокой. Электроокисление глюкозы на электродах на основе Ni и Co протекает при высоких анодных потенциалах, что снижает привлекательность этих металлов для использования в качестве электродных материалов из-за высоких энергозатрат.

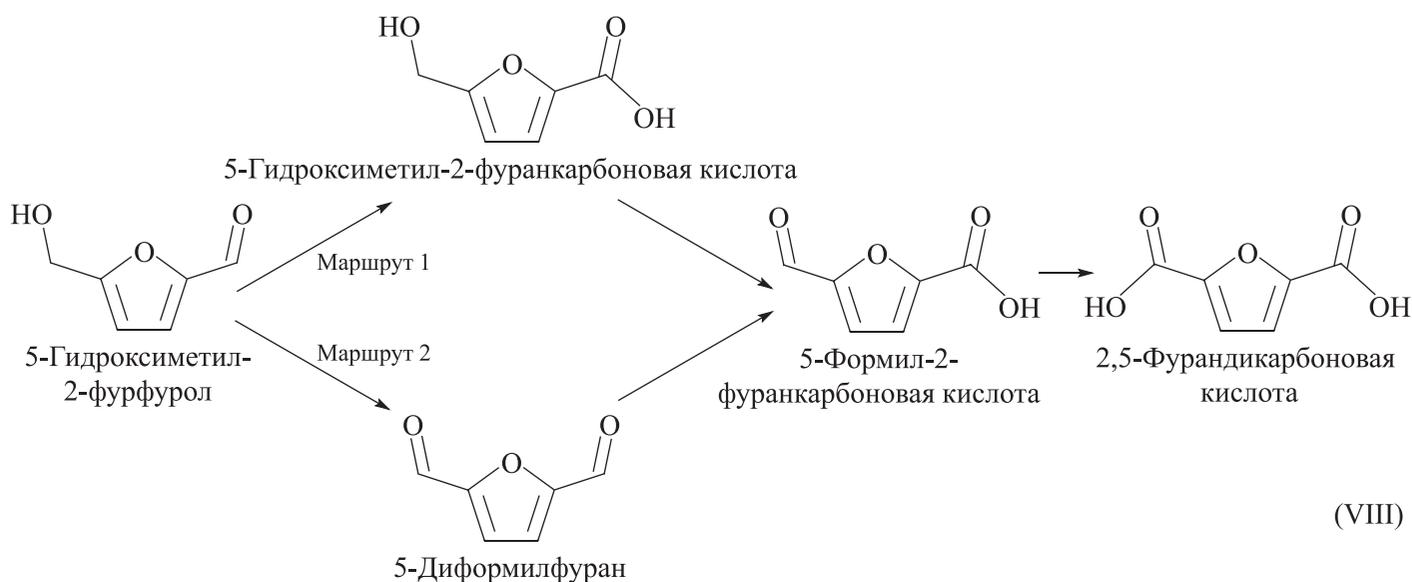
Из общего потока публикаций, посвященных каталитическим системам на основе металлов, выделяются исследования электроокисления глюкозы на стеклоуглероде, модифицированном сложными органическими соединениями, такими как бензотиофен [89], индол и его производные [88]. В то же время непонятно, как определять электрохимически активную площадь поверхности таких модифицированных электродных материалов и соответственно их удельную электрокаталитическую активность. Определение электрохимически активной площади поверхности электрокатализаторов является важным вопросом [90], поскольку электрохимическая реакция является гетерогенной, протекает на поверхности

электрода, и при расчете удельной электрокаталитической активности токи, регистрируемые в электрохимических реакциях, необходимо нормировать на эту величину. Авторы приводят электрокаталитические активности своих систем, рассчитанные путем нормирования токов на геометрическую площадь стеклоуглерода, на поверхность которого были нанесены органические соединения [88]. В этом случае вопрос о сравнении удельной электрокаталитической активности описанных электрокаталитических систем с соответствующими величинами для металлических катализаторов остается открытым.

### Катализаторы процесса электроокисления 5-гидроксиметилфурфура

Электроокисление 5-гидроксиметилфурфура может идти по двум маршрутам (VIII). В ходе реализации маршрута 1 происходит превращение гидроксильной группы, приводящее к образованию 2,5-диформилфурана, в ходе маршрута 2 — превращение карбонильной группы, приводящее к образованию 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновой кислоты. В то же время в ходе обоих маршрутов одним из промежуточных соединений является 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, поэтому определение точного механизма процесса в присутствии того или иного катализатора является непростой задачей [27, 91–94]. Известно, что одну из ключевых ролей в активации C—H- и O—H-связей органического вещества играют адсорбированные на поверхности катализатора частицы  $\text{OH}_{\text{адс}}$  [27].

Электроокисление 5-гидроксиметилфурфура изучали на электродных материалах на основе как



**Таблица 4**  
Характеристики реакции электроокисления 5-гидроксииметилфуфурола на различных электродных материалах

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{нач}, В (о.в.э.)$	Обнаруженные продукты/основной продукт	Литературный источник
Pt	$H_2SO_4$ (рН 1) + 20 мМ 5-гидрокси-метилфуфурол	1.80	2,5-Диформилфуран, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота, малеиновая кислота/2,5-диформилфуран	[98]
Pd/C	0.1 М КОН + 20 мМ 5-гидрокси-метилфуфурол	0.55	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/5-формил-2-фуранкарбоновая кислота	[99]
Au/C	0.1 М КОН + 20 мМ 5-гидрокси-метилфуфурол	0.29	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/5-гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота	[99]
Pd-Au/C	0.1 М КОН + 20 мМ 5-гидрокси-метилфуфурол	0.30	5-Формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[99]
$Co_3O_4$	1 М КОН + 50 мМ 5-гидрокси-метилфуфурол	1.30	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[100]
$Co_3O_4$	1 М КОН + 5 мМ 5-гидроксииметилфуфурол	~1.48	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[101]
$Co_3O_4$	1 М КОН + 50 мМ 5-гидрокси-метилфуфурол	1.30	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[102]
CoAl-Слоистые двой-ные гидроксиды	1 М КОН + 10 мМ 5-гидрокси-метилфуфурол	1.30	5-Гидроксииметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[103]

Таблица 4 (продолжение)

Катализатор (электродный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{нач}$ , В (о.в.э.)	Обнаруженные продукты/основной продукт	Литературный источник
$CuCo_2O_4$	1 М КОН + 50 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.23	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[97]
$Co_8Ce_2O_x$	0.1 М КОН + 5 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	~1.1	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/5-формил-2-фуранкарбоновая кислота	[104]
$NiO-Co_3O_4$	1 М КОН + 10 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.20	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[92]
$NiCoP$	1 М КОН + 300 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	~1.3	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[105]
$NiCo$ -Терефталевая кислота/ $Ni$	0.1 М КОН + 10 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.45	2,5-Фурандикарбоновая кислота	[96]
$(FeCr-CoNiCu)_3O_4$	1 М КОН + 50 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.35	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота	[106]
$Co[Fe(CN)_6]/Ni$ пена	1 М КОН + 500 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	~1.1	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота	[107]
$Ru_1$ (моноатомное покрытие)- $NiO$	1.0 М фосфатный буферный раствор + 50 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	~1.1	2,5-Диформилфуран, 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-диформилфуран	[108]
$Ni/F-SnO$	0.1 М $LiClO_4$ + 5 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.50	5-Формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[109]
$NiO-OH$	1 М $LiOH$ + 5 мМ 5-гидроксиметилфурфурол	1.47	Формиат, 2,5-фурандикарбоновая кислота/2,5-фурандикарбоновая кислота	[94]

Таблица 4 (продолжение)

Катализатор (электроодный материал)	Среда	Потенциал начала процесса электроокисления $E_{\text{нач}}, \text{В (о.в.э.)}$	Обнаруженные продукты/основной продукт	Литературный источник
Ni/C	0.1 М КОН + 5 мМ 5-гидрокси- тилфурфурол	1.33	2,5-Фурандидикарбоновая кислота	[110]
Ni <sub>3</sub> N/C	1 М КОН + 10 мМ 5-гидрокси- тилфурфурол	1.35	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандидикарбоновая кислота/2,5-фу- рандикарбоновая кислота	[111]
N-NiMoO <sub>4</sub>	1 М КОН + 10 мМ 5-гидрокси- тилфурфурол	~1.35	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандидикарбоновая кислота/2,5-фурандидикар- боновая кислота	[93]
$\beta$ -Co <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> (OH) <sub>2</sub>	1 М КОН + 10 мМ 5-гидрокси- тилфурфурол	1.34	2,5-Фурандидикарбоновая кислота	[112]
MoO <sub>2</sub> -FeP	1 М КОН + 10 мМ 5-гидрокси- тилфурфурол	1.36	5-Гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандидикарбоновая кислота/2,5-фурандидикар- боновая кислота	[91]
MnO <sub>x</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 1) + 20 мМ 5-гидрокси- метилфурфурол	~1.35	2,5-Диформилфуран, 5-гидроксиметил-2-фуранкар- боновая кислота, 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота, 2,5-фурандидикарбоновая кислота, мале- иновая кислота/2,5-фурандидикарбоновая кислота	[98]

Примечание. «~» — величина получена оценкой и пересчетом из данных, приведенных в источнике.

благородных [см., например, 95], так и неблагородных металлов (табл. 4). Большая часть исследований, опубликованных в доступной литературе, проведена в щелочной среде, однако проводить процесс при  $\text{pH} > 13$  нежелательно, так как в сильнощелочной среде возможно диспропорционирование 5-гидроксиметилфурфурола по реакции Канниццаро [96, 97].

На электродах на основе Pd и Au электроокисление 5-гидроксиметилфурфурола начинается уже при 0.3 В (о.в.э.) в отличие от Pt, на которой электроокисление начинается при потенциале 1.8 В, однако при этом на Pd и Au электродах не удается окислить 5-гидроксиметилфурфурол до 2,5-фурандикарбоновой кислоты (табл. 4). Процесс останавливается на промежуточных веществах, не являющихся ценными с экономической точки зрения.

В литературе приведены результаты исследований процесса на электродах, в состав которых входят неблагородные металлы, главным образом Ni и Co. Впервые о возможности электроокисления 5-гидроксиметилфурфурола на электродных материалах на основе никеля — NiO/NiOOH — было заявлено в 1991 г. [113]. На Ni электроокисление 5-гидроксиметилфурфурола можно эффективно провести до 2,5-фурандикарбоновой кислоты (табл. 4). Найдено, что 5-гидроксиметилфурфурол начинает окисляться на Ni-содержащих системах при довольно высоких анодных потенциалах [ $\geq 1.30$  В (о.в.э.)]. Моноатомное нанесение рутения на NiO (Ru<sub>1</sub>-NiO) позволило снизить потенциал начала электрохимической реакции [1.1 В (о.в.э.)] по сравнению с процессом, протекающим на немодифицированном NiO [1.6 В (о.в.э.)] [108].

Однако получить в результате этого процесса желаемую 2,5-фурандикарбоновую кислоту не удалось — продуктом электроокисления 5-гидроксиметилфурфурола на Ru<sub>1</sub>-NiO является 2,5-диформилфуран.

В опубликованной доступной литературе нет ясного описания механизма электроокисления 5-гидроксиметилфурфурола на никельсодержащих электродных материалах. Полагают, что поскольку процесс происходит при высоких анодных потенциалах, активными центрами являются центры поверхности, покрытой аморфным NiOOH [94, 105, 114].

На кобальтсодержащих электродных материалах электроокисление 5-гидроксиметилфурфурола начинается при меньших потенциалах [~1.1 В (о.в.э.)] по сравнению с никельсодержащими системами, однако скорость процесса значительно снижается [27].

### Катализаторы процесса электроокисления фурфурола

Работ, посвященных исследованию электроокисления фурфурола, недостаточно. Имеющиеся в литературе публикации представляют противоречивую картину данного процесса. Согласно результатам исследования [115] электроокисление фурфурола на платине начинается при потенциале 0.80 В (о.в.э.), около 1.2 В (о.в.э.) на анодной ветви кривой ЦВА наблюдается широкий пик (рис. 3 [115]). В работе [116] представлены данные вольтамперометрического исследования, из которых следует, что фурфурол на платине начинает окисляться уже при 0.6 В (о.в.э.) (рис. 4).

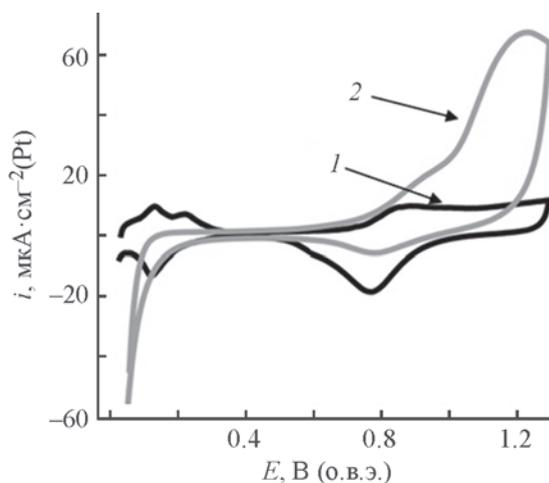


Рис. 3. Циклическая вольтамперная кривая, зарегистрированная на электрокатализаторе Pt/C в 0.25 М НСlO<sub>4</sub> в отсутствие (1) и в присутствии 100 мМ фурфурола (2) [115].\*

\* Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 19.07.2023. Copyright © 2019, American Chemical Society.

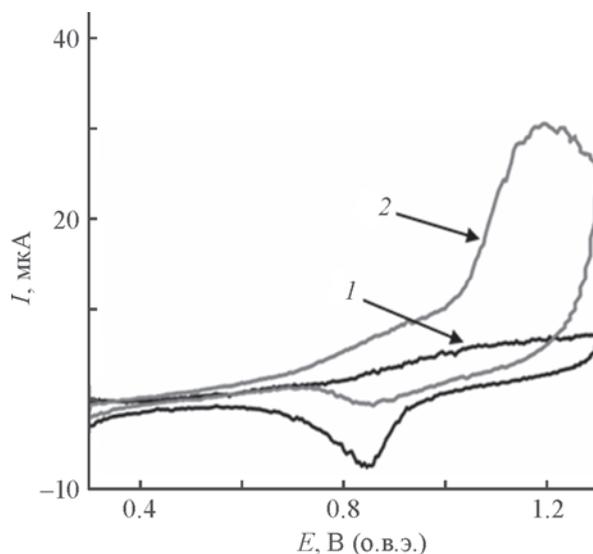


Рис. 4. Циклическая вольт-амперная кривая, зарегистрированная на Pt электрокатализаторе в 0.25 М  $\text{HClO}_4$  в отсутствие (1) и в присутствии 100 мМ фурфурола (2) [116].\*

Потенциал начала электроокисления фурфурола на электродных материалах, содержащих Pt, заметно ниже, чем соответствующий потенциал на электродных материалах на основе неблагородных металлов. Электроокисление фурфурола на электродном материале на основе металлического Ni начинается около 1.55 В (о.в.э.) в карбонатном буферном растворе с рН 9.4 [117]. Добавление к никелю других компонентов, а именно кобальта и марганца [118], серы [119], позволило снизить потенциал начала электроокисления фурфурола до 1.35 В (о.в.э.). В присутствии  $\text{Co}_3\text{O}_4$  электроокисление фурфурола начинается при потенциале 1.4 В (о.в.э.), тогда как нанесение на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  частиц платины приводит к снижению начала реакции на 100 мВ [120].

Согласно большинству доступных в литературе исследований, основным продуктом электрокаталитического окисления фурфурола является 2-фуранкарбоновая (пироглизиновая) кислота, обнаруженная при проведении реакции в средах с различным рН на различных электродных материалах, например: Pt/C в кислой среде [115, 121], Au/C в кислой среде [122], Ru/оксид графена в щелочной среде [123, 124], Ni в слабощелочной среде [117], NiCoMn/Ni в щелочной среде [118], дисперсная медь, нанесенная на медную фольгу, Cu/Cu, в щелочной среде [125]. Согласно данным работы [116], основным продук-

том электроокисления фурфурола в кислой среде в присутствии Pt является 5-гидроксифуранон. Кроме 2-фуранкарбоновой кислоты в продуктах электроокисления фурфурола обнаружены 5-гидрокси-2-фуранкарбоновая кислота, малеиновая кислота, 2,3-дигидрофуран, 5-гидрокси-2,5-дигидрофуран-2-он [см., например, 115].

При исследовании в качестве катализатора реакции электроокисления фурфурола нитрида углерода, допированного селеном,  $\text{C}_{3.0}\text{N}-\text{Se}_{0.03}$ , в слабощелочной среде было обнаружено, что основным продуктом является малеиновая кислота ( $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ ) [126].

Из данных, приведенных в литературе, сделать вывод о механизме протекающего процесса затруднительно. Авторы [127] предполагают, что электроокисление фурфурола происходит посредством его взаимодействия с адсорбированными на поверхности металла частицами OH. Напротив, авторы исследования [117] считают, что на Au электроокисление фурфурола происходит без участия прочно адсорбированных  $\text{OH}_{\text{адс}}$ , и высказывают предположение о том, что частицы  $\text{OH}_{\text{адс}}$  ингибируют данную реакцию.

### Заключение

Сопряжение реакций электроокисления водорастворимых продуктов переработки биомассы, проводимых на анодах электролизеров, с катодным выделением водорода позволяет одновременно с получением стратегически важного для энергетики водорода по-

\* Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 19.07.2023. Copyright © 2022, American Chemical Society.

лучать ценные для промышленности химические соединения. Водорастворимыми продуктами переработки биомассы, электроокисление которых активно изучается для использования в электролизерах, являются глицерин, глюкоза, 5-гидроксиметилфурфурол и фурфурол. В результате электроокисления глицерина могут быть получены глицеральдегид, дигидроксиацетон, глицериновая, тартроновая, гликолевая, щавелевая, глиоксалева и мезоксалева кислоты. Ценным продуктом электроокисления глюкозы является глюконовая кислота, фурфурола — 2-фуранкарбоновая кислота, 5-гидроксиметилфурфуrolа — 2,5-фурандикарбоновая кислота.

Наиболее высокой активностью в реакциях электроокисления глицерина, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуrolа и фурфуrolа и в кислой, и в щелочной средах обладают системы на основе благородных металлов — платины, палладия, рутения, золота и их сплавов. Катализаторы на основе благородных металлов кроме высокой активности характеризуются хорошей стабильностью и коррозионной стойкостью. Основным недостатком электрокаталитических систем на основе благородных металлов является их высокая стоимость, поэтому ведутся исследования по разработке электродных материалов с использованием неблагородных металлов. Использование неблагородных металлов в синтезе катализаторов электроокисления глицерина, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуrolа и фурфуrolа позволяет или уменьшить количество благородного металла, или полностью исключить его применение. Среди неблагородных металлов, изучаемых в качестве компонентов электрокаталитических систем, выделяют никель и кобальт. В то же время, несмотря на доступность этих металлов и их низкую стоимость по сравнению с благородными металлами, активности катализаторов на их основе в данных реакциях значительно ниже соответствующих величин для систем на основе благородных металлов.

Дальнейшие исследования в этой области электрокатализа следует направить на повышение электрокаталитической активности электродных материалов, улучшение селективности процессов электроокисления глицерина, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуrolа и фурфуrolа, а также на изучение механизмов данных реакций.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в

рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Шерстюк Ольга Викторовна*, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-9899-1029>  
*Кузнецов Алексей Николаевич*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7888-0074>  
*Козлов Денис Владимирович*, д.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4107-8694>

### Список литературы

- [1] *Иванова Н. А., Ахпаш А. А., Дворянчикова А. А.* Переход к низкоуглеродной экономике: особенности и дальнейшее развитие // Экономика. 2022. Вып. 1. С. 31–37.  
[https://doi.org/10.52375/20728689\\_2022\\_1\\_31](https://doi.org/10.52375/20728689_2022_1_31)
- [2] *Bozell J. J., Petersen G. R.* Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates — the US Department of Energy's «Top 10» revisited // Green Chem. 2010. V. 12. P. 539–554.  
<https://doi.org/10.1039/B922014C>
- [3] *Марченко Г. Н., Алтынбаева Э. Р.* Перспективы использования новых видов топлива и развития возобновляемых источников энергии // Энергетическая политика. 2010. С. 6–13.  
<https://www.elibrary.ru/nxxccb>
- [4] *Staffell I., Scamman D., Abad A. V., Balcombe P., Dodds P. E., Ekins P., Shahd N., Ward K. R.* The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 463–491.  
<https://doi.org/10.1039/C8EE01157E>
- [5] *Филиппов С., Голодницкий А., Кашин А.* Топливные элементы и водородная энергетика // Энергетическая политика. 2020. № 11 (153). С. 28–39.  
[https://doi.org/10.46920/2409-5516\\_2020\\_11153\\_28](https://doi.org/10.46920/2409-5516_2020_11153_28)
- [6] *Perivoliotis D. K., J. Ekspong, Zhao X., Hu G., Wågberg T., Gracia-Espino E.* Recent progress on defect-rich electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions // Nano Today. 2023. V. 50. 101883. P. 1–36.  
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2023.101883>
- [7] *Song A., Song S., Duanmu M., Tian H., Liu H., Qin X., Shao G., Wang G.* Recent progress of non-noble metallic heterostructures for the electrocatalytic hydrogen evolution // Small Sci. 2023. ID 2300036.  
<https://doi.org/10.1002/smssc.202300036>

- [8] *Lai Z. I., Lee L. Q., Li H.* Electroreforming of biomass for value-added products // *Micromachines*. 2021. V. 12. ID 1405. <https://doi.org/10.3390/mi12111405>
- [9] *Garlyyev B., Xue S., Fichtner J., Bandarenka A. S., Andronesco C.* Prospects of value-added chemicals and hydrogen via electrolysis // *ChemSusChem*. 2020. V. 13. P. 2513–2521. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000339>
- [10] *Yang M., Yuan Z., Peng R., Wang S., Zou Y.* Recent progress on electrocatalytic valorization of biomass-derived organics // *Energy Environ. Mater.* 2022. V. 5. P. 1117–1138. <https://doi.org/10.1002/eem2.12295>
- [11] *Li R., Xiang K., Peng Z., Zou Y., Wang S.* Recent advances on electrolysis for simultaneous generation of valuable chemicals at both anode and cathode // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. N 46. ID 2102292. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102292>
- [12] *Gromov N. V., Taran O. P., Semeykina V. S., Danilova I. G., Pestunov A. V., Parkhomchuk E. V., Parmon V. N.* Solid Acidic NbO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for transformation of cellulose to glucose and 5-hydroxymethylfurfural in pure hot water // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. N 6. P. 1485–1495. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2056-y>
- [13] *Aymonier C., Gromov N. V., Taran O. P., Parmon V. N.* Hydrolysis-dehydration of cellulose to glucose and 5-hydroxymethylfurfural over sibunit solid acid carbon catalysts under semi-flow conditions // *Wood Sci. Technol.* 2021. V. 55. P. 607–624. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01271-z>
- [14] *Громов Н. В., Таран О. П., Сорокина К. Н., Мищенко Т. И., Утанди Ш., Пармон В. Н.* Новые методы одностадийной переработки полисахаридных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (целлюлозы и гемицеллюлозы) в ценные продукты. Часть 1. Методы активации биомассы // *Катализ в пром-сти*. 2016. Т. 16. № 1. С. 74–83. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-1-74-83>
- [15] *Sherbo R. S., Kurimoto A., Brown C. M., Berlinguette C. P.* Efficient electrocatalytic hydrogenation with a palladium membrane reactor // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. N 19. P. 7815–7821. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01442>
- [16] *Garedew M., Young-Farhat D., Jackson J. E., Saffron C. M.* Electrocatalytic upgrading of phenolic compounds observed after lignin pyrolysis // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 9. P. 8375–8386. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00019>
- [17] *Liu W., Liu C., Gogoi P., Deng Y.* Overview of biomass conversion to electricity and hydrogen and recent developments in low-temperature electrochemical approaches // *Engineering*. 2020. V. 6 P. 1351–1363. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.02.021>
- [18] *Kwon Y., Schouten K. J. P., van der Waal J. C., de Jong E., Koper M. T. M.* Electrocatalytic conversion of furanic compounds // *ACS Catal.* 2016. V. 6. N 10. P. 6704–6717. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01861>
- [19] *Du L., Shao Y., Sun J., Yin G., Du C., Wang Y.* Electrocatalytic valorisation of biomass derived chemicals // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 3216–3232. <https://doi.org/10.1039/C8CY00533H>
- [20] *Carneiro J., Nikolla E.* Electrochemical conversion of biomass-based oxygenated compounds // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2019. V. 10. P. 85–104. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060718-030148>
- [21] *Houache M. S. E., Hughes K., Baranova E. A.* Study on catalyst selection for electrochemical valorization of glycerol // *Sustain. Energy Fuels*. 2019. V. 3. P. 1892–1915. <https://doi.org/10.1039/C9SE00108E>
- [22] *Othman P. N. A. M., Karim N. A., Kamarudin S. K.* Research and innovation in the electrocatalyst development toward glycerol oxidation reaction // *Int. J. Energy Res.* 2021. V. 45. N 9. P. 12693–12727. <https://doi.org/10.1002/er.6712>
- [23] *Ciriminna R., Pina C. D., Rossi M., Pagliaro M.* Understanding the glycerol market // *Euro J. Lipid Sci. Technol.* 2014. V. 116. N 10. P. 1432–1439. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400229>
- [24] *Lee D., Kim Y., Kwon Y., Lee J., Kim T. W., Noh Y., Kim W. B., Seo M. H., Kim K., Kim H. J.* Boosting the electrocatalytic glycerol oxidation performance with highly dispersed Pt nanoclusters loaded on 3D graphene-like microporous carbon // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2019. V. 245. P. 555–568. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.022>
- [25] *Brouzgou A., Tsiakaras P.* Electrocatalysts for glucose electrooxidation reaction: A Review // *Top Catal.* 2015. V. 58. P. 1311–1327. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0499-1>
- [26] *Canete-Rodríguez A. M., Santos-Duenas I. M., Jiménez-Hornero J. E., Ehrenreich A., Liebl W., García-García I.* Gluconic acid: Properties, production methods and applications — An excellent opportunity for agro-industrial by-products and waste biovalorization // *Process Biochem.* 2016. V. 51. N 12. P. 1891–1903. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.08.028>
- [27] *Yang Y., Mu T.* Electrochemical oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF): Pathway, mechanism, catalysts and coupling reactions // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 4228–4254. <https://doi.org/10.1039/D1GC00914A>
- [28] *Li X., Jia P., Wang T.* Furfural: A Promising platform compound for sustainable production of C4 and C5 chemicals // *ACS Catal.* 2016. V. 6. N 11. P. 7621–7640. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01838>
- [29] *Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sardaba I., Lopez Granados M.* Furfural: A Renewable and versatile platform molecule for the synthesis of

- chemicals and fuels // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 1144–1189.  
<https://doi.org/10.1039/C5EE02666K>
- [30] *Cao Y., Knijff J., Delparish A., d'Angelo M. F. N., Noël T.* A Divergent paired electrochemical process for the conversion of furfural using a divided-cell flow microreactor // *ChemSusChem*. 2021. V. 14. N 2. P. 590–594. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002833>
- [31] *Li K., Sun Y.* Electrocatalytic upgrading of biomass-derived intermediate compounds to value-added products // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. N 69. P. 18258–18270. <https://doi.org/10.1002/chem.201803319>
- [32] *Gonçalves R. S., Triaca W. E., Rabockai T.* The Potentiodynamic electrooxidation of glycerol on platinumized platinum electrodes // *Analyt. Lett.* 1985. V. 18. N 8. P. 957–973.  
<https://doi.org/10.1080/00032718508066191>
- [33] *Nacef M., Chelaghmia M. L., Khelifi O., Pontie M., Djelaibia M., Guerfa R., Bertagna V., Vautrin-UI C., Fares A., Affoune A. M.* Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electrooxidation in alkaline media // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. N 75. P. 37670–37678.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.104>
- [34] *Цивадзе А. Ю., Тарасевич М. Р., Андреев В. Н., Богдановская В. А.* Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. I. № 6. С. 109–114. <https://www.elibrary.ru/hzyywh>
- [35] *Давыдова Е. С., Модестов А. Д., Новиков В. Т., Тарасевич М. Р.* Исследование анодных неплатиновых катализаторов в реакциях электрохимического окисления спиртов в щелочной среде // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2010. Т. XXIV. № 9. С. 21–25. <https://www.elibrary.ru/rccdeb>
- [36] *Цивадзе А. Ю., Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Эренбург М. Р.* Неплатиновые наноразмерные электрокатализаторы окисления глицерина // *ДАН.* 2008. Т. 419. № 2. С. 210–213.  
<https://www.elibrary.ru/ijjxfz>  
[*Tsivadze A. Yu., Tarasevich M. R., Bogdanovskaya V. A., Ehrenburg M. R.* Platinum-free nanosize electrocatalysts for glycerol oxidation // *Doklady Chemistry*. 2008. V. 419. P. 54–56.  
<https://doi.org/10.1134/S0012500808030038>].
- [37] *Simoes M., Baranton S., Coutanceau C.* Electrochemical valorisation of glycerol // *Chem. Sus. Chem.* 2012. V. 5. N 11. P. 2106–2124.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201200335>
- [38] *Cychy S., Lechler S., Huang Z., Braun M., Brix A. C., Blümler P., Andronescu C., Schmid F., Schuhmann W., Muhler M.* Optimizing the nickel boride layer thickness in a spectroelectrochemical ATR-FTIR thin-film flow cell applied in glycerol oxidation // *Chin. J. Catal.* 2021. V. 42. N 12. P. 2206–2215.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63766-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63766-4)
- [39] *Ahmad M. S., Rahim M. H. A., Alqahtani T. M., Witoon T., Lim J. W., Cheng C. K.* A Review on advances in green treatment of glycerol waste with a focus on electro-oxidation pathway // *Chemosphere*. 2021. V. 276. ID 130128.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130128>
- [40] *Ciriminna R., Pagliaro M.* One-pot homogeneous and heterogeneous oxidation of glycerol to ketomalonic acid mediated by TEMPO // *Adv. Synth. Catal.* 2003. V. 345. P. 383–388.  
<https://doi.org/10.1002/adsc.200390043>
- [41] *Li T., Harrington D. A.* An Overview of glycerol electrooxidation mechanisms on Pt, Pd and Au // *ChemSusChem*. 2021. V. 14. N 6. P. 1472–1495.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.202002669>
- [42] *Zhou Y., Shen Y., Luo X., Liu G., Cao Y.* Boosting activity and selectivity of glycerol oxidation over platinum-palladium-silver electrocatalysts via surface engineering // *Nanoscale Adv.* 2020. V. 2. P. 3423–3430. <https://doi.org/10.1039/D0NA00252F>
- [43] *González-Cobos J., Baranton S., Coutanceau C.* A Systematic in situ infrared study of the electrooxidation of C3 alcohols on carbon-supported Pt and Pt-Bi catalysts // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. N 13. P. 7155–7164.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00295>
- [44] *Smiljanic M., Bele M., Moriau L., Ruiz-Zepeda F., Sala M., Hodnik N.* Electrochemical stability and degradation of commercial Pd/C catalyst in acidic media // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. P. 27534–27542.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08496>
- [45] *Ruvinsky P. S., Pronkin S. N., Zaikovskii V. I., Bernhardt P., Savinova E. R.* On the enhanced electrocatalytic activity of Pd overlayers on carbon-supported gold particles in hydrogen electrooxidation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10. P. 6665–6676. <https://doi.org/10.1039/b803703e>
- [46] *Caneppele G. L., Martins C. A.* Revisiting glycerol electrooxidation by applying derivative voltammetry: From well-ordered bulk Pt to bimetallic nanoparticles // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 865. ID 114139.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114139>
- [47] *Корниенко Г. В., Чаенко Н. В., Корниенко В. Л.* Непрямое электрокаталитическое окисление глицерина на платиновом электроде в кислом электролите с участием активных форм кислорода // *Электрохимия.* 2015. Т. 51. № 12. С. 1254–1257. <https://doi.org/10.7868/S0424857015110067> [*Kornienko G. V., Chaenko N. V., Kornienko V. L.* Indirect electrocatalytic oxidation of glycerin on platinum electrode in acidic electrolyte involving active oxygen forms // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. P. 1115–1118.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193515110063>].

- [48] *Velazquez-Hernandez I., Zamudio E., Rodriguez-Valadez F. J., Garcia-Gomez N. A., Alvarez-Contreras L., Guerra-Balcazar M., Arjona N.* Electrochemical valorization of crude glycerol in alkaline medium for energy conversion using Pd, Au and PdAu nanomaterials // *Fuel*. 2020. V. 262. ID 116556. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116556>
- [49] *Zhao J., Jing W., Tan T., Liu X., Kang Y., Wang W.* Etching high-Fe-content PtPdFe nanoparticles as efficient catalysts towards glycerol electrooxidation // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 4604–4612. <https://doi.org/10.1039/C9NJ06259A>
- [50] *Ahmad M. S., Singh S., Cheng C. K., Ong H. R., Abdullah H., Khan M. R., Wongsakulphasatch S.* Glycerol electrooxidation to dihydroxyacetone on phosphorous-doped Pd/CNT nanoparticles in alkaline medium // *Catal. Commun.* 2020. V. 139. ID 105964. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105964>
- [51] *Duan Y., Liu Z., Zhao B., Liu J.* Raspberry-like Pd<sub>3</sub>Pb alloy nanoparticles: Superior electrocatalytic activity for ethylene glycol and glycerol oxidation // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 15769–15774. <https://doi.org/10.1039/D0RA00564A>
- [52] *Duan Y., Liu Z., Zhao B., Liu J.* Bowl-like carbon supported AuPd and phosphotungstic acid composite for electrooxidation of ethylene glycol and glycerol // *Inorg. Chem. Commun.* 2020. V. 117. ID 107976. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107976>
- [53] *Zhang Z., Xin L., Qi J., Chadderdon D. J., Sun K., Warsko K. M., Li W.* Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2014. V. 147. P. 871–878. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.018>
- [54] *Fernández P. S., Martins C. A., Angelucci C. A., Gomes J. F., Camara G. A., Martins M. E., Tremiliosi-Filho G.* Evidence for independent glycerol electrooxidation behavior on different ordered domains of polycrystalline platinum // *ChemElectroChem*. 2014. V. 2. N 2. P. 263–268. <https://doi.org/10.1002/celec.201402291>
- [55] *Kwon Y., Lai S. C., Rodriguez P., Koper M. T. M.* Electrocatalytic oxidation of alcohols on gold in alkaline media: Base or gold catalysis? // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 18. P. 6914–6917. <https://doi.org/10.1021/ja200976j>
- [56] *Kwon Y., Schouten K. J. P., Koper M. T. M.* Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. N 7. P. 1176–1185. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100023>
- [57] *Valter M., Busch M., Wickman B., Grönbeck H., Baltrusaitis J., Hellman A.* Electrooxidation of glycerol on gold in acidic medium: A Combined experimental and DFT study // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. N 19. P. 10489–10494. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02685>
- [58] *Verma A. M., Laverdure L., Melander M. M., Honkala K.* Mechanistic origins of the pH dependency in Au-catalyzed glycerol electro-oxidation: Insight from first-principles calculations // *ACS Catal.* 2022. V. 12. N 1. P. 662–675. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03788>
- [59] *Liu C., Hirohara M., Maekawa T., Chang R., Hayashi T., Chiang C. Y.* Selective electrooxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a nonprecious electrocatalyst — CuO // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2020. V. 265. ID 118543. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118543>
- [60] *de Souza M. B. C., Vicente R. A., Yukuhiro V. Y., Pires C. T. G. V. M. T., Cheuquepan W., Bott-Neto J. L., Solla-Gullyn J., Fernandez P. S.* Bi-modified Pt electrodes towards glycerol electrooxidation in alkaline solution: Effects on activity and selectivity // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 6. P. 5104–5110. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00190>
- [61] *Zalineeva A., Baranton S., Coutanceau C.* How do Bi-modified palladium nanoparticles work towards glycerol electrooxidation? An in situ FTIR study // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 176. P. 705–717. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.073>
- [62] *Kouame B. S. R., Baranton S., Brault P., Canaff C., Chamorro-Coral W., Caillard A., De Oliveira Vigier K., Coutanceau C.* Insights on the unique electro-catalytic behavior of PtBi/C materials // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 329. ID 135161. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135161>
- [63] *Zheng W., Li Y., Tsang C. S., So P. K., Lee L. Y. S.* Stabilizer-free bismuth nanoparticles for selective polyol electrooxidation // *iScience*. 2021. V. 24. N 4. ID 102342. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102342>
- [64] *Alaba P. A., Lee C. S., Abnisa F., Aroua M. K., Cognet P., Peres Y., Daud W. M. A. W.* A Review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation // *Rev. Chem. Eng.* 2020. V. 36. P. 1–34. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0013>
- [65] *Houache M. S. E., Sandoval M. G., Safari R., Gaztañaga F., Escudero F., Hernández-Laguna A., Sainz-Díaz C. I., Botton G. A., Jasen P. V., González E. A., Juan A., Baranova E. A.* Morphology alteration of nickel microstructures for glycerol electrooxidation // *J. Catal.* 2021. V. 404. P. 348–361. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.10.010>
- [66] *Houache M. S. E., Cossar E., Ntais S., Baranova E. A.* Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation // *J. Power Sources*. 2018. V. 375. P. 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.089>

- [67] *Fan L., Liu B., Liu X., Senthilkumar N., Wang G., Wen Z.* Recent progress in electrocatalytic glycerol oxidation // *Energy Technol.* 2021. V. 9. ID 2000804. <https://doi.org/10.1002/ente.202000804>
- [68] *Ghaith M. E., El-Nagar G. A., Abd El-Moghny M. G., Alalawy H. H., El-Shakre M. E., El-Deab M. S.* Electrocatalysis by design: Enhanced electrooxidation of glycerol at NiO<sub>x</sub> nanoparticle modified 3D porous carbon felts // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2020. V. 45. N 16. P. 9658–9668. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.213>
- [69] *Sivasakthi P., Sangaranarayanan M. V.* Pulse electrodeposited nickel with structure directing agents as an electrocatalyst for oxidation of glycerol // *New J. Chem.* 2019. V. 43. N 21. P. 8352–8362. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01351B>
- [70] *Houache M. S. E., Hughes K., Safari R., Botton G. A., Baranova E. A.* Modification of nickel surfaces by bismuth: Effect on electrochemical activity and selectivity toward glycerol // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. N 13. P. 15095–15107. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22378>
- [71] *Zhang J., Shen Y.* Electrooxidation of glycerol into formic acid by nickel-copper electrocatalysts // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168. N 8. ID 084510. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac1cfd>
- [72] *Brix A. C., Morales D. M., Braun M., Jambrec D., Junqueira J. R. C., Cychy S., Seisel S., Masa J., Muhler M., Andronesco C., Schuhmann W.* Electrocatalytic oxidation of glycerol using solid-state synthesised nickel boride: Impact of key electrolysis parameters on product selectivity // *ChemElectroChem.* 2021. V. 8. N 12. P. 2336–2342. <https://doi.org/10.1002/celec.202100739>
- [73] *Rahmani K., Habibi B.* Electrofabrication of the ternary NiCuFe alloy nanoparticles/ERGO nanocomposite: Effective electrooxidation of the glucose and glycerol in alkaline media // *Chem. Select.* 2020. V. 5. N 26. P. 7990–8001. <https://doi.org/10.1002/slct.202001561>
- [74] *Wu G., Dong X., Mao J., Li G., Zhu C., Li S., Chen A., Feng G., Song Y., Chen W., Wei W.* Anodic glycerol oxidation to formate facilitating cathodic hydrogen evolution with earth-abundant metal oxide catalysts // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 468. ID 143640. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143640>
- [75] *Sun S., Sun L., Xi S., Du Y., Prathap M. U. A., Wang Z., Xu Z. J.* Electrochemical oxidation of C<sub>3</sub> saturated alcohols on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in alkaline // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 228. P. 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.086>
- [76] *Alaba P. A., Lee C. S., Abnisa F., Aroua M. K., Abakr Y. A., Ibrahim M. D., Cognet P., Pèrès Y., Daud W. M. W.* Investigating the electrocatalytic oxidation of glycerol on simultaneous nitrogen- and fluorine-doped on activated carbon black composite // *Diam. Relat. Mater.* 2020. V. 101. ID 107626. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107626>
- [77] *Er O. F., Caglar A., Kivrak H.* Enhanced electrochemical glucose oxidation in alkaline solution over indium decorated carbon supported palladium nanoparticles // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 254. ID 123318. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123318>
- [78] *Cao M., Cao H., Meng W., Wang Q., Bi Y., Liang X., Yang H., Zhang L., Lang M. F., Sun J.* Nickel-copper oxide nanoflowers for highly efficient glucose electrooxidation // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2021. V. 46. N 56. P. 28527–28536. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.089>
- [79] *Chai D., Zhang X., Chan S. H., Li G.* Facile aqueous phase synthesis of Pd<sub>3</sub>Cu-B/C catalyst for enhanced glucose electrooxidation // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. V. 95. P. 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.009>
- [80] *Antolini E.* External abiotic glucose fuel cells // *Sustain. Energy Fuels.* 2021. V. 5. P. 5038–5060. <https://doi.org/10.1039/D1SE00727K>
- [81] *Rafaeiden T., Baranton S., Coutanceau C.* Highly efficient and selective electrooxidation of glucose and xylose in alkaline medium at carbon supported alloyed PdAu nanocatalysts // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2019. V. 243. P. 641–656. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.006>
- [82] *Wu Y. S., Wang T. P., Chen P. Y., Lee C. L.* Vacant graphene nanosheet-supported platinum nanoparticles as catalysts for neutral glucose oxidation reaction // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 578. ID 152060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152060>
- [83] *Wang T. P., Tsou P. Y., Lee C. L.* Supportive activity of Pt nanoparticles on the nitrogen-doped graphene nanosheet with vacancy defects for catalyzing neutral glucose oxidation // *Int. J. Energy Res.* 2022. V. 46. P. 8491–8502. <https://doi.org/10.1002/er.7710>
- [84] *Escalona-Villalpando R. A., Gurrola M. P., Trejo G., Guerra-Balcázar M., Ledesma-García J., Arriaga L. G.* Electrodeposition of gold on oxidized and reduced graphite surfaces and its influence on glucose oxidation // *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 816. P. 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.03.037>
- [85] *Ostervold L., Bakovic S. I. P., Hestekin J., Greenlee L. F.* Electrochemical biomass upgrading: Degradation of glucose to lactic acid on a copper (II) electrode // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 31208–31218. <https://doi.org/10.1039/D1RA06737K>
- [86] *Er O. F., Kivrak H.* Highly active carbon nanotube supported iridium, copper, ruthenium catalysts for glucose electrooxidation // *Energy Storage.* 2021. V. 3. N 6. P. 1–12. <https://doi.org/10.1002/est2.271>
- [87] *Neto N. F. A., Pereira A. L. J., Leite D. M. G., da Silva J. H. D., da Silva Pelissari M. R.* Evaluation of ITO/TiO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a non-enzymatic heterojunction

- electrode to glucose electrooxidation // *Ionics*. 2021. V. 27. P. 1597–1609.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-021-03933-1>
- [88] *Hamad A. R., Calis H., Caglar A., Kivrak H., Kivrak A.* Indole-based novel organic anode catalyst for glucose electrooxidation // *Int. J. Energy Res.* 2022. V. 46. P. 1659–1671. <https://doi.org/10.1002/er.7282>
- [89] *Ozok O., Kavak E., Er O. F., Kivrak H., Kivrak A.* Novel benzothiophene based catalyst with enhanced activity for glucose electrooxidation // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. V. 45. N. 53. P. 28706–28715.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.195>
- [90] *Trasatti S., Petrii O. A.* Real surface area measurements in electrochemistry. // *J. Electroanal. Chem.* 1992. V. 321. P. 353–376.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W)
- [91] *Yang G., Jiao Y., Yan H., Xie Y., Wu A., Dong X., Guo D., Tian C., Fu H.* Interfacial engineering of MoO<sub>2</sub>-FeP heterojunction for highly efficient hydrogen evolution coupled with biomass electrooxidation // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. N 17. ID 2000455.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202000455>
- [92] *Lu Y., Dong C. L., Huang Y. C., Zou Y., Liu Y., Li Y., Zhang N., Chen W., Zhou L., Lin H., Wang S.* Hierarchically nanostructured NiO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with rich interface defects for the electro-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural // *Sci. China Chem.* 2020. V. 63. P. 980–986.  
<https://doi.org/10.1007/s11426-020-9749-8>
- [93] *Wang W., Wang M.* Nitrogen modulated NiMoO<sub>4</sub> with enhanced activity for the electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. P. 7326–7330.  
<https://doi.org/10.1039/D1CY00786F>
- [94] *Gouda L., Sévery L., Moehl T., Mas-Marzá E., Adams P., Fabregat-Santiago F., Tilley S. D.* Tuning the selectivity of biomass oxidation over oxygen evolution on NiO–OH electrodes // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 8061–8068.  
<https://doi.org/10.1039/D1GC02031E>
- [95] *Леонтьева Д. В., Смирнова Н. В.* О кинетике электрохимического окисления 5-гидроксиметилфурфуrolа и 2,5-диформилфурана на платиновом электроде в водной среде // *Изв. вузов. Северо-Кавказ. регион. Естеств. науки*. 2015. № 4. С. 91–95.  
<https://doi.org/10.18522/0321-3005-2015-4-91-95>
- [96] *Cai M., Zhang Y., Zhao Y., Liu Q., Li Y., Li G.* Two-dimensional metal-organic framework nanosheets for highly efficient electrocatalytic biomass 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF) valorization // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. P. 20386–20392.  
<https://doi.org/10.1039/D0TA07793C>
- [97] *Vuyyuru K. R., Strasser P.* Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis // *Catal. Today*. 2012. V. 195. N 1. P. 144–154.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.008>
- [98] *Kubota S. R., Choi K. S.* Electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) in acidic media enabling spontaneous FDCA separation // *ChemSusChem*. 2018. V. 11. N 13. P. 2138–2145.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201800532>
- [99] *Chadderton D. J., Xin L., Qi J., Qiu Y., Krishna P., Moreb K. L., Li W.* Electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid on supported Au and Pd bimetallic nanoparticles // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 3778–3786.  
<https://doi.org/10.1039/C4GC00401A>
- [100] *Lu Y., Dong C. L., Huang Y. C., Zou Y., Liu Z., Liu Y., Li Y., He N., Shi J., Wang S.* Identifying the geometric site dependence of spinel oxides for the electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. N 43. P. 19215–19221.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202007767>
- [101] *Zhong R., Wang Q., Du L., Pu Y., Ye S., Gu M., Zhang Z. C., Huang L.* Ultrathin polycrystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets with enriched oxygen vacancies for efficient electrochemical oxygen evolution and 5-hydroxymethylfurfural oxidation // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 584. ID 152553.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152553>
- [102] *Lu Y., Liu T., Dong C. L., Yang C., Zhou L., Huang Y. C., Li Y., Zhou B., Zou Y., Wang S.* Tailoring competitive adsorption sites by oxygen-vacancy on cobalt oxides to enhance the electrooxidation of biomass // *Adv. Mater.* 2022. V. 34. N 2. ID 2107185.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202107185>
- [103] *Song Y., Li Z., Fan K., Ren Z., Xie W., Yang Y., Shao M., Wei M.* Ultrathin layered double hydroxides nanosheets array towards efficient electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural coupled with hydrogen generation // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2021. V. 299. ID 120669.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120669>
- [104] *Le T. H. H., Vo T. G., Chiang C. Y.* Highly efficient amorphous binary cobalt-cerium metal oxides for selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran // *J. Catal.* 2021. V. 404. P. 560–569. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.10.032>
- [105] *Wang H., Li C., An J., Zhuang Y., Tao S.* Surface reconstruction of NiCoP for enhanced biomass upgrading // *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. P. 18421–18430. <https://doi.org/10.1039/D1TA05425B>
- [106] *Gu K., Wang D., Xie C., Wang T., Huang G., Liu Y., Zou Y., Tao L., Wang S.* Defect-rich high-entropy oxide nanosheets for efficient 5-hydroxymethylfurfural electrooxidation // *Angew.*

- Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. N 37. P. 20253–20258. <https://doi.org/10.1002/anie.202107390>
- [107] *Lie W. H., Deng C., Yang Y., Tsounis C., Wu K. H., Hioe M. V. C., Bedford N. M., Wang D. W.* High yield electrooxidation of 5-hydroxymethyl furfural catalysed by unsaturated metal sites in CoFe Prussian Blue Analogue films // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 4333–4337. <https://doi.org/10.1039/D1GC01208H>
- [108] *Ge R., Wang Y., Li Z., Xu M., Xu S. M., Zhou H., Ji K., Chen F., Zhou J., Duan H.* Selective electrooxidation of biomass-derived alcohols to aldehydes in a neutral medium: Promoted water dissociation over a nickel-oxide-supported ruthenium single-atom catalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. N 19. P. 1–8. <https://doi.org/10.1002/anie.202200211>
- [109] *Cai M., Ding S., Gibbons B., Yang X., Kessinger M. C., Morris A. J.* Nickel(II)-modified covalent-organic framework film for electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 14361–14364. <https://doi.org/10.1039/D0CC02206C>
- [110] *Lu X., Wu K. H., Zhang B., Chen J., Li F., Su B. J., Yan P., Chen J. M., Qi W.* Highly efficient electro-reforming of 5-Hydroxymethylfurfural on vertically oriented nickel nanosheet/carbon hybrid catalysts: Structure-function relationships // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. N 26. P. 14528–14535. <https://doi.org/10.1002/anie.202102359>
- [111] *Zhang N., Zou Y., Tao L., Chen W., Zhou L., Liu Z., Zhou B., Huang G., Lin H., Wang S.* Electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural on nickel nitride/carbon nanosheets: Reaction pathway determined by in situ sum frequency generation vibrational spectroscopy // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. N 44. P. 16042–16050. <https://doi.org/10.1002/ange.201908722>
- [112] *Lu L., Wen C., Wang H., Li Y., Wu J., Wang C.* Tailoring the electron structure and substrate adsorption energy of Ni hydroxide via Co doping to enhance the electrooxidation of biomass-derived chemicals // *J. Catal.* 2023. V. 424. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.05.001>
- [113] *Grabowski G., Lewkowski J., Skowronski R.* The electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with the nickel oxide/hydroxide electrode // *Electrochim. Acta.* 1991. V. 36. N 13. P. 1995. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85084-K](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85084-K)
- [114] *Heidary N., Kornienko N.* Electrochemical biomass valorization on gold metal oxide nanoscale heterojunctions enables investigation of both catalyst and reaction dynamics with operando surface-enhanced Raman spectroscopy // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. P. 1798–1806. <https://doi.org/10.1039/D0SC00136H>
- [115] *Roman A. M., Hasse J. C., Will Medlin J., Holewinski A.* Elucidating acidic electrooxidation pathways of furfural on platinum // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 11. P. 10305–10316. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02656>
- [116] *Hasse J. C., Agrawal N., Janik M. J., Holewinski A.* ATR-SEIRAS investigation of the electrooxidation mechanism of biomass-derived C<sub>5</sub> furanics on platinum electrodes // *J. Phys. Chem. C.* 2022. V. 126. N 16. P. 7054–7065. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01259>
- [117] *Parpot P., Bettencourt A. P., Chamoulaud G., Kokoh K. B., Belgsir E. M.* Electrochemical investigations of the oxidation–reduction of furfural in aqueous medium. Application to electrosynthesis // *Electrochim. Acta.* 2004. V. 49. N 3. P. 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.08.021>
- [118] *Liu B., Xu S., Zhang M., Li X., Decarolis D., Liu Y., Wang Y., Gibson E. K., Catlow C. R. A., Yan K.* Electrochemical upgrading of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural and furfural over oxygen vacancy-rich NiCoMn-layered double hydroxides nanosheets // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 4034–4043. <https://doi.org/10.1039/D1GC00901J>
- [119] *You B., Liu X., Jiang N., Sun Y.* A General strategy for decoupled hydrogen production from water splitting by integrating oxidative biomass valorization // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. N 41. P. 13639–13646. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07127>
- [120] *Begildayeva T., Theerthagiri J., Lee S. J., Min A., Kim G. A., Manickam S., Choi M. Y.* Sustainable furfural biomass feedstocks electrooxidation toward value-added furoic acid with energy-saving H<sub>2</sub> fuel production using Pt-decorated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres // *Energy Environ. Mater.* 2023. V. 0. ID e12563. <https://doi.org/10.1002/eem2.12563>
- [121] *Gong L., Agrawal N., Roman A., Holewinski A., Janik M. J.* Density functional theory study of furfural electrochemical oxidation on the Pt (III) surface // *J. Catal.* 2019. V. 373. P. 322–335. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.012>
- [122] *Román A. M., Agrawal N., Hasse J. C., Janik M. J., Medlin J. W., Holewinski A.* Electro-oxidation of furfural on gold is limited by furoate self-assembly // *J. Catal.* 2020. V. 391. P. 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.034>
- [123] *Bharath G., Banat F.* High-grade biofuel synthesis from paired electrohydrogenation and electrooxidation of furfural using symmetric Ru/reduced graphene oxide electrodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. N 21. P. 24643–24653. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02231>
- [124] *Bharath G., Rambabu K., Hai A., Ponpandian N., Schmidt J. E., Dionysiou D. D., Haija M. A., Banat F.* Dual-functional paired photoelectrocatalytic system

- for the photocathodic reduction of CO<sub>2</sub> to fuels and the anodic oxidation of furfural to value-added chemicals // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2021. V. 298. ID 120520.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120520>
- [125] Wang T., Huang Z., Liu T., Tao L., Tian J., Gu K., Wei X., Zhou P., Gan L., Du S., Zou Y., Chen R., Li Y., Fu X.Z., Wang S. Transforming electrocatalytic biomass upgrading and hydrogen production from electricity input to electricity output // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. N 12. P. 1–5.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202115636>
- [126] Huang X., Song J., Hua M., Chen B., Xie Z., Liu H., Zhang Z., Meng Q., Han B. Robust selenium-doped carbon nitride nanotubes for selective electrocatalytic oxidation of furan compounds to maleic acid // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. P. 6342–6349.  
<https://doi.org/10.1039/D1SC01231B>
- [127] Ristic N. M., Kotorcevic M., Lacnjevac C. M., Jokic A. M., Jaksic M. M. Some specific potentiodynamic behaviour of certain aldehydes and monosaccharides. Some simple and some specific aldehydes // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. N 18. P. 2973–2989.  
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00376-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00376-5)
-

## СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ИНУЛИНА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

© А. В. Курзин<sup>1</sup>, А. Н. Евдокимов<sup>1,\*</sup>, Н. С. Ильина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет ИТМО,  
197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49

\* E-mail: eanchem@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2023 г.

После доработки 14 июня 2023 г.

Принята к публикации 15 июня 2023 г.

*Исследована возможность получения сложных эфиров полисахаридов на основе крупнотоннажных продуктов растительного происхождения: инулина и жирных кислот таллового масла. Сложные эфиры углеводов биополимера инулина и высших непредельных кислот синтезированы ацилированием хлорангидридами в различных условиях: в смеси вода–хлороформ в присутствии гидроксида натрия и натриевых солей жирных кислот таллового масла, а также в смеси пиридин–1,4-диоксан. Выход эфиров полисахаридов составил 67–82%, максимальный выход зафиксирован при ацилировании инулина в системе пиридин–1,4-диоксан.*

Ключевые слова: *инулин; фруктаны; жирные кислоты таллового масла; сложные эфиры углеводов; ацилирование*

DOI: 10.31857/S0044461823020020; EDN: OUDK WG

Одним из видов сложных эфиров, широко применяющихся в различных отраслях, являются так называемые жирсахара — сложные эфиры углеводов и высших карбоновых кислот. Жирсахара не имеют вкуса и запаха, не оказывают раздражающего действия на кожный покров и слизистые человека, проявляют поверхностную активность в широком интервале pH. В зависимости от состава жирсахара при обычных условиях они могут иметь практически любую консистенцию. Эти особенности обуславливают применение жирсахаров в пищевой, косметической, фармацевтической и других областях промышленности в качестве стабилизирующих веществ, солюбилизаторов и эмульгаторов [1, 2].

Полифруктозаны, или фруктаны, являются линейными или разветвленными углеводами — полимерами D-фруктозы. Инулины — линейные фруктановые полимеры, имеющие концевой глюкозный остаток и  $\beta(2\rightarrow1)$  гликозидные связи, они являются наиболее широко распространенными природными полисахаридами после крахмала. Из растений умеренного климата в наибольшем количестве инулин содержится в топинамбуре (клубнях) и цикории (корнеплодах), из которых его выделяют в промышленном масштабе [3, 4]. В литературе описаны различные производные инулина, прежде всего сложные эфиры различных карбоновых кислот [5]. Жирные кислоты таллового масла являются промышленным источ-

ником высших непредельных карбоновых кислот (олеиновой, линолевых, линоленовых и др.) [6] и широко используются в oleохимии, в том числе в виде сложных эфиров при получении биодизельного топлива и алкидов.

Цель работы — синтез сложных эфиров на основе фруктанов инулина ацилированием хлорангидридами жирных кислот таллового масла.

### Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реактивы [без дополнительной очистки и (или) сушки]: инулин (Inulin from chicory root, MP Biomedicals),  $\text{PCl}_3$  (марка А, ООО «Неопротхим»), хлороформ (х.ч., АО «ЛенРеактив»),  $\text{NaOH}$  (ч.д.а., ООО «Октант»), 2-пропанол (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), бензол (ч.д.а., ООО «Октант»), пиридин (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), 1,4-диоксан (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»). Состав использованного в работе образца жирных кислот таллового масла (высший сорт, АО «Сегежский ЦБК») был таким же, как и в примененном в [7]: содержание жирных кислот 96.4 мас%. Дистиллированную воду для экспериментов получали с применением аквадистиллятора ДЭ-4-02 (ООО «Завод «Электромебоорудование»). ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре IR Spirit Shimadzu в тонком слое. Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance 400 на рабочей частоте 100.61 МГц [растворитель —  $\text{DMCO-}d_6$  (99.8%, ООО «Кемикал Лайн»)]. Все реакции осуществляли с использованием магнитной мешалки с подогревом US-1500D (ULAB).

Водный раствор  $\text{NaOH}$  (15 мас%) готовили весовым методом. Хлорангидриды жирных кислот таллового масла синтезировали по методике [8].



28.2 г (0.1 моль в пересчете на олеиновую кислоту) жирных кислот таллового масла смешивали с 100 мл бензола, добавляли 5.5 г (0.04 моль)  $\text{PCl}_3$  и нагревали при 60°C в течение 6 ч. По окончании бензольный раствор отделяли от образовавшейся фосфористой

кислоты, далее удаляли растворитель на ротационном испарителе и остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию 174–180°C/3 мм рт. ст. Натриевые соли жирных кислот таллового масла получали смешиванием 28 г жирных кислот с 42 г  $\text{NaOH}$  в 200 мл воды. Реакционную массу перемешивали при кипячении на водяной бане в течение 2 ч, далее охлаждали до 23–24°C, выдерживали в течение 1 сут, отделяли верхний слой, промывали холодной водой (7°C) и сушили в вакууме при 60°C.

Сложные эфиры фруктанов инулина и жирных кислот таллового масла синтезированы с выходом 67–82% (см. таблицу) по следующим методикам:

1. К 5 г (0.01 моль) инулина в 100 мл воды (4°C) добавляли 30 мл 15 мас%-ного раствора  $\text{NaOH}$  и 0.2 г натриевых солей жирных кислот таллового масла (либо без использования натриевых солей). Полученную реакционную массу охлаждали до 4°C и к ней прибавляли 3.11 г (0.011 моль, в пересчете на хлорангидрид олеиновой кислоты) хлорангидридов жирных кислот таллового масла в 100 мл хлороформа и перемешивали на скорости не более 200 мин<sup>-1</sup> при 35°C в течение 6 ч. По окончании реакционную смесь выливали в 2 л смеси 2-пропанол–вода (1:1, по объему), маслообразное вещество отделяли, промывали 2-пропанолом (3 × 100 мл) и сушили в вакууме при 50°C.

2. К 5 г (0.01 моль) инулина добавляли 20 мл пиридина и 25 мл 1,4-диоксана и полученную смесь перемешивали 0.5 ч. Далее к ней добавляли 3.11 г (0.011 моль, в пересчете на хлорангидрид олеиновой кислоты) хлорангидридов жирных кислот таллового масла и нагревали при 55°C в течение 8 ч при перемешивании на скорости 350 мин<sup>-1</sup>. По окончании реакционную массу выливали в воду, масляный слой отделяли, промывали смесью 2-пропанол–вода (3 × 100 мл, 1:1, по объему) и сушили в вакууме при 50°C.

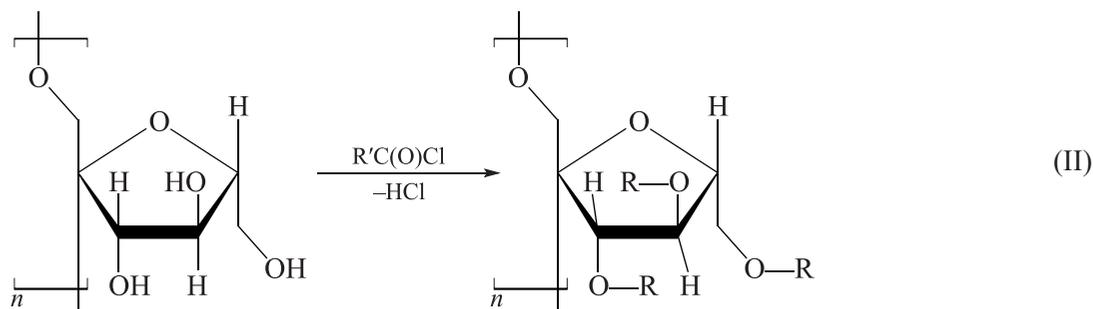
### Обсуждение результатов

В литературе описаны различные методы синтеза сложных эфиров углеводов и высших карбоновых кислот, например ацилирование хлорангидридами,

#### Ацилирование инулина хлорангидридами жирных кислот таллового масла

Реагенты, используемые для ацилирования инулина хлорангидридами жирных кислот таллового масла	Выход эфиров, %
$\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3, \text{NaOH}$ [9]	67
$\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3, \text{NaOH}, \text{Na-соли}$ жирных кислот таллового масла	73
Пиридин–1,4-диоксан	82

переэтерификация метиловых эфиров полисахаридов и др. [1, 2, 5, 10]. Выбранные в работе условия ацилирования фруктанов инулина хлорангидридами жирных кислот таллового масла (II) основаны, с одной стороны, на способах, предложенных для получения сложных эфиров инулина в целом [5], с другой — на



где  $R'COCl$  — хлорангидриды жирных кислот таллового масла,  $R'$  — остаток жирной кислоты без карбоксильной группы,  $R$  —  $C(O)R'$ .

В ИК-спектрах полученных эфиров инулина и жирных кислот таллового масла присутствуют полосы поглощения в области  $1710\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ , характерные для сложных эфиров, а в спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР — сигналы при 162 м. д., относящиеся к углеродному атому сложноэфирной группы.

Применение столь небольших количеств натриевых солей жирных кислот таллового масла позволило сохранить гетерогенность системы хлороформ–вода и в то же время осуществить катализ ацилирования. Низкий выход эфиров фруктанов в случае использования смеси хлороформ–вода можно объяснить частичным гидролизом хлорангидридов. Тем не менее эту систему можно рекомендовать для получения сложных эфиров углеводов и жирных кислот. Наибольший выход эфиров фруктанов инулина и жирных кислот таллового масла был получен при ацилировании в смеси пиридин–1,4-диоксан.

### Выводы

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности получения сложных эфиров фруктанов промышленно производимого инулина и жирных кислот таллового масла ацилированием полисахаридов соответствующими хлорангидридами. Максимальный выход эфиров углеводов и жирных кислот таллового масла составил 82% при ацилировании фруктанов инулина хлорангидридами жирных кислот таллового масла в смеси пиридин–1,4-диоксан. Подобные сложные эфиры могут быть получены на основе других высших жирных кислот и углеводов

описанных методах ацилирования фруктанов инулина хлорангидридами карбоновых кислот, имеющих в своей структуре двойную связь [9], а также на собственном опыте получения сложных эфиров водорастворимых полисахаридов (на основе амилозы и жирных кислот таллового масла) [10].

и использованы в качестве пищевых или кормовых добавок, а также биоразлагаемых эмульгаторов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Курзин Александр Вячеславович*, к.х.н., доцент кафедры органической химии, Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6108-041X>

Scopus Author ID: 6602875595

*Евдокимов Андрей Николаевич*, к.х.н., заведующий кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1419-9017>

Scopus Author ID: 7006217216

ResearcherID Web of Science: G-5637-2016

*Ильина Наталья Сергеевна*, заведующая лабораторией, Центр химической инженерии, Национальный исследовательский университет ИТМО (г. Санкт-Петербург)

ORCID: <http://orcid.org/0009-0002-1293-3089>

### Список литературы

- [1] *Ahmad M. U., Xu X.* Polar lipids: Biology, chemistry, and technology. Urbana: AOCS Press, 2015. P. 215–243. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-02381-4>

- [2] Tracy P., Dasgupta D., More S. Challenges and opportunities for production of C5 sugar fatty acid esters (SFAEs) from renewable resources // *Ind. Crops Prod.* 2023. V. 193. ID 116170. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116170>
- [3] Bhanja A., Sutar P. P., Mishra M. Inulin-A Polysaccharide: Review on its functional and prebiotic efficacy // *J. Food Biochem.* 2022. V. 46. N 12. e14386. <https://doi.org/10.1111/jfbc.14386>
- [4] Mensink M. A., Frijlink H. W., van der Voort Maarschalk K., Hinrichs W. L. J. Inulin, a flexible oligosaccharide I: Review of its physicochemical characteristics // *Carbohydr. Polym.* 2015. V. 130. P. 405–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.026>
- [5] Stevens C. V., Meriggi A., Booten K. Chemical modification of inulin, a valuable renewable resource, and its industrial applications // *Biomacromolecules.* 2001. V. 2. N 1. P. 1–16. <https://doi.org/10.1021/bm005642t>
- [6] Головин А. И., Трофимов А. Н., Узлов Г. А., Жукова И. П., Киприанов А. И., Прохорчук Т. И., Ковалев В. Е. Лесохимические продукты сульфат-целлюлозного производства. М.: Лесн. пром-сть, 1988. С. 64–68.
- [7] Evdokimov A. N., Kurzin A. V., Popova L. M., Franchuk V. B. Purification of tall oil fatty acids by removing of stilbenes // *Eur. J. Wood Prod.* 2021. V. 79. N 4. P. 1027–1029. <https://doi.org/10.1007/s00107-021-01663-9>
- [8] Wang S.-F., Furuno T., Cheng Z. Synthesis of new amino acid-type amphoteric surfactants from tall oil fatty acid // *J. Wood Sci.* 2001. V. 47. N 6. P. 470–475. <https://doi.org/10.1007/BF00767900>
- [9] Торлопов М. А., Удоратина Е. В., Кучин А. В. Синтез эфиров инулина и фенолкарбоновых кислот // *ЖОрХ.* 2013. Т. 49. № 5. С. 719–723. EDN: PZEQTP  
[Torloпов М. А., Udoratina E. V., Kuchin A. V. Synthesis of inulin esters of phenylcarboxylic acids // *Russ. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. N 5. P. 702–706. <https://doi.org/10.1134/S1070428013050114>].
- [10] Курзин А. В., Евдокимов А. Н., Павлова О. С., Антипина В. Б. Эфиры амилозы, целлюлозы и жирных кислот таллового масла // *ЖПХ.* 2008. Т. 81. № 12. С. 2068–2069. EDN: KFSREZ  
[Kurzin A. V., Evdokimov A. N., Pavlova O. S., Antipina V. B. Esters of amylose, cellulose, and tall oil fatty acids // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. N 12. P. 2178–2179. <https://doi.org/10.1134/S1070427208120288>].
-

## РАСЧЕТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СХЕМ ПЕРЕРАБОТКИ В МЕТАНОЛ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

© Е. Г. Галанова<sup>1</sup>, М. В. Магомедова<sup>1</sup>, К. А. Чистяков<sup>2</sup>,  
М. И. Афокин<sup>1</sup>, С. Д. Баженов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

<sup>2</sup> Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
620137, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22/20  
E-mail: galanova@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2023 г.

После доработки 3 мая 2023 г.

Принята к публикации 25 мая 2023 г.

*Рассмотрено несколько схем переработки дымовых газов, выбрасываемых теплоэлектростанциями, в метанол товарного качества, различающихся стадиями получения сырья для синтеза метанола. Исследована зависимость выхода метанола, величины энергетического коэффициента полезного действия (КПД) и показателя углеродного следа технологии в целом (от стадии улавливания CO<sub>2</sub> из дымовых газов до стадии выделения метанола) от состава дымовых газов (концентрации CO<sub>2</sub>) и температуры их потока. Рассмотрен вариант переработки дымовых газов с высокой исходной температурой потока по схеме, включающей высокотемпературные стадии выделения CO<sub>2</sub> и электролиза. Показано, что данная схема с учетом рекуперации тепла потоков и генерации водяного пара характеризуется высоким энергетическим КПД.*

Ключевые слова: дымовые газы; переработка CO<sub>2</sub>; метанол из CO<sub>2</sub>; технология утилизации CO<sub>2</sub>  
DOI: 10.31857/S0044461823020032; EDN: OUDMOC

Изменение климата является одной из важнейших экологических проблем. Значительный вклад в существующее климатическое состояние вносят выбросы парниковых газов [Green House Gases (GHG)], например CO<sub>2</sub>. Одним из его источников являются дымовые газы, выбрасываемые станциями в сфере теплоснабжения и оказания услуг по передаче тепловой энергии. К таким станциям относятся тепловые электростанции (ТЭС), работа которых основана на эксплуатации газотурбинных и паротурбинных установок.

В нашей стране насчитывается более 370 крупных ТЭС с суммарной установленной мощностью около 163.5 ГВт. В качестве энергоносителя в европейской части России для работы тепловых электростанций преимущественно используют природный газ. Для Сибирского и Дальневосточного федеральных округов характерно использование угля, попутного неф-

тяного газа, коксового газа или торфа. Количество таких электростанций составляет около 25%.\*

Кроме того, в России, как в газодобывающей стране, развита сеть газовых транспортных линий. Поэтому в общую картину загрязнения атмосферы CO<sub>2</sub> значительный вклад вносят газоперекачивающие агрегаты. По состоянию на 2020 г. на территории России действовал 3781 газоперекачивающий агрегат суммарной мощностью 46.8 млн кВт.\*\*

Один из способов снижения выбросов CO<sub>2</sub> — его концентрирование и переработка в ценные продукты нефтехимии, например метанол, жидкие углеводоро-

\* Системный оператор единой энергетической системы. Отчет о функционировании ЕЭС. <https://www.so-ups.ru/functioning/tech-disc/tech-disc-ups/>

\*\* Справочник «Газпром в цифрах 2016–2020». Отчет ПАО «Газпром» за 2020 г. С. 52.

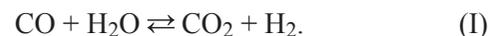
ды, полимочевину. Наиболее перспективным и развивающимся является направление переработки  $\text{CO}_2$  в метанол — ключевой полупродукт нефтехимического синтеза, из которого получают метил-*трет*-бутиловый эфир, формальдегид, карбамид-формальдегидный концентрат, пентаэритрит, уксусную кислоту, метилметакрилат, карбонаты, низшие олефины. Процесс переработки дымовых газов в метанол получил название Emission-to-Liquid (ETL-технологии).

В мировой практике существует ряд технологий, реализованных пилотных и промышленных объектов по переработке дымовых газов. Основным разработчиком существующих технологий является компания Carbon Recycling International (CRI), Исландия.\*

Технология получения метанола из  $\text{CO}_2$  дымовых газов впервые в промышленном масштабе реализована на заводе George Olah Renewable Methanol Plant, расположенном на территории геотермальной электростанции в Svartsengi (Исландия). Производство включает стадии выделения  $\text{CO}_2$  методом аминовой очистки, получения водорода электролизом воды с использованием избыточной электроэнергии, вырабатываемой электростанцией, синтеза метанола путем гидрирования  $\text{CO}_2$ . Мощность завода составляет 12 т/сут по метанолу (4000 т/год), или 5500 т/год по перерабатываемому  $\text{CO}_2$ . Мощность электролизера составляет 6 МВт.

Схожий по технологическим операциям процесс был реализован в рамках проекта  $\text{MefCO}_2$  на угольной электростанции в Niederaussem (ФРГ) в 2019 г. мощностью 1 т/сут по метанолу (350 т/год), при этом мощность электролизера составила 0.6 МВт. Отличительной особенностью проекта  $\text{MefCO}_2$  является выработка электроэнергии для получения водорода электролизом воды с использованием энергии ветра.\*\*

В масштабе пилотной установки мощностью 1 т/сут по метанолу (350 т/год) реализован также проект FReSMe (From Residual Steel gases to Methanol) на металлургическом заводе Swerea MEFOS (Швеция) для переработки отходящих газов сталелитейного производства. Сырьем для синтеза метанола является смесь  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , которую получают по технологии Sorption Enhanced Water-Gas Shift (SEWGS). На практике в технологии SEWGS проводят реакцию «водяного газа» с одновременной адсорбцией  $\text{CO}_2$  [1]:



Еще одним примером реализации ETL-технологии является промышленный завод переработки  $\text{CO}_2$  в метанол, введенный в эксплуатацию в 2022 г. на заводе по производству кокса для металлургии в г. Аньян (Китай). Мощность завода по метанолу составляет 110 тыс. т/год, или 160 тыс. т/год по  $\text{CO}_2$ \*\*\*

В мировой практике ETL-технология реализована в основном в масштабе небольших локальных производств мощностью 1 т/сут по метанолу. При этом, несмотря на актуальность темы, возможные комплексные схемы переработки дымовых газов в метанол, включающие сразу несколько стадий (например, улавливание  $\text{CO}_2$ , получение из него продукта, выделение продукта товарного качества), практически не рассматриваются, а качественные и количественные оценки для принятия решения о возможности реализации таких схем в литературе не описаны.

Цель работы — оценка энергетической эффективности возможных комплексных производств метанола из дымовых газов.

### Экспериментальная часть

В качестве источника дымовых газов рассмотрены дымовые газы, состав которых соответствует газам, выбрасываемым ТЭС, работающим на природном газе (вариант 1) и угольной крошке (вариант 2), а также на дымовых газах, выбрасываемых газоперекачивающим агрегатом (вариант 3).

Дымовые газы, образующиеся при сжигании природного газа на ТЭС, характеризуются низкой концентрацией  $\text{CO}_2$  — 5–8 об%; содержат азот — 72–75 об%, кислород — 5–10 об%, водяной пар — 9–13 об%. Дымовые газы, образующиеся при сжигании угля на ТЭС, характеризуются концентрацией  $\text{CO}_2$  — 12–15 об%,  $\text{N}_2$  — 75–78 об%,  $\text{O}_2$  — 2–7 об%. Температура дымовых газов ТЭС на выходе из дымовой трубы составляет 150°C [2–4].

Дымовые газы, образующиеся при работе газоперекачивающего агрегата, характеризуются низкой концентрацией  $\text{CO}_2$  — 1.5–5 об%. Однако температура газов после силовой турбины газоперекачивающего агрегата перед системой охлаждения составляет 400–450°C [5].\*\*\*\*

\* Carbon Recycling International. Technology. <https://www.carbonrecycling.is/technology>

\*\* Ayala P. Methanol Fuel from  $\text{CO}_2$ . Synthesis of methanol from captured carbon dioxide using surplus electricity. Материалы конференции Horizon 2020 European Union Funding for Research & Innovation. Брюссель, 13 сентября 2018. <https://etipwind.eu/wp-content/uploads/MefCO2-slides.pdf>

\*\*\* Carbon Recycling International. Technology. <https://www.carbonrecycling.is/technology>

\*\*\*\* СТО Газпром 2-3.5-039–2005. Каталог удельных выбросов вредных веществ газотурбинных газоперекачивающих агрегатов.

В качестве товарного продукта при переработке дымовых газов принят метанол, соответствующий ГОСТ 2222–95 «Метанол технический» марка А (содержание воды 0.05 мас%).

Расчет энергетических затрат и снижение углеродного следа при работе ТЭС проведен для двух вариантов комплексной переработки дымовых газов (схемы 1, 2). На схеме 3 рассмотрен также вариант переработки дымовых газов газоперекачивающего агрегата, имеющих высокую температуру. Мощность газового потока при расчете энергетических и экологических характеристик каждой схемы соответствует  $1 \text{ т} \cdot \text{ч}^{-1}$  по  $\text{CO}_2$ .

Схема 1 включает стадии выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов, электролиза воды, синтеза метанола из

$\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в проточно-циркуляционном режиме работы адиабатического реактора, выделения метанола товарного качества.

Схема 2 включает стадии выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов, электролиза воды, выделения метанола товарного качества, но предполагает получение метанола из синтез-газа — смеси  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ . С целью получения синтез-газа из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в схему 2 включена стадия обратной реакции водяного газа [уравнение (II)]. Следует отметить, что аналогичное решение реализовано в технологии CAMERE (Carbon Dioxide Hydrogenation to form Methanol via a Reverse-Water Gas Shift Reaction), разработанной в Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST) [6].

Схема 1

Блок-схема переработки дымовых газов тепловой электростанции в метанол, включающая стадии выделения  $\text{CO}_2$ , электролиза воды, синтеза метанола

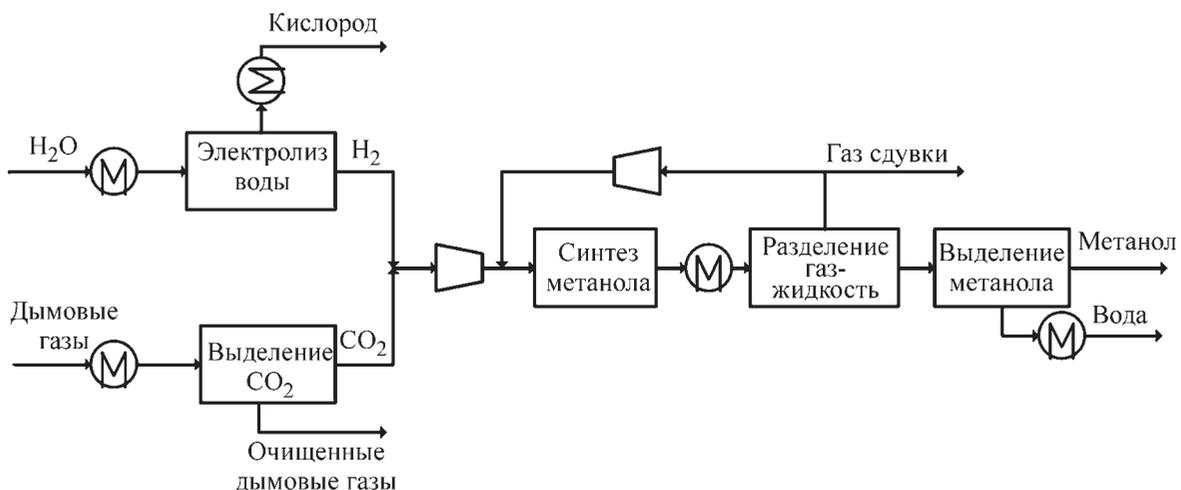
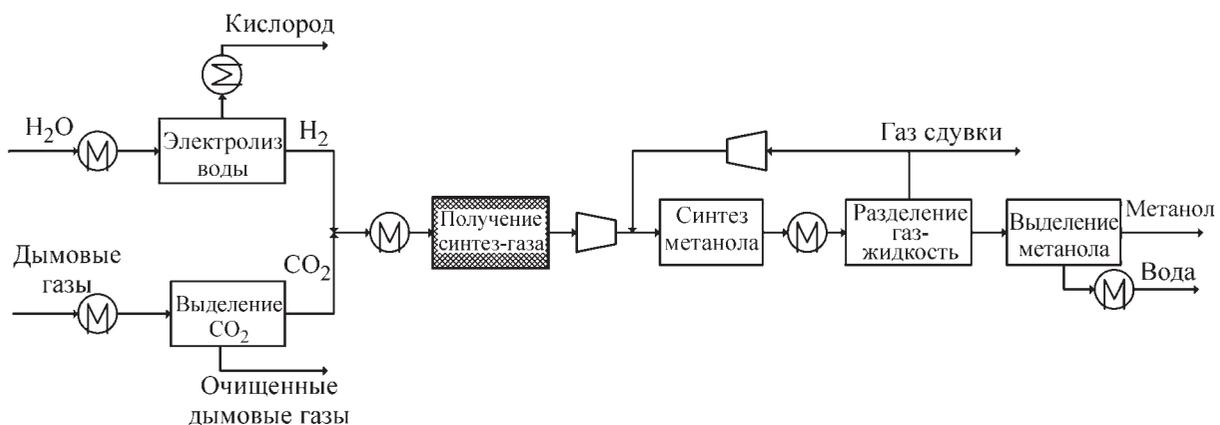


Схема 2

Блок-схема переработки дымовых газов тепловой электростанции в метанол, включающая стадии выделения  $\text{CO}_2$ , электролиза воды, получения синтез-газа по обратной реакции водяного газа, синтеза метанола



В случае схемы 2 расчет реактора получения синтез-газа проведен в предположении следующих условий процесса: атмосферное давление и температура 350°C. Выбранная температура не является термодинамически оптимальной с точки зрения достижения высокой конверсии CO<sub>2</sub> [7], но при проведении процесса в этих условиях не требуется дополнительного использования электрической энергии или технологической печи, которые являются вторичными источниками выбросов CO<sub>2</sub>. Конверсия CO<sub>2</sub> при проведении обратной реакции водяного газа при 350°C и атмосферном давлении составила 20.3%.

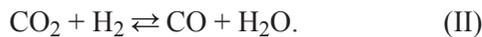


Схема 3 для переработки дымовых газов, выбрасываемых газоперекачивающим агрегатом, включает стадии компримирования дымовых газов, выделения CO<sub>2</sub> с использованием высокотемпературного адсорбента, высокотемпературного электролиза смеси CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O с получением синтез-газа, синтеза метанола, выделения метанола товарного качества.

Таким образом, все представленные схемы имеют основные технологические различия в части получения сырья для синтеза метанола и использования тепла потоков, а стадии получения и выделения метанола как товарного продукта для всех схем одинаковы. Но поскольку состав исходного сырья различается, количество получаемого продукта будет разным, и схемы можно сравнивать по удельным характеристикам энергопотребления и выбросов CO<sub>2</sub>.

При расчете отдельных стадий в каждом комплексном решении переработки дымовых газов приняты следующие допущения.

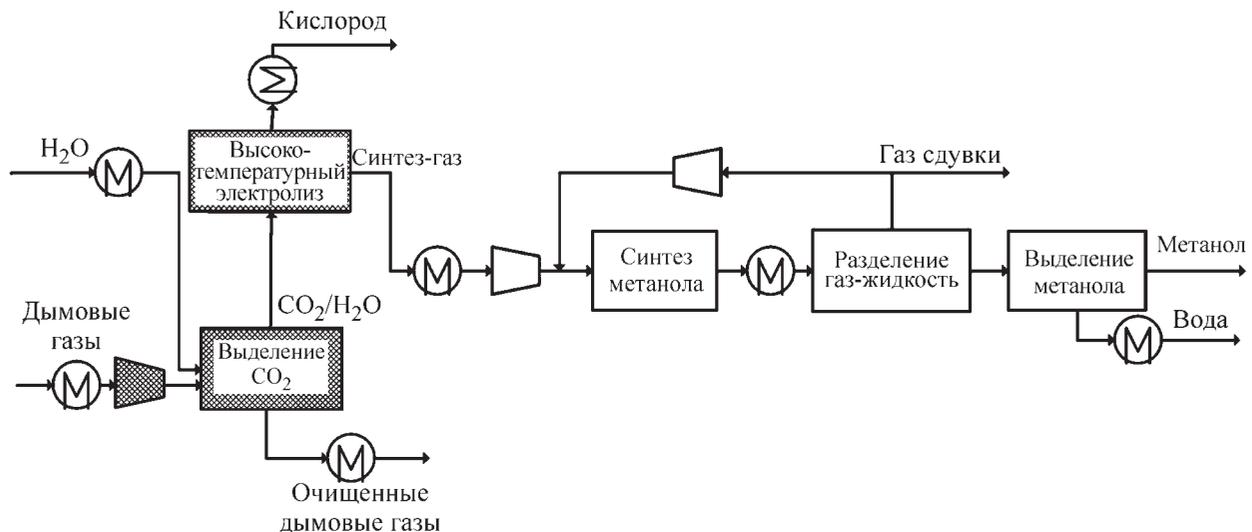
На стадии выделения CO<sub>2</sub> с целью его поглощения из дымовых газов может быть использован один из методов, известных в промышленности, например абсорбция с использованием различных абсорбентов (вода, амины) или адсорбция. При проведении расчета в случае схем 1 и 2 принята схема выделения CO<sub>2</sub> из дымовых газов с применением аминов в качестве абсорбента со степенью извлечения CO<sub>2</sub> 50%. В случае расчета схемы 3 использовано выделение CO<sub>2</sub> с применением высокотемпературного адсорбента на основе оксидов кальция или магния — кальциевая петля [8]. Емкость адсорбента по CO<sub>2</sub> принята равной 50%.

Расчет стадии электролиза воды в составе схем 1 и 2 проведен в предположении следующих условий процесса: температура 90°C и атмосферное давление. Затраты электричества на проведение электролиза в соответствии с литературными данными составляют 4.3–4.7 кВт·ч·нм<sup>-3</sup>(H<sub>2</sub>) [9, 10]. В случае расчета схем 1 и 2 это значение принято равным 4.5 кВт·ч·нм<sup>-3</sup>(H<sub>2</sub>), при этом расход воды подобран таким образом, чтобы объемное отношение H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> в газе после смешения потоков составляло 3 моль/моль.

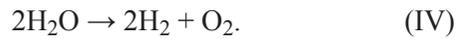
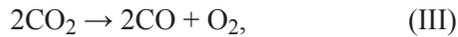
Расчет стадии высокотемпературного электролиза смеси CO<sub>2</sub>–водяной пар (схема 3) проведен в предположении следующих условий процесса: давление, близкое к атмосферному, и температура 800°C. Исследование этого процесса достаточно подробно

Схема 3

Блок-схема переработки дымовых газов газоперекачивающего агрегата в метанол, включающая стадии выделения CO<sub>2</sub> с использованием высокотемпературного адсорбента, высокотемпературного электролиза смеси CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O с получением синтез-газа, синтеза метанола



приведено в работах [11, 12]. Энергетические затраты на проведение высокотемпературного электролиза рассчитаны на основе литературных данных —  $3.7 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{нм}^{-3}(\text{H}_2)$  [10]. При проведении моделирования стадии получения синтез-газа в программе AspenPlus использованы стехиометрические уравнения реакций



В заданных условиях работы высокотемпературного электролиза конверсия  $\text{CO}_2$  составила 79.0% при конверсии  $\text{H}_2\text{O}$  81.2%.

Расчет стадии синтеза метанола проведен при следующих условиях процесса: давлении 5.0 МПа и температуре на входе в реактор  $240^\circ\text{C}$ . В качестве реактора для моделирования выбран трехступенчатый реактор адиабатического типа. Охлаждение контактного газа между слоями катализатора осуществляли холодным потоком исходного газа. Расчет реактора проводили с использованием кинетической модели процесса, разработанной в ИНХС РАН для промышленного катализатора Megamax 507 (Clariant).

Выделение метанола товарного качества осуществляли в две стадии. На первой стадии проводили отпарку компонентов синтез-газа, растворенных в метаноле-сырце, на второй стадии — ректификацию смеси метанол-вода. В водном конденсате содержание метанола не превышало 0.03 мас%.

В качестве основных показателей работы схем использовали выход метанола и энергетические показатели — подвод тепла, отвод тепла и затраты электроэнергии.

Выход метанола ( $Y_{\text{метанол}}$ , мас%) рассчитывали по уравнению

$$Y_{\text{метанол}} = \frac{m_{\text{C(метанол)}}}{m_{\text{C(CO}_2\text{(вх))}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $m_{\text{C(метанол)}}$  — масса углерода в полученном метаноле ( $\text{кг}\cdot\text{ч}^{-1}$ ),  $m_{\text{C(CO}_2\text{(вх))}}$  — масса углерода  $\text{CO}_2$  в потоке дымовых газов на входе в систему ( $\text{кг}\cdot\text{ч}^{-1}$ ).

Подвод тепла ( $+Q$ ,  $\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ) — энергия в виде насыщенного водяного пара ( $T = 212^\circ\text{C}$ ,  $P = 2.0 \text{ МПа}$ ) при работе кипятильников ректификационных колонн, а также энергия от сжигания топлива для нагрева газа для стадии получения синтез-газа (схема 2).

Отвод тепла ( $-Q$ ,  $\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ) — энергия в виде оборотной воды при работе конденсаторов, холодильников, дефлегматоров ректификационных колонн.

Затраты электроэнергии ( $W$ ,  $\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ) — энергия, затрачиваемая при работе электрооборудования — компрессоров, насосов и электролизера.

Для общей энергетической оценки каждой схемы использовали КПД (%) технологии, который представляет собой соотношение полезной ( $W_{\text{пол}}$ ,  $\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ) и затраченной энергии ( $W_{\text{затр}}$ ,  $\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ) — уравнение (2). Полезная энергия является суммой химической энергии продукта, равной низшей теплоте сгорания ( $6.31 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ), и энергии вырабатываемого насыщенного водяного пара ( $T = 212^\circ\text{C}$ ).

$$\text{КПД} = \frac{W_{\text{пол}}}{W_{\text{затр}}} \cdot 100. \quad (2)$$

Затрачиваемая энергия включает затраты электричества на проведение электролиза и компримирование газа, а также дополнительный подвод тепла в кипятильники ректификационных колонн. Выбранный показатель характеризует затраты на осуществление технологического процесса по получению целевого энергоносителя и является составной частью параметра энергетической рентабельности технологий [Energy Return On Investment (EROI)].

В качестве экологической характеристики рассматриваемых комплексных схем переработки дымовых газов рассмотрен показатель углеродного следа технологии ( $УС$ ,  $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ). Он рассчитывается на единицу произведенной продукции и представляет собой сумму прямых ( $\text{GHG}_{\text{прям}}$ ,  $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ) и косвенных ( $\text{GHG}_{\text{косв}}$ ,  $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ) выбросов парниковых газов, за исключением тех, которые были поглощены на стадии производства ( $\text{GHG}_{\text{погл}}$ ,  $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ):\*

$$УС = \text{GHG}_{\text{прям}} + \text{GHG}_{\text{косв}} - \text{GHG}_{\text{погл}}. \quad (3)$$

Применительно к нашей задаче прямые выбросы представляют собой  $\text{CO}_2$ , который выделяется в результате работы электрооборудования ( $\text{GHG}_{\text{эл}}$ ,  $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ), в результате сжигания топлива для работы теплового оборудования ( $\text{GHG}_{\text{то}}$ ,  $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ), а также  $\text{CO}_2$ , который не был утилизирован в рамках используемой технологии ( $\text{GHG}_{\text{тех}}$ ,  $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ ):

$$\text{GHG}_{\text{прям}} = \text{GHG}_{\text{эл}} + \text{GHG}_{\text{то}} + \text{GHG}_{\text{тех}}. \quad (4)$$

\* ПНСТ 646–2022. «Зеленые» стандарты. «Зеленая» продукция и «зеленые» технологии. Методика оценки снижения углеродного следа.

При расчете выбросов  $\text{CO}_2$  от работы электрооборудования учитывают региональный коэффициент энергетических выбросов  $EF$ :

$$\text{GHG}_{\text{эл}} = W \cdot EF, \quad (5)$$

где  $W$  — удельные затраты электричества в технологической схеме ( $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ );  $EF$  — региональный коэффициент энергетических выбросов  $\text{CO}_2$ , образующихся при потреблении организацией, расположенной в одной из региональных энергосистем Российской Федерации, электрической энергии, полученной от внешних генерирующих объектов ( $\text{кг}_{(\text{CO}_2)} \cdot \text{кВт}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ).

Для центрального региона, в котором расположены в основном ТЭС, работающие на природном газе, коэффициент  $EF$  составляет  $0.621 \text{ кг}_{(\text{CO}_2)} \cdot \text{кВт}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Для объединенной энергетической системы Сибири, где в основном расположены угольные ТЭС, коэффициент  $EF$  составляет  $0.893 \text{ кг}_{(\text{CO}_2)} \cdot \text{кВт}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

Расчет выбросов  $\text{CO}_2$  от сжигания топлива для работы теплового оборудования проведен по уравнению

$$\text{GHG}_{\text{то}} = V Q_{\text{н}} K, \quad (6)$$

где  $V$  — удельный расход природного газа ( $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ );  $Q_{\text{н}}$  — низшая теплота сгорания природного газа,  $Q_{\text{н}} = 31.8 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$ ;  $K$  — коэффициент выбросов  $\text{CO}_2$  от топлива (природный газ —  $K_{\text{ПГ}} = 54.4 \text{ кг} \cdot \text{МДж}^{-1}$ , уголь —  $K_{\text{уголь}} = 94.2 \text{ кг} \cdot \text{МДж}^{-1}$ ).

Выбросы  $\text{CO}_2$  непосредственно от самой технологии ( $\text{GHG}_{\text{тех}}$ ,  $\text{кг}_{(\text{CO}_2)} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ ) представляют собой  $\text{CO}_2$ , который выбрасывают в атмосферу вместе с дымовыми газами после стадии выделения  $\text{CO}_2$ , а также вместе с газами сдувки стадии синтеза метанола.

Косвенные выбросы представляют собой сумму количества парниковых газов, образующихся при транспортировке ( $\text{GHG}_{\text{тр}}$ ,  $\text{кг}_{(\text{CO}_2)} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ ), потреблении электрической ( $\text{GHG}_{\text{электр}}$ ,  $\text{кг}_{(\text{CO}_2)} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ ) и тепловой ( $\text{GHG}_{\text{топ}}$ ,  $\text{кг}_{(\text{CO}_2)} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ ) энергии для обеспечения нужд изготовителя:

$$\text{GHG}_{\text{косв}} = \text{GHG}_{\text{тр}} + \text{GHG}_{\text{электр}} + \text{GHG}_{\text{топ}}. \quad (7)$$

Все величины, входящие в уравнения (3)–(7), являются удельными и рассчитываются на единицу произведенной продукции.

Поскольку в рамках данного исследования рассматриваются схемы переработки  $\text{CO}_2$  в один продукт

(метанол) с привязкой только к одному возможному заводу-изготовителю с определенными производственными площадями и потребностями для их обеспечения, косвенные выбросы при производстве единицы продукции для разных схем будут одинаковы.

Поглощенные выбросы  $\text{CO}_2$  представляют собой  $\text{CO}_2$ , который связывается и выводится в виде карбонатов. В процессах, проводимых по рассматриваемым технологиям, поглощенные выбросы  $\text{CO}_2$  отсутствуют,  $\text{GHG}_{\text{погл}} = 0$ .

Таким образом, в настоящей работе оценка углеродного следа технологии приведена по упрощенной методике, в которой учтены только прямые выбросы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{УС} = \text{GHG}_{\text{прям}}$ .

### Обсуждение результатов

Выход метанола в расчете на поданный в схему углерод вместе с дымовыми газами для схем 1 и 2 составляет 42–44% (табл. 1). Применение в качестве исходного сырья смеси  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  для синтеза метанола в схеме 1 приводит к некоторому снижению выхода метанола (на 1–2%) в сравнении со схемой 2, использующей синтез-газ.

Наибольшее потребление тепла  $4.5\text{--}4.6 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$  в схемах 1 и 2 характерно для стадии выделения  $\text{CO}_2$ , что связано с выбором метода выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов. В этом случае основная нагрузка приходится на обеспечение работы колонны регенерации абсорбента —  $4.2 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ . В целом удельные энергетические характеристики схем 1 и 2 близки.

Основной недостаток схемы 2 — необходимость нагрева смеси  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  до  $350^\circ\text{C}$  перед стадией получения синтез-газа. Затраты энергии при проведении этой стадии небольшие и составляют  $0.4 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ , однако стадия нагрева требует сжигания природного газа, которое сопровождается выделением  $\text{CO}_2$ , что отрицательно отразится на углеродном следе технологии (табл. 2).

Поскольку все представленные схемы, с одной стороны, характеризуются достаточно высоким потреблением внешней тепловой энергии, а с другой — требуют отвода тепла, путем рекуперации части тепловой энергии была проведена оптимизация схем. Так, например, тепло дымовых газов частично было использовано для нагрева воды перед стадией электролиза, а тепло регенерированного потока абсорбента на выходе из десорбера — для нагрева потока на входе в ректификационную колонну. В случае схемы 2 тепло продуктов стадии получения

Таблица 1

Выход метанола и удельные энергетические показатели схем 1 и 2 при переработке дымовых газов тепловых электростанций, работающих на природном газе

Стадия энергопотребления	Схема 1			Схема 2		
	подвод тепла	отвод тепла	затраты электроэнергии	подвод тепла	отвод тепла	затраты электроэнергии
	кВт·ч·кг <sup>-1</sup> (метанол)			кВт·ч·кг <sup>-1</sup> (метанол)		
Охлаждение дымовых газов	—	2.8	—	—	2.8	—
Выделение CO <sub>2</sub>	4.6	3.8	0.2·10 <sup>-2</sup>	4.5	3.7	0.2·10 <sup>-2</sup>
Электролиз воды	0.2	—	11.4	0.2	—	11.2
Обратная реакция «водяного газа»	—	—	—	0.4	0.3	—
Сжатие контактного газа	—	0.7	0.7	—	0.7	0.6
Синтез метанола	1.4	2.6	0.02	1.3	2.5	0.02
Выделение продукта	0.8	0.7	—	0.7	0.7	—
<b>Итого</b>	<b>7.0</b>	<b>10.6</b>	<b>12.1</b>	<b>7.1</b>	<b>10.7</b>	<b>11.8</b>
Выход метанола, %	<b>42.6</b>			<b>43.4</b>		

Примечание. «—» — отсутствие энерго- и электропотребления.

синтез-газа было направлено на нагрев потока смеси H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> на входе в реактор RWGS (Reverse Water Gas Shift). Установлено, что применение приема рекуперации тепла потоков позволяет снизить суммарные затраты внешнего источника тепла на 28.5% — с 7.0 до 5.0 кВт·ч·кг<sup>-1</sup>(метанол), затраты оборотной воды на 18% — с 10.6 до 8.7 кВт·ч·кг<sup>-1</sup>(метанол).

Аналогичный расчет удельных энергетических показателей для схем 1 и 2 был проведен для ТЭС, работающей на угле, и осуществлено их сопоставление с энергетическими показателями работы ТЭС,

использующей в качестве энергоносителя природный газ (рис. 1).

При использовании в качестве энергоносителя для ТЭС угля в сравнении с природным газом происходит снижение энергозатрат — как внешнего подвода тепла, так и отвода тепла. Количественно подвод от внешнего источника тепла сократился на 32% — с 5.0 до 3.4 кВт·ч·кг<sup>-1</sup>(метанол), затраты оборотной воды на 41% — с 8.7 до 5.1 кВт·ч·кг<sup>-1</sup>(метанол). Такой эффект обусловлен снижением затрат энергии на стадии выделения CO<sub>2</sub> методом аминовой очистки благодаря

Таблица 2

Энергетический коэффициент полезного действия технологии и углеродный след тепловых электростанций

Показатель	Сырье — природный газ		Сырье — уголь	
	схема 1	схема 2	схема 1	схема 2
Коэффициент полезного действия технологии, %	37.0	37.5	40.8	41.9
Углеродный след (УС), кг(CO <sub>2</sub> )·кг <sup>-1</sup> (метанол), в том числе:	<b>10.2</b>	<b>10.0</b>	<b>13.5</b>	<b>13.1</b>
CO <sub>2</sub> , который не был утилизирован при работе технологии (GHG <sub>тех</sub> )·кг(CO <sub>2</sub> )·кг <sup>-1</sup> (метанол):	1.8	1.7	1.8	1.7
— стадия выделения CO <sub>2</sub>	1.61	1.56	1.61	1.55
— стадия синтеза метанола	0.18	0.12	0.19	0.12
CO <sub>2</sub> , выделяющийся в результате работы электрооборудования (GHG <sub>эл</sub> ), кг(CO <sub>2</sub> )·кг <sup>-1</sup> (метанол)	7.5	7.4	10.7	10.4
CO <sub>2</sub> , выделяющийся в результате сжигания топлива для работы теплового оборудования (GHG <sub>то</sub> ), кг(CO <sub>2</sub> )·кг <sup>-1</sup> (метанол)	0.9	0.9	1.0	1.0

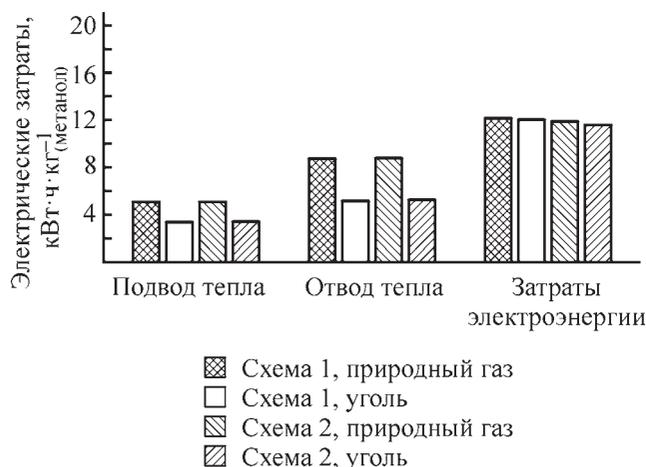


Рис. 1. Сравнение энергетических затрат (подвод и отвод тепла, затраты электроэнергии) при переработке дымовых газов в метанол с использованием технологических схем, включающих стадии выделения  $\text{CO}_2$ , электролиза воды, получения метанола (схема 1), а также с использованием дополнительной стадии получения синтез-газа по обратной реакции водяного газа (схема 2), для тепловых электростанций, использующих в качестве энергоносителя природный газ и уголь, с учетом рекуперации тепла.

более высокой концентрации  $\text{CO}_2$  в дымовых газах угольных электростанций. Этот же аспект косвенно повлиял на энергетический КПД схемы и величину углеродного следа (табл. 2).

КПД для схем 1 и 2 для каждого варианта сырья примерно одинаковы. В случае использования природного газа энергетический КПД составляет 37.0–37.5%, в случае использования угля — 40.8–41.9%. Полученные результаты близки к литературным данным, в которых проведен расчет схемы переработки дымовых газов в метанол без учета стадии выделения  $\text{CO}_2$  — 58.8% [13].

Прямые выбросы  $\text{CO}_2$  от реализации технологии (от стадии выделения  $\text{CO}_2$  до стадии выделения метанола товарного качества) составляют 10.0–10.2  $\text{kg}(\text{CO}_2) \cdot \text{kg}^{-1}(\text{метанол})$  для сырья на основе природного газа и 13.1–13.5  $\text{kg}(\text{CO}_2) \cdot \text{kg}^{-1}(\text{метанол})$  для угля. При этом основной вклад в их величину 73.5–79.3% вносят выбросы  $\text{CO}_2$  в результате генерации электричества, которые могут быть равны нулю при использовании возобновляемых источников энергии (например, ветра).

Но если рассматривать выбросы  $\text{CO}_2$  только от технологии ( $\text{GHG}_{\text{тех}}$ ), то в этом случае ключевой в плане углеродного следа является стадия выделения  $\text{CO}_2$ . При атмосферном давлении сложно достичь сте-

пени выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов больше 0.5. Поэтому из 1000  $\text{kg} \text{CO}_2$ , поданных в систему вместе с дымовыми газами, 500  $\text{kg} \text{CO}_2$  выбрасывают в атмосферу вместе с очищенными дымовыми газами. В этом случае вклад выбросов  $\text{CO}_2$  от стадии выделения в технологическую составляющую углеродного следа составляет 89–94%. При этом выбросы  $\text{CO}_2$  непосредственно от стадии синтеза метанола в виде газов сдвиги составляют 0.12–0.19  $\text{kg}(\text{CO}_2) \cdot \text{kg}^{-1}(\text{метанол})$ , или 6–11% от  $\text{GHG}_{\text{тех}}$ .

Наименьший углеродный след, оцененный на основе прямых выбросов  $\text{CO}_2$ , наблюдается для технологии, включающей промежуточное получение синтез-газа (схема 2).

Таким образом, принимая во внимание выход метанола, энергетический КПД и величину углеродного следа, можно сказать, что схема 2 является предпочтительной для переработки дымовых газов ТЭС в метанол.

Как было отмечено выше, дополнительным источником выбросов  $\text{CO}_2$  являются газоперекачивающие агрегаты, установленные в точках газотранспортной сети РФ. Дымовые газы газоперекачивающих агрегатов по своему составу близки к дымовым газам ТЭС, работающей на природном газе, но характеризуются более высокой температурой — 410°C. В связи с этим нами было проведено исследование влияния изменения температуры исходного сырья на изменение энергетических характеристик схемы 2, а также рассмотрена схема, которая позволяет эффективно использовать тепло дымовых газов газоперекачивающих агрегатов для проведения стадий высокотемпературного выделения  $\text{CO}_2$  и высокотемпературного электролиза смеси  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  — схема 3 (рис. 2).

Увеличение температуры исходного потока в схеме 2 практически не приводит к изменению удельного количества подводимой энергии — оно составляет 4.9  $\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{метанол})$  и удельного количества электрической энергии — 11.8  $\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{метанол})$ . При этом наблюдается значительное увеличение расхода оборотной воды — с 8.7 до 15  $\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{метанол})$ . Это связано с необходимостью отведения большого количества энергии при охлаждении исходного потока дымовых газов газоперекачивающего агрегата с 410 до 150°C, а также утилизацией тепла дымовых газов после стадии высокотемпературной адсорбции. Следует отметить, что поскольку состав дымовых газов для ТЭС и газоперекачивающего агрегата одинаков, выход метанола в схеме 2 при переработке дымовых газов газоперекачивающего агрегата составляет 43.4%.



Рис. 2. Сравнение энергетических затрат (подвод и отвод тепла, затраты электроэнергии) при переработке дымовых газов в метанол с использованием технологических схем, включающих стадии выделения CO<sub>2</sub>, электролиза воды, получения синтез-газа по обратной реакции водяного газа, получения метанола (схема 2) и стадии выделения CO<sub>2</sub> с использованием высокотемпературного адсорбента, высокотемпературного электролиза смеси CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O с получением синтез-газа, синтеза метанола (схема 3), для тепловой электростанции и газоперекачивающего агрегата с учетом рекуперации тепла.

Переработка дымовых газов газоперекачивающего агрегата по схеме 3 отличается значительно меньшими затратами подводимой к системе энергии в сравнении со схемой 2 — 0.6 против 5.0 кВт·ч·кг<sup>-1</sup>(метанол). Это достигается благодаря применению высокотемпературного адсорбента для

выделения CO<sub>2</sub>. Но в то же время в случае использования схемы 3 нужно отметить увеличение энергозатрат, которые связаны с отводом тепла с 15.0 до 19.4 кВт·ч·кг<sup>-1</sup>(метанол) и потреблением электричества с 12.1 до 19.4 кВт·ч·кг<sup>-1</sup>(метанол). В этом случае основным потребителем электроэнергии является компрессор дымовых газов 12.3 кВт·ч·кг<sup>-1</sup>(метанол), вклад которого составляет 63%.

Часть тепла, утилизируемого в схеме 3, может быть использована для выработки насыщенного водяного пара ( $T = 212^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2.0$  МПа). Это позволяет не только достичь полной автономности технологии по теплу, но и дополнительно получить 11.2 кВт·ч·кг<sup>-1</sup>(метанол) пара, который может быть использован для нужд производства. Оставшееся после рекуперации тепло 7.6 кВт·ч·кг<sup>-1</sup>(метанол) является низкопотенциальным и может быть удалено из системы только с использованием водяного или воздушного охлаждения.

Энергетический КПД схемы 3 составляет 31.2%, что ниже КПД схемы 2 — 37.7%. Однако использование тепловой энергии схемы 3 для выработки водяного пара позволяет увеличить энергетический КПД до 90.1%. Несмотря на это, схема 3 имеет ряд недостатков, в частности высокие затраты электроэнергии, а следовательно, высокое значение углеродного следа — 13.7 кг(CO<sub>2</sub>)·кг<sup>-1</sup>(метанол) (табл. 3). Кроме того, технология с применением высокотемпературных стадий требует разработки высокотемпературного компрессора дымовых газов, отработки технологии изготовления адсорбента, электродов и электролизера.

Таблица 3

Энергетический коэффициент полезного действия технологии и углеродный след технологий для дымовых газов, выбрасываемых газоперекачивающими агрегатами

Показатель	Схема 2	Схема 3	Схема 3 + генерация пара
Коэффициент полезного действия технологии, %	37.7	31.2	90.1
Углеродный след (УС), кг(CO <sub>2</sub> )·кг <sup>-1</sup> (метанол), в том числе:	9.9	13.7	13.6
CO <sub>2</sub> , который не был утилизирован при работе технологии (GHG <sub>тех</sub> ), кг(CO <sub>2</sub> )·кг <sup>-1</sup> (метанол):	1.7	1.6	1.6
— стадия выделения CO <sub>2</sub>	1.58	1.53	1.53
— стадия синтеза метанола	0.13	0.05	0.05
CO <sub>2</sub> , который выделяется в результате работы электрооборудования (GHG <sub>эл</sub> ), кг(CO <sub>2</sub> )·кг <sup>-1</sup> (метанол)	7.4	12.0	12.0
CO <sub>2</sub> , который выделяется в результате сжигания топлива для работы теплового оборудования (GHG <sub>то</sub> ), кг(CO <sub>2</sub> )·кг <sup>-1</sup> (метанол)	0.8	0.1	0

## Выводы

Переработка дымовых газов теплоэлектростанций, работающих на природном газе или угле, в метанол включает стадии выделения  $\text{CO}_2$ , получения водорода или синтез-газа, а также непосредственно синтез метанола. Выход целевого продукта для технологии в расчете на углерод, поданный в систему в виде  $\text{CO}_2$  с дымовыми газами, в различных вариантах составляет 42–44% при энергетическом КПД 37–38%. Включение в схему стадии получения синтез-газа обратной реакцией водяного газа оказывает незначительное влияние на показатели процесса. Использование угля в качестве сырья ТЭС способствует увеличению КПД до 42% при одновременном увеличении углеродного следа технологии до  $135 \text{ кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ . При этом основной вклад в общий углеродный след технологии вносят выбросы  $\text{CO}_2$  в результате выработки электричества, а в технологическую составляющую углеродного следа — выбросы  $\text{CO}_2$  после стадии его выделения из дымовых газов. Увеличение температуры дымовых газов приводит к существенному увеличению затрат охлаждающей воды. В случае использования схемы, включающей стадии высокотемпературной адсорбции  $\text{CO}_2$  и высокотемпературного электролиза при генерации насыщенного пара, удается достичь увеличения КПД процесса до 90.1%, однако при этом отмечается значительное увеличение углеродного следа до  $13.7 \text{ кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$  за счет увеличения затрат на электроэнергию.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН (FFZN-2022-0004 Улавливание и утилизация диоксида углерода № 1022090100031-1-1.4.3).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация о вкладе авторов

С. Д. Баженов — литературный поиск; М. И. Афокин — разработка технологических схем; Е. Г. Галанова и М. В. Магомедова — расчет технологических схем процесса в программе AspenPlus, оптимизация тепловых потоков, анализ полученных результатов; К. А. Чистяков — расчет углеродного следа технологий.

## Информация об авторах

Галанова Екатерина Геннадьевна, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4570-0548>  
Магомедова Мария Владимировна, к.т.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1008-1580>  
Баженов Степан Дмитриевич, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>  
Чистяков Константин Андреевич  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3593-4714>  
Афокин Михаил Иванович  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7182-2229>

## Список литературы

- [1] Gentile G., Bonalumi D., Pieterse J. A. Z., Sebastiani F., Lucking L., Manzolini G. Techno-economic assessment of the FReSMe technology for  $\text{CO}_2$  emissions mitigation and methanol production from steel plants // *J.  $\text{CO}_2$  Util.* 2022. V. 56. P. 101852. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101852>
- [2] Беликов С. Е., Котлер В. Р. // Котлы тепловых электростанций и защита атмосферы. М.: Аква-Терм, 2008. С. 25–210.
- [3] Зверева Э. Р., Фарахов Т. М. // Энергоресурсосберегающие технологии и аппараты ТЭС при работе на мазутах / Под ред. А. Г. Лаптева. М.: Теплотехник, 2012. С. 37–50.
- [4] Грибков А. М. Выбор оптимальных размеров дымовых труб и внешних газоходов: учеб. пособие. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2016. 83 с.
- [5] Аксютин О. Е., Ишков А. Г., Хворов Г. А., Юмашев М. В., Юров Е. В., Мохов В. П., Мохов О. В. Повышение энергетической эффективности магистрального транспорта газа ПАО «Газпром» на основе реализации высокоэффективных технологий утилизации тепловой энергии выхлопных газов газотурбинных установок газоперекачивающих агрегатов // *Газ. пром-сть*. 2017. № S1 (750). С. 64–69. EDN: YTKZPB
- [6] Joo O.-S., Jung K.-D., Moon I., Rozovskii A. Y., Lin G. I., Han S.-H., Uhm S.-J. Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (the CAMERE Process) // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 1808–1812. <https://doi.org/10.1021/ie9806848>
- [7] Joo O.-S., Jung K.-D., Jung Y. CAMERE Process for methanol synthesis from  $\text{CO}_2$  hydrogenation // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004. V. 153. P. 67–72. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80221-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80221-0)
- [8] Dunstan M. T., Donat F., Bork A. H., Grey C. P., Müller C. R.  $\text{CO}_2$  capture at medium to high temperature using solid oxide-based sorbents: Fundamental aspects, mechanistic insights, and recent advances // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. N 20. P. 1268–12745. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00100>

- [9] *Sebbahi S., Nabil N., Alaoui-Belghiti A., Laasri S., Rachidi S., Hajjaji A.* Assessment of the three most developed water electrolysis technologies: Alkaline Water Electrolysis, Proton Exchange Membrane and Solid-Oxide Electrolysis // *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 66. N 1. P. 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.264>
- [10] *Buttler A., Spliethoff H.* Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A Review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018. V. 82. P. 2440–2454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>
- [11] *Stoots C. M., O'Brien J. E., Condie K. G., Hartvigsen J. J.* High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen production from nuclear energy- Experimental investigations // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. P. 4861–4870. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.045>
- [12] *Zhang W., Zheng Y., Yu B., Wang J., Chen J.* Electrochemical characterization and mechanism analysis of high temperature Co-electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in a solid oxide electrolysis cell // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 29911–29920. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.225>
- [13] *Parigi D., Giglio E., Soto A., Santarelli M.* Power-to-fuels through carbon dioxide Re-Utilization and hightemperature electrolysis: A Technical and economical comparison between synthetic methanol and methane // *J. Cleaner Prod.* 2019. V. 226. P. 679–691. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.087>
-

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
PdO/Mn<sub>0.20</sub>Ce<sub>0.80</sub>O<sub>2-δ</sub> И PdO/M<sub>0.05</sub>Mn<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.80</sub>O<sub>2-δ</sub>,  
ГДЕ М — Cu, Bi, В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА**

© Е. Ю. Либерман<sup>1</sup>, Б. С. Клеусов<sup>2</sup>, Е. А. Симакина<sup>1</sup>, Т. В. Конькова<sup>1</sup>,  
В. Н. Грунский<sup>1</sup>, А. Д. Стоянова<sup>1</sup>, А. В. Денисенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

<sup>2</sup> АО «НИИГрафит»,  
111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1  
E-mail: liberman e.i@muctr.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.  
После доработки 14 августа 2023 г.  
Принята к публикации 28 августа 2023 г.

*Синтезированы высокодисперсные твердые растворы Mn<sub>0.20</sub>Ce<sub>0.80</sub>O<sub>2-δ</sub> и M<sub>0.05</sub>Mn<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.80</sub>O<sub>2-δ</sub>, где М — Cu, Bi, методом соосаждения с последующей термообработкой. Характеризация материалов проведена методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии и газовой хроматографии. Синтезированные композиции демонстрируют высокую активность в реакции полного окисления метана. Показана перспективность применения синтезированных твердых растворов в качестве носителя палладия. Каталитическая активность синтезированных образцов 0.5% PdO/Mn<sub>0.20</sub>Ce<sub>0.80</sub>O<sub>2-δ</sub> и 0.5% PdO/Cu<sub>0.05</sub>Mn<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.80</sub>O<sub>2-δ</sub> превосходит активность образца сравнения 0.5 PdO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что демонстрирует целесообразность применения сложнооксидных композиций в качестве носителя активного компонента.*

Ключевые слова: диоксид церия; твердый раствор; палладий; полное окисление метана; каталитическое окисление

DOI: 10.31857/S0044461823020044; EDN: OUIQIS

Одной из актуальных проблем современности является загрязнение атмосферы продуктами антропогенной деятельности человека, к которым относятся газовые выбросы промышленности и автотранспорта, содержащие такие токсичные компоненты, как угарный газ, углеводороды, сажа и др. Для предотвращения этой проблемы предлагается использование различных «зеленых» видов топлива, например метана. В отличие от других углеводородных источников энергии эмиссия парникового газа CO<sub>2</sub> в этом случае

самая низкая, что позволяет рассматривать метан в качестве перспективного источника энергии. Однако его существенным недостатком является высокий парниковый эффект, превышающий таковой для CO<sub>2</sub> в 25 раз [1], что вызывает необходимость исключения попадания в атмосферу следов метана при его использовании в различных производственных процессах и в автомобильных двигателях. Особое место в решении этой проблемы принадлежит беспламенному сжиганию метана в присутствии катализато-

ров на основе благородных металлов ( $\text{MO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , где М — Pd, Pt) и сложнооксидных композиций [2]. Преимуществом палладийсодержащих катализаторов является их высокая активность, недостатком — низкая термическая устойчивость. Решением проблемы очистки газовых выбросов от метана могло бы быть применение в качестве носителя церийсодержащих флюоритоподобных твердых растворов, что позволяет повысить каталитическую активность, снизить температуру проведения процесса и тем самым увеличить срок эксплуатации катализатора [2]. Представляет интерес бикомпонентная система  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ , проявляющая высокую активность в реакциях окисления CO и  $\text{C}_3\text{H}_8$ , толуола и формалина, селективного окисления CO в токе  $\text{H}_2$  (PROX-процесс), восстановления NO аммиаком, дожигания сажи и др. [3]. Проявление высокой каталитической активности  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  обусловлено формированием высокодефектной структуры, а именно твердых растворов  $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  на основе кристаллической решетки  $\text{CeO}_2$ , в процессе образования которых происходит генерирование большого количества дефектов и анионных вакансий, способствующих повышению мобильности кислорода в кристаллической решетке и буферной емкости по кислороду благодаря редокс-превращениям  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  и, как следствие, росту каталитической активности [4, 5]. С целью дополнительного повышения активности целесообразно проводить допирование вышеуказанных материалов ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  [67].

Цель работы — синтез катализаторов  $\text{PdO}/\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ , где М — Cu, Bi, и определение их каталитической активности в реакции полного окисления метана.

### Экспериментальная часть

Синтез  $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ , где М — Cu, Bi, проводили путем соосаждения гидроксидов церия, марганца, висмута и меди. Для синтеза использовали  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (ч.д.а., ООО «Завод редких металлов»),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (ч.д.а., ООО «Завод редких металлов»),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (ч.д.а., АО «Ленреактив») и  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (ч.д.а., ООО «Унихим»). Исходные растворы нитратов металлов, концентрация которых составляла  $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , смешивали в заданном стехиометрическом соотношении. Осаждение проводили путем добавления раствора KOH ( $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) (ч.д.а., АО «Ленреактив») до достижения pH 10–11. Осадок оставляли для «старения» в течение 1 ч, затем отфильтровали на вакуум-фильтре, тщательно промывали дистиллированной во-

дой, полученной с помощью дистиллятора ДЭ-4М (ООО «Завод ЭМО») для удаления адсорбированных  $\text{NO}_3^-$ , сушили при  $80^\circ\text{C}$  в течение 10 ч и прокаливали при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, скорость подъема температуры составляла  $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Получение нанесенных Pd-содержащих катализаторов на основе синтезированных твердых растворов и гранулированного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (АОК-63-11, размер гранул составлял 0.4–1 мм, марка В, ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза») проводили методом пропитки.

Расчетное количество прекурсора ацетилацетоната палладия  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  (ч., CAS № 14024-61-4, Merck) в количестве 0.5 мас% (в пересчете на металл) растворяли при нагревании в этиловом спирте (96.3%, ГОСТ 5962–2013, ЗАО «Ферейн»). Полученный раствор прекурсора смешивали с синтезированными композициями, выдерживали на водяной бане при температуре кипения этанола ( $78^\circ\text{C}$ ) до полного испарения растворителя. Полученный образец прокаливали при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, скорость подъема температуры  $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгеновской дифракции на установке Bruker D8 Advance (Bruker) с монохроматическим  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) с шагом  $0.01^\circ$  и временем накопления 0.3 с/шаг. Расчет кристаллографических характеристик проводился методом полнопрофильного анализа с применением программного обеспечения дифрактометра Topas R. Расчет области когерентного рассеяния (ОКР) проводили по уравнению Селякова–Шеррера.

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью анализатора X-MAX (Oxford Instruments). Анализ проводили в 3–4 произвольно выбранных точках пробы с последующим усреднением результатов.

Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100 (разрешение — 0.18 нм, напряжение — 200 кВ). Для устранения агломерации частиц проводили предварительное ультразвуковое диспергирование в изопропиловом спирте (х.ч., ООО «Химмед») в течение 10 мин.

Текстурные характеристики исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome). Дегазацию образцов проводили при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Удельную поверхность рассчитывали по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера, объем пор определяли

при относительном давлении  $P/P_s$  0.95, распределение пор по размерам — по уравнению Баррета–Джойнера–Халенды с использованием программного обеспечения анализатора.

Каталитическую активность образцов в реакции полного окисления метана исследовали проточным методом. Для этого в U-образный кварцевый реактор загружали навеску образца массой 0.3 г, затем производили нагрев до необходимой температуры и пропускали через реактор газовую смесь. Исследование каталитической активности в реакции полной конверсии метана исследовали на модельной смеси:  $\text{CH}_4$  — 1 об%,  $\text{O}_2$  — 8 об%,  $\text{N}_2$  — баланс (ОАО «Линде Газ Рус»). Эксперименты проводили при скорости подачи газовой смеси  $60 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$  в интервале температур  $20\text{--}700^\circ\text{C}$ . Концентрацию компонентов газовой смеси ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) измеряли методом газовой хроматографии на приборе CHROM-5 (CHROM). Разделение проводили на колонках с молекулярными ситами NaX (Restek,  $l = 2.5 \text{ м}$ ,  $d = 3 \text{ мм}$ ) и ParoPak Q (Agilent Technologies Inc.,  $l = 5 \text{ м}$ ,  $d = 2 \text{ мм}$ ). Для регистрации сигнала использовали детектор по теплопроводности.

Конверсию метана  $X$  рассчитывали по уравнению

$$X = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $c_0$  — концентрация метана в исходной газовой смеси (об%),  $c$  — концентрация метана в смеси на выходе из реактора (об%).

Активность катализаторов оценивали по температурам 50- и 90%-ной конверсии метана.

### Обсуждение результатов

Согласно результатам исследований, проведенных методом рентгеновской дифракции, синтезированные образцы обладают флюоритоподобной кристаллической решеткой, о чем свидетельствует наличие рефлексов 28.5, 33.1, 47.5, 56.3, 59.1, 69.4 и 76.7, соответствующих кристаллографическим граням (111), (200), (220), (311), (222), (400) и (331) диоксида церия. На рентгенограмме не наблюдается пиков, которые можно было бы отнести к соединениям марганца, меди или висмута. По данным результатов элементного анализа, содержание компонентов соответствует заданному условиям эксперимента химическому составу синтезированных композиций. Причиной этого является формирование твердых растворов замещения на основе кубической решетки диоксида церия, о чем свидетельствует смещение рефлекса в область больших углов и уменьшение величины па-

раметра кристаллической решетки. Так, для образцов  $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$  и  $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  величина параметра решетки составляет 5.402 и 5.409 Å соответственно, что меньше такового значения для чистого диоксида церия 5.412 Å. Наблюдаемое уменьшение обусловлено замещением в кристаллической решетке диоксида церия ионов церия ионами марганца и меди, имеющими меньший ионный радиус:  $\text{Mn}^{3+}$  — 0.7 Å (по Белову–Бокию),  $\text{Cu}^{2+}$  — 0.8 Å — относительно ионного радиуса  $\text{Ce}^{4+}$  — 0.88 Å. Следует отметить, что образование твердых растворов приводит к образованию аморфизированных структур, что в значительной мере выражено для медьсодержащего образца (рис. 1, кривая 2) и является характерным для подобных систем [7, 8].

Наблюдаемое увеличение параметра решетки висмутсодержащего образца (5.412 Å) обусловлено большим размером ионного радиуса  $\text{Bi}^{3+}$  (1.20 Å), что приводит к расширению межплоскостного расстояния и, следовательно, к увеличению параметра решетки [8].

В результате допирования диоксида церия ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  происходит уменьшение области когерентного рассеяния до 11–15 нм относительно таковой для чистого диоксида церия (19 нм), что связано с их частичной сегрегацией на поверхности, сопровождающейся возникновением межфазных границ, ограничением роста частиц и повышением дисперсности системы [9]. Для образца  $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  расчет ОКР провести не удалось вследствие образования аморфизированной структуры.

Для палладийсодержащих образцов не наблюдалось появления рефлексов, характерных для соединений палладия, что, по-видимому, обуслов-

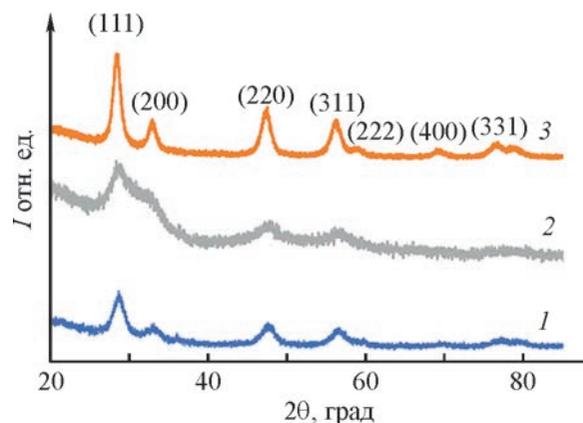


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных материалов. 1 —  $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ , 2 —  $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ , 3 —  $\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ .

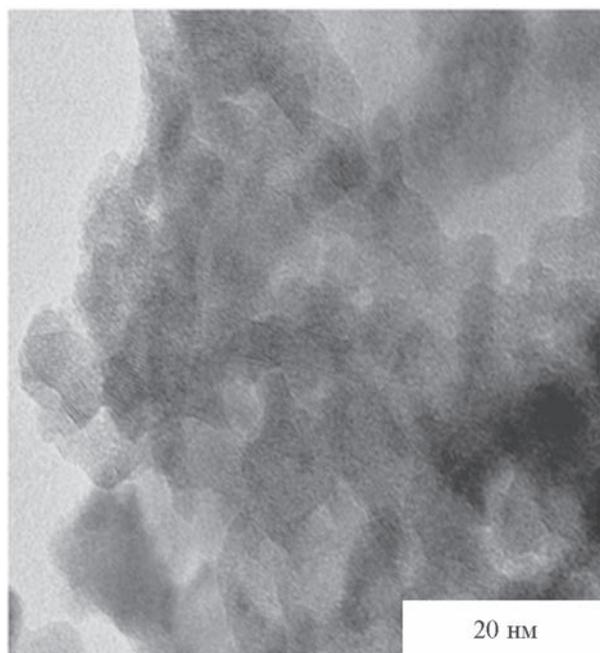


Рис. 2. Микроснимок, выполненный методом ПЭМ, образца  $\text{PdO/Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ .

лено ограниченностью метода рентгеновской дифракции.

По данным ПЭМ, образцы обладают сильно-агломерированной структурой, что является характерным для материалов, полученных соосаждением в водной среде (рис. 2). Частицы имеют форму, близкую к сферической, средний размер составляет  $12 \pm 2$  нм. На поверхности нанесенных композиций не отмечено присутствия частиц палладийсодержащих соединений. Полученный результат обусловлен как высокой плотностью церийсодержащих матери-

алов, затрудняющих проведение исследований, так и формированием структур, не детектируемых методом ПЭМ, в частности твердый раствор  $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  [10].

Синтезированные материалы обладают мезопористой структурой, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции–десорбции азота, приведенных на рис. 3, а. Изотермы адсорбции–десорбции азота образцов относятся к изотермам IV типа по номенклатуре ИЮПАК. Допирование твердого раствора  $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$  ионами  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к небольшому увеличению удельной поверхности с 71 до  $78 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , что, очевидно, связано с повышением дефектности материала. Величина удельной поверхности образца  $\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  составляет  $65 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , что, вероятно, обусловлено формированием более совершенной структуры, о чем также свидетельствует наличие четких рефлексов на рентгенограмме (рис. 1). Образцы характеризуются мономодальным распределением пор по размерам (рис. 3, б). Преобладающий диаметр пор исследованных материалов составляет  $3.633.73 \text{ нм}$ . Наибольший объем пор ( $0.120 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ) наблюдается в случае медьсодержащей композиции.

Импрегнирование палладия не вызывает существенных изменений в пористой структуре образца, наблюдается незначительное уменьшение величин удельной поверхности и пористости, что связано с частичным заполнением пор (см. таблицу).

Для образцов  $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  характерно проявление высокой каталитической активности (рис. 4). Так, температура 50%-ной конверсии составляет 519 и  $508^\circ\text{C}$  соответственно, 90%-ной —  $635$  и  $620^\circ\text{C}$ . В то время как для  $\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$  наблюдается более высокая тем-

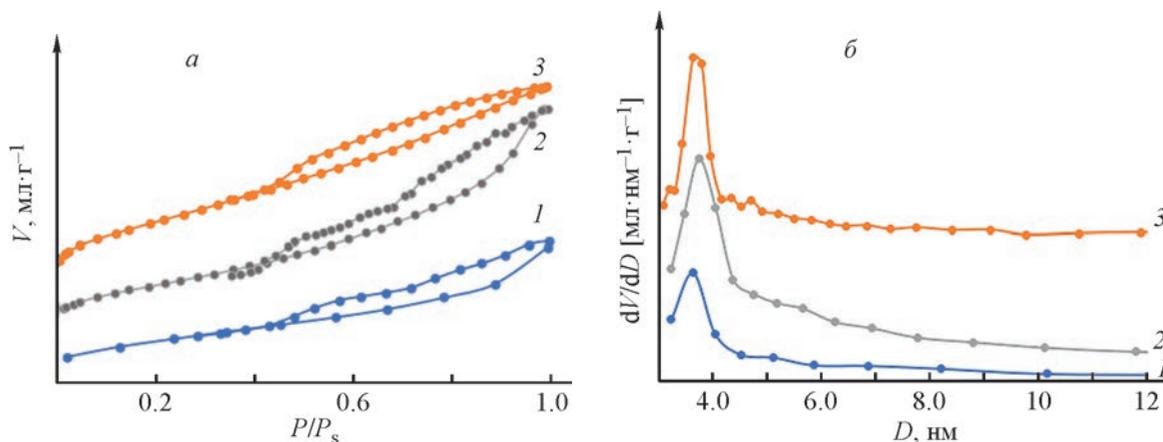


Рис. 3. Текстуальные характеристики синтезированных материалов.

1 —  $\text{Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ , 2 —  $\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ , 3 —  $\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ .  
а — изотермы адсорбции–десорбции азота, б — распределение пор по размерам.

Текстурные характеристики и каталитические свойства в реакции окисления метана синтезированных образцов

Химический состав образца	Удельная поверхность $S_{уд}$ , $m^2 \cdot g^{-1}$	Суммарный объем пор $V_{\Sigma}$ , $ml \cdot g^{-1}$	Температура окисления $CH_4$ $T$ , $^{\circ}C$	
			$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
$Mn_{0.20}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$	71	0.098	519	635
$Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$	78	0.120	508	620
$Bi_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$	65	0.101	572	675
$PdO/Mn_{0.10}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$	69	0.083	290	391
$PdO/Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$	73	0.109	287	374
$PdO/Bi_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$	63	0.099	338	405
$PdO/\gamma-Al_2O_3$	181	0.489	452	503

пература конверсии:  $T_{50\%}$  —  $572^{\circ}C$  и  $T_{90\%}$  —  $650^{\circ}C$ . Наблюдаемый эффект можно объяснить протеканием реакции по окислительно-восстановительному механизму Марса–Ван-Кревелена. В данном случае активной формой кислорода, принимающей участие в реакции окисления, является решеточный кислород, после удаления которого образуется анионная вакансия, и происходит восстановление активных центров, т. е. ионов металлов, входящих в состав катализатора. На второй стадии происходит восполнение молекулярным кислородом газовой фазы и реокисление активных центров [11]. Очевидно, наличие дополнительного количества анионных вакансий, возникающих в результате гетеровалентного допирования диоксида церия ионами Mn, Cu и Bi, приводит к увеличению адсорбции молекулярного кислорода на поверхности катализатора, что спо-

собствует повышению активности. При этом при введении трехвалентных ионов в состав кристаллической решетки, в отличие от двухвалентных, образуется большее количество анионных вакансий [12]. Однако каталитические композиции  $Mn_{0.20}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$  и  $Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  демонстрируют более высокую активность, что, очевидно, связано с наличием более легких редокс-переходов  $Cu^+/Cu^{2+}$  и  $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$  по сравнению с таковым  $Bi^{3+}/Bi^{5+}$ .

Импрегнирование на поверхность синтезированных композиций палладия снизило температуру конверсии более чем на  $200^{\circ}C$ . Катализаторы  $PdO/Mn_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  и  $PdO/Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  имеют близкие значения температуры конверсии:  $T_{50\%}$  —  $287$  и  $290^{\circ}C$ ,  $T_{90\%}$  —  $374$  и  $391^{\circ}C$  соответственно. Эти величины ниже аналогичных параметров для  $PdO/Bi_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ :  $T_{50\%}$  составляет  $300^{\circ}C$ ,  $T_{90\%}$  —  $440^{\circ}C$ . Активность синтезированных композиций превышает таковую для  $PdO/Al_2O_3$  ( $T_{50\%}$  —  $452^{\circ}C$ ,  $T_{90\%}$  —  $503^{\circ}C$ ). По-видимому, причиной этого является протекание реакции полного окисления метана на палладий-цериевых катализаторах по механизму Марса–Ван-Кревелена [13]. В данном случае наличие высокоподвижного решеточного кислорода, образующегося в результате формирования твердых растворов, легкость редокс-переходов, анионные вакансии вносят существенный вклад в кинетику окисления метана. Также при использовании в качестве носителей церийсодержащих композиций в отличие от  $Al_2O_3$  наблюдается образование структур типа твердых растворов  $Pd_xCe_{1-x}O_2$  и улучшается диспергируемость нанесенного компонента по поверхности катализатора, что способствует повышению активности [10]. Полученный результат демонстрирует преимущество применения в качестве носителя сложноксидных композиций  $Mn_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$  и  $Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ .

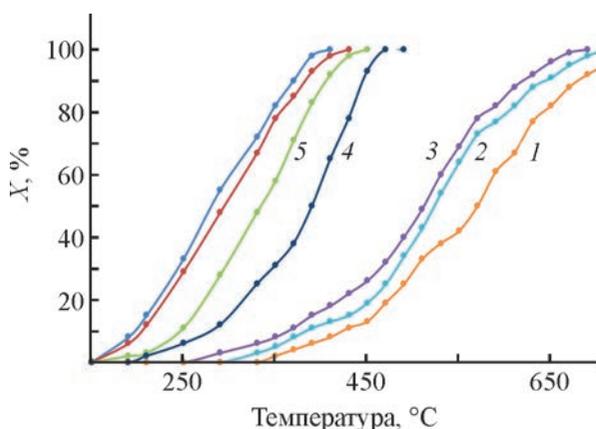


Рис. 4. Зависимость конверсии метана от температуры в присутствии катализаторов.

1 —  $Bi_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ , 2 —  $Mn_{0.20}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ , 3 —  $Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ , 4 —  $PdO/\gamma-Al_2O_3$ , 5 —  $PdO/Bi_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ , 6 —  $PdO/Mn_{0.20}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ , 7 —  $PdO/Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ .

## Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности применения твердых растворов  $M_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$ , где  $M$  — Cu, Bi, на основе кристаллической решетки  $CeO_2$  в реакции окисления метана в составе каталитической системы. Наиболее активной является трехкомпонентная композиция  $Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$ , что, по-видимому, обусловлено низкоэнергетическими редокс-переходами  $Cu^+/Cu^{2+}$  и  $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . Синтезированные твердые растворы могут быть использованы в качестве носителя активного компонента — PdO. Каталитическая активность образцов 0.5% PdO/ $Mn_{0.20}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$  и 0.5% PdO/ $Cu_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$  превосходит активность образца сравнения 0.5% PdO/ $\gamma-Al_2O_3$ , что демонстрирует целесообразность применения сложнооксидных композиций в качестве носителя активного компонента.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева за проведенные исследования элементного состава образцов.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004 «Научные основы катализа системами на базе переходных металлов перспективных окислительно-восстановительных реакций селективного превращения углеводородов и кислородсодержащих органических субстратов»).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация о вкладе авторов

Е. Ю. Либерман, В. Н. Грунский — концепция работы, формулирование целей и задач исследования, анализ результатов эксперимента; Е. А. Симакина, А. Д. Стоянова — синтез образцов; Б. С. Клеусов — проведение рентгеновских исследований; Т. В. Конькова — определение текстурных характеристик; А. В. Денисенко — определение каталитической активности.

## Информация об авторах

*Либерман Елена Юрьевна*, д.х.н., проф.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3387-9248>  
*Клеусов Борис Сергеевич*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3924-2616>  
*Симакина Екатерина Александровна*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1248-202X>  
*Конькова Татьяна Владимировна*, д.т.н., проф.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7151-6317>  
*Грунский Владимир Николаевич*, д.т.н., проф.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6283-5079>  
*Стоянова Алёна Дмитриевна*, к.т.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6749-1770>  
*Денисенко Андрей Викторович*, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1162-7493>

## Список литературы

- [1] Локтева Е. С. Методы реализации процессов «зеленой» химии. М.: Изд-во Триумф, 2021. С. 48.
- [2] Технологическое горение / Коллективная монография / Под ред. С. М. Алдошина и М. И. Алымова. М., 2018. С. 132.
- [3] Либерман Е. Ю., Клеусов Б. С., Наумкин А. В., Загайнов И. В., Симакина Е. А., Изотова А. О. Термическая стабильность и каталитическая активность  $MnO_x-CeO_2$  и  $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$  в реакции окисления монооксида углерода // Перспектив. материалы. 2020. № 9. С. 75–87.  
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-9-75-87>  
[Liberman E. Y., Kleusov B. S., Naumkin A. V., Zagainov I. V., Simakina E. A., Izotova A. O. Thermal stability and catalytic activity of the  $MnO_x-CeO_2$  and the  $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$  highly dispersed materials in the carbon monoxide oxidation reaction // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2021. V. 12. N 2. P. 468–476.  
<https://doi.org/10.1134/S2075113321020325>].
- [4] Afonassenko T. N., Yurpalova D. V., Vinokurov Z. S., Saraev A. A., Aidakov E. E., Konovalova V. P., Rogov V. A., Bulavchenko O. A. The Formation of Mn–Ce–Zr oxide catalysts for CO and propane oxidation: The Role of element content ratio // Catalysis. 2023. V. 13. N 1. ID 211.  
<https://doi.org/10.3390/catal13010211>
- [5] Zou Z.-Q., Meng M., Zha Y.-Q. Surfactant-assisted synthesis, characterizations, and catalytic oxidation mechanisms of the mesoporous  $MnO_x-CeO_2$  and Pd/ $MnO_x-CeO_2$  catalysts used for CO and  $C_3H_8$  oxidation // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 468–477.  
<https://doi.org/10.1021/jp908721a>
- [6] Zagainov I. Gd–Bi–Ce–O materials as catalysts in CO oxidation // Appl. Nanosci. 2017. N 7. P. 871–874.  
<https://doi.org/10.1007/s13204-017-0625-4>

- [7] *Trovarelli A.* Catalysis by ceria and related materials. London: Word Sci. Publ. Co., 2007. P. 55.
- [8] *Иванов В. К., Щербаков А. Б., Баранчиков А. Е., Козик В. В.* Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2013. С. 23.
- [9] *Кузнецова Т. Г., Садыков В. А.* Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. № 6. С. 886–905. <https://www.elibrary.ru/jugbpd>  
[*Kuznetsova T.G., Sadykov V.A.* Specific features of the defect structure of metastable nanodisperse ceria, zirconia, and related materials // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. N 6. P. 840–858. <https://doi.org/10.1134/S0023158408060098>].
- [10] *Boronin A. I., Slavinskaya E. M., Danilova I. G., Gulyaev R. V., Amosov Yu. I., Kuznetsov P. A., Polukhina I. A., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Noskov A. S.* Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation // *Catal. Today.* 2009. V. 144. N 3–4. P. 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.035>
- [11] *Синев М. Ю.* Активация и пути превращения кислорода в высокотемпературных реакциях окисления легких алканов: кажущаяся простота кинетического описания // *Кинетика и катализ.* 2019. № 4. С. 450–462. <https://doi.org/10.1134/S045388111904021X>  
[*Sinev M. Y.* Oxygen activation and pathways in high-temperature reactions of light alkane oxidation: A Seeming simplicity of kinetic description // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. N 4. P. 420–431. <https://doi.org/10.1134/S0023158419040177>].
- [12] *Иванова А. С.* Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO<sub>2</sub> // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. № 6. С. 831–849. <https://www.elibrary.ru/kyglgr>  
[*Ivanova A. S.* Physicochemical and catalytic properties of systems based on CeO<sub>2</sub> // *Kinet. Catal.* 2009. V. 50. N 6. P. 797–815. <https://doi.org/10.1134/S0023158409060020>].
- [13] *Chen S., Li S., You R., Guo Z., Wang F., Li G., Yuan W., Zhu B., Gao Y., Zhang Z., Yang H., Wang Y.* Elucidation of active sites for CH<sub>4</sub> catalytic oxidation over Pd/CeO<sub>2</sub> via tailoring metal–support interactions // *ACS Catal.* 2021. V. 11. N 9. P. 5666–5677. <https://doi/epdf/10.1021/acscatal.1c00839>

## ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ НАПОЛНЕНИИ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

© В. И. Корчагин, А. В. Протасов, И. С. Киселев

Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394000, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19  
E-mail: kvi-vgta@rambler.ru

Поступила в Редакцию 20 апреля 2023 г.  
После доработки 20 июля 2023 г.  
Принята к публикации 24 августа 2023 г.

*Изучены факторы влияния морфологии дисперсных частиц, сорбционной способности и кислород-содержащих групп технического углерода на дестабилизацию латекса эмульсионного каучука СКС-30АРК при жидкофазном наполнении нанодисперсным техническим углеродом в ультразвуковом поле. Показано, что нарушение агрегативной устойчивости латекса происходит в результате сорбции техническим углеродом эмульгирующих агентов с защитной поверхности латексных глобул, что косвенно подтверждается повышением коэффициента поверхностного натяжения латексной системы. Установлено, что полная коагуляция бутадиен-стирольного латекса достигается без применения коагулирующих агентов в процессе жидкофазного наполнения техническим углеродом при соотношении компонентов технический углерод:каучук = 100:100 (мас. ч.) и  $pH \leq 4.3$  с использованием технического углерода К354, а в случае использования технического углерода П324 при соотношении компонентов технический углерод:каучук = 100:100 (мас. ч.) и  $pH \leq 3.6$ . Жидкофазное наполнение эмульсионных каучуков на стадии их выделения из латекса обеспечивает равномерное распределение нанодисперсного технического углерода по объему эластомерной композиции за счет диспергирующего действия эмульгирующих компонентов латекса, которые мигрируют с поверхности латексных глобул на развитую активную поверхность технического углерода в результате воздействия ультразвукового поля.*

Ключевые слова: агрегативная устойчивость; бутадиен-стирольный латекс; водная дисперсия технического углерода; жидкофазное наполнение; технический углерод; ультразвуковое воздействие; эластомерные композиции

DOI: 10.31857/S0044461823020056; EDN: OUKKVP

Жидкофазное наполнение эмульсионного каучука нанодисперсным техническим углеродом в ультразвуковом поле способствует получению эластомерных композиций с равномерным распределением высокоактивного наполнителя по матрице. Наполнение бутадиен-стирольного каучука нанодисперсным техническим углеродом на стадии выделения из латекса

минимизирует структурные превращения в эластомерной матрице композиции за счет применения энергоэффективного жидкофазного совмещения дисперсии технического углерода и латекса. Выделение соагломерированных частиц эластомерной композиции из латексной системы достигается без использования коагулирующих агентов [1]. Использование

эластомерной композиции, полученной жидкофазным способом, при изготовлении резиновых смесей позволит сократить технологический цикл и организовать экологически безопасное производство резинотехнических изделий.

Стабилизация латексов, получаемых при производстве эмульсионных бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков, достигается при использовании анионных поверхностно-активных веществ. Повышение агрегативной устойчивости латекса в производстве эмульсионного каучука направлено на предотвращение дестабилизации латексной системы при полимеризации и отгонке мономеров, т. е. на исключение преждевременной коагуляции [2, 3]. При разработке технологии жидкофазного наполнения эмульсионных каучуков наноструктурным техническим углеродом приходится решать обратную задачу — нарушение агрегативной устойчивости латексной системы без использования коагулирующих агентов, что исключает их негативное воздействие на окружающую среду. Нарушение агрегативной устойчивости латекса находится в прямой зависимости от содержания эмульгаторов и электролитов, структуры и состояния межфазных адсорбционных слоев эмульгаторов. При эмульсионной полимеризации бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК используют в качестве эмульгирующих компонентов соли смоляных и жирных кислот и диспергатор лейканол, которые образуют смешанные адсорбционные слои на поверхности латексных частиц. Коагуляция латекса, стабилизированного ионогенными эмульгаторами, сопровождается дестабилизацией электростатической и гидратационной защиты адсорбированного слоя при использовании минеральных солей и органических коагулянтов [4].

Механическая обработка латекса сополимера бутадиена со стиролом со стадии выделения эмульсионного каучука СКС-30АРК приводит к уменьшению его агрегативной устойчивости. Данный эффект обусловлен частичным разрушением гидратных слоев на поверхности латексных частиц при обработке латекса в поле сдвиговых напряжений. Нарушение агрегативной устойчивости способствует снижению удельного расхода коагулянтов [5].

Снижению агрегативной устойчивости бинарной системы способствует кислая среда (рН 3.5). Дестабилизация смешанных дисперсий акрилового, стирол-бутадиенового латексов с каолином и диоксидом титана сопровождается образованием хлопьевидного нередиспергируемого осадка в результате наступивших процессов гомо- и гетерокоагуляции.

Однако высокая устойчивость бинарных смесей достигается в щелочной среде (рН 9.5) [6].

Совмещение латекса с дисперсией нанодисперсного технического углерода в ультразвуковом поле сопровождается нарушением агрегативной устойчивости за счет перераспределения эмульгирующих агентов с поверхности латексных глобул на вновь образующуюся поверхность технического углерода. Ультразвуковое воздействие способствует частичному разрушению вторичных агрегатов и диспергированию технического углерода в латексной системе. В результате ультразвукового воздействия происходит соагломерация латексных частиц с агрегатами технического углерода. Нарушение агрегативной устойчивости латексной системы, содержащей нанодисперсный технический углерод, в ультразвуковом поле позволяет исключить использование коагулирующих агентов при выделении соагломерированных частиц эластомерной композиции [7]. Следует отметить, что диспергирование технического углерода в латексной системе при ультразвуковом воздействии достигается в результате стабилизации поверхности углерода эмульгирующими компонентами латекса.

Активация поверхности технического углерода при ультразвуковом воздействии способствует изменению его микроструктуры, возникновению пространственных дефектов и дополнительных активных центров. Научные представления об активности наполнителя, в частности нанодисперсного технического углерода, базируются на поверхностных явлениях, происходящих на разделе фаз.

Основными характеристиками технического углерода, обеспечивающего эффект усиления вулканизатов, являются [8]:

- высокая удельная внешняя поверхность (адсорбция цетилтриметиламмония бромида более  $70 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ );
- повышенная структурность — морфология дисперсных частиц (адсорбция дибутилфталата более  $100 \text{ мл}/100 \text{ г}$  технического углерода);
- энергетическая активность и неоднородность поверхности.

Энергетическая активность характеризуется высоким содержанием на поверхности технического углерода кислородсодержащих групп (карбокисильных, гидрокисильных, карбонильных, гидроперекисных, хиноновых, лактоновых и т. п.). В качестве косвенного показателя энергетической активности технического углерода может быть использован показатель рН водной дисперсии. В частности, повышенной энергетической активностью обладает технический углерод К354, полученный канальным способом,

значение показателя рН водной суспензии которого составляет 3.7–4.5 [8].

Создание эластомерной композиции с однородной структурой позволит получить вулканизаты с высокими значениями модуля упругости, показателя прочности и износостойкости. Недостаточная диспергируемость технического углерода в каучуке ограничивает адгезию каучука к поверхности наполнителя. Следствием ограничения межфазного взаимодействия поверхности технического углерода с макромолекулами каучука является возникновение трения между частицами (эффект Пейна) в агломератах, что способствует выделению тепла в резине при воздействии динамических нагрузок [9].

Максимальная степень диспергирования агломератов технического углерода в каучуке при изготовлении резиновых смесей достигается повышением структурности — морфологией дисперсных частиц технического углерода. Известно, что вторичные агрегаты в виде агломератов образуются из прочных первичных агрегатов технического углерода. Вторичные агрегаты технического углерода менее прочные, чем первичные, и способны разрушаться и восстанавливаться при переработке в смесительном оборудовании [8].

В работе [10] показано, что агломераты технического углерода неустойчивы к ультразвуковому воздействию, так как доля вторичных агрегатов при диспергировании в органическом растворителе снижается. Диспергирование технического углерода с использованием ультразвукового воздействия способствует уменьшению среднего эквивалентного диаметра агрегатов с 120 до 45 нм после 30–40-минутного ультразвукового воздействия. Дальнейшее ультразвуковое воздействие сопровождается увеличением эквивалентного диаметра агрегатов до  $80 \pm 5$  нм, что соизмеримо с размерами макроассоциатов.

Таким образом, увеличение межфазового взаимодействия каучук–наполнитель в эластомерной композиции способствует эффекту усиления вулканизатов. Межфазное взаимодействие каучука с техническим углеродом находится в прямой зависимости от размеров вторичных агрегатов и внешней удельной поверхности нанодисперсного технического углерода. Эффект усиления вулканизатов, полученных с использованием эластомерных композиций, может быть достигнут увеличением межфазной поверхности, что требует использования высокоэффективного ультразвукового воздействия при жидкофазном наполнении каучука.

Цель работы — изучение влияния ультразвукового воздействия на дестабилизацию латекса при жидкофазном наполнении техническим углеродом.

## Экспериментальная часть

В качестве объекта изучения использовали латекс бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30АРК (концентрация каучука в латексе 20.4 мас%, рН 9.8, АО «Воронежсинтезкаучук»), технический углерод марок П234 (ООО «Омсктехуглерод»), К354, П324, П514 и П803 (ООО ПКФ «Экопольза»). Морфологические характеристики и основные свойства промышленных марок технического углерода представлены в табл. 1. Эквивалентный радиус частиц технического углерода в водной дисперсии, полученной с использованием генератора марки УЗГ13-0.1/22 (ООО «Ультразвуковая техника»), определяли с помощью спектрометра динамического и статического рассеяния Photocor-Complex (ООО «Фотокор») при длине волны  $\lambda = 647$  нм.

Определение содержания мыл смоляных и жирных кислот проводили путем прямого титрования 10%-ным раствором NaOH после извлечения из модельных стоков с пониженной кислотностью хлороформом (х.ч.),\* содержание лейканола в модельном стоке определяли с помощью спектрофотометра СФ-46 (ОАО «ЛЮМО»). Полосы поглощения, характерные для лейканола, отмечаются в ультрафиолетовой области 227 и 235 нм, погрешность измерения содержания лейканола составляла не более 5.0 мас%.

Состояние агрегативной устойчивости латексной системы при введении технического углерода оценивали по коэффициенту поверхностного натяжения, который определяли по эталонной изотерме поверхностного натяжения на тензомере дю Нуи (ЗАО «Полимермаш»).

## Обсуждение результатов

Ультразвуковое воздействие на водную дисперсию технического углерода сопровождается снижением значения эквивалентного гидродинамического диаметра агломератов (рис. 1) за счет разрушения вторичных агрегатов, что способствует повышению адсорбционной поверхности. Следует отметить, что снижение рН водной дисперсии с 8.0 до 4.1 способствует увеличению степени диспергирования технического углерода П324 после 5-минутного ультразвукового воздействия, так как уменьшается эквивалентный диаметр агломератов технического углерода с 135 до 90 нм.

\* Лурье Л. Л. Аналитическая химия промышленных сточных вод: Учебник для вузов. М.: Химия, 1984. С. 353–355.

**Таблица 1**  
Основные физико-химические показатели технического углерода

Марка технического углерода	Средний диаметр частиц,* нм	pH водной суспензии,** усл. ед.	Удельная адсорбционная поверхность,** м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Адсорбция дибутилфталата,** см <sup>3</sup> /100 г технического углерода
К354	25–30	3.7–4.5	≥150	—
П234	19–25	6.0–8.0	104–114	97–105
П324	25–30	7.0–9.0	80–88	95–105
П514	39–48	6.0–8.0	—	97–105
П803	100–200	7.0–9.0	12–20	76–90

\* По данным [8].

\*\* По данным ГОСТ 7885–86. Углерод технический для производства резины.

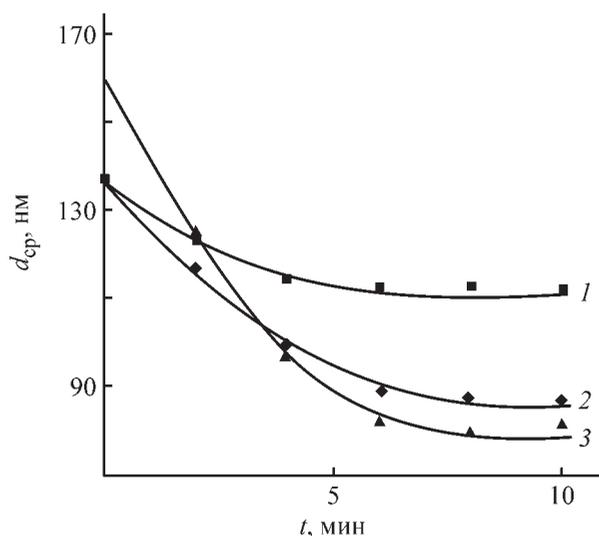


Рис. 1. Зависимость эквивалентного диаметра агломератов технического углерода в водной дисперсии от продолжительности ультразвукового воздействия.

1 — ПЗ24 при pH 8.0, 2 — ПЗ24 при pH 4.1, 3 — К354 при pH 4.1.

Существенным фактором при введении активного наполнителя в эластомерную матрицу композиции является энергетическая неоднородность поверхности технического углерода. Проявление энергетической неоднородности поверхности активного наполнителя при диспергировании в латексной системе сопровождается способностью к агломерации частиц или преждевременной коагуляцией латекса. Использование ультразвукового поля при жидкофазном наполнении позволяет устранить агломерирование частиц технического углерода при введении в латекс.

pH водной дисперсии с содержанием 100 г·дм<sup>-3</sup> технического углерода К354, для которого характерно наличие кислородсодержащих групп на поверхности, составляет 4.1 ± 0.1, а водной дисперсии с содержанием 100 г·дм<sup>-3</sup> технического углерода ПЗ24 —

7.9 ± 0.1. Наличие кислородсодержащих групп на поверхности оказывает влияние на значение pH водной дисперсии технического углерода, т. е. технический углерод К354 проявляет кислотные свойства (табл. 2).

Введение в латексную систему технического углерода К354, содержащего на своей поверхности кислородсодержащие группы, способствует хемосорбции эмульгирующих агентов из водной фазы латекса. В связи с этим нарушение агрегативной устойчивости латекса (рис. 2) находится в прямой зависимости от снижения содержания мыл смоляных и жирных кислот в водной фазе латекса, что косвенно подтверждается повышением коэффициента поверхностного натяжения водной фазы при жидкофазном наполнении (рис. 2).

Снижение значения pH водной дисперсии технического углерода ПЗ24 способствует повышению

**Таблица 2**  
Влияние содержания технического углерода в водной дисперсии на величину рН

Марка технического углерода	Значение рН при содержании технического углерода в водной дисперсии, г·дм <sup>-3</sup>			
	25.0	50.0	75.0	100.0
К354	5.3–5.7	4.9–5.2	4.7–4.4	4.1–4.3
П234	7.1–7.4	7.5–7.7	7.7–7.9	8.0–8.2
П324	6.9–7.2	7.3–7.5	7.5–7.7	7.8–8.0
П514	7.3–7.6	7.7–8.0	8.0–8.2	8.2–8.4
П803	7.5–7.9	8.3–8.7	8.4–8.8	8.9–9.3

сорбирующей способности технического углерода по отношению к эмульгирующим агентам, с использованием которых синтезирован эмульсионный бутадиен-стирольный каучук СКС-30АРК. Кислая среда способствует конверсии мыл смоляных и жирных кислот в плохо растворимые соединения в воде, что обусловлено повышением энергии сорбционного взаимодействия за счет снижения энергии гидратации эмульгирующих агентов в водной фазе латекса.

Сорбция мыл смоляных и жирных кислот и их производных техническим углеродом П324 при водородном показателе рН  $7.9 \pm 0.1$  обусловлена энергией взаимодействия этих молекул с поверхностью адсорбента. Адсорбция нанодисперсным техническим углеродом П324 происходит за счет образования водородных связей и ван-дер-ваальсового взаимодействия, при этом молекулы органических кислот и их производных адсорбируются внешней поверхностью технического углерода, представляющего собой не-

пористый сорбент. При сорбции эмульгирующих агентов из водной фазы латекса техническим углеродом П324, представляющим собой непористый сорбент с незначительным содержанием полярных групп (менее 1.0%), наблюдается физическая сорбция органических веществ.

С увеличением количества введенного технического углерода К354 в латекс СКС-30АРК повышается степень извлечения мыл смоляных и жирных кислот с поверхности латексных глобул, что способствует нарушению термодинамической устойчивости наполненной латексной системы. При введении технического углерода К354 в количестве 100 г на 1.0 дм<sup>3</sup> латекса содержание эмульгирующих агентов снижается с 500 до 7 мг·дм<sup>-3</sup>, при этом отмечается повышение коэффициента поверхностного натяжения с 41.8 до 72.1 мН·м<sup>-1</sup>, что свидетельствует о высокой степени извлечения мыл смоляных и жирных кислот и их производных из водной фазы латекса.

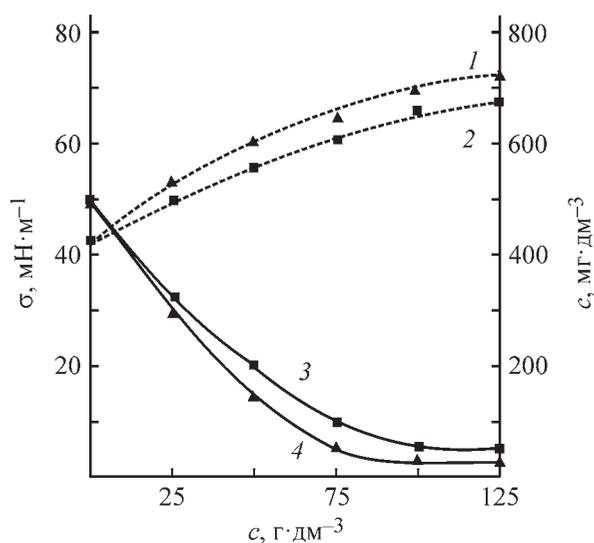


Рис. 2. Зависимость содержания мыл смоляных и жирных кислот и их производных (3, 4) и коэффициента поверхностного натяжения (1, 2) от содержания в латексной системе: 1, 4 — технического углерода К354; 2, 3 — технического углерода П324.

Степень извлечения мыл смоляных и жирных кислот и их производных из латексной системы техническим углеродом ПЗ24 составляет  $23 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ , при этом коэффициент поверхностного натяжения водной фазы латекса —  $67.7 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Следует отметить, что на сорбционную емкость технического углерода при извлечении мыл смоляных и жирных кислот и их производных из латексной системы оказывает влияние содержание лейканола, который входит в состав эмульгирующей системы латекса. Во многих существующих рецептах синтеза эмульсионных каучуков для повышения степени защиты адсорбционного слоя полимер-мономерных частиц и стабильности латекса в технологическом процессе вводится диспергатор — лейканол в количестве 3–10 мас.% по отношению к эмульгатору [2]. Лейканол хорошо растворяется в воде, но обладает низкой поверхностной активностью, поэтому самостоятельно как эмульгатор не используется, но весьма эффективен при стабилизации различных дисперсий, в том числе латексов. Лейканол в отличие от парафинатов и канифолевых мыл сохраняет стабилизирующую способность и в кислой среде, что может осложнять процесс выделения каучука.

Наличие лейканола в латексе оказывает влияние на сорбирующую способность технического углерода, так как уменьшает поверхность сорбции по

отношению к мылам смоляных и жирных кислот и их производным. Графическая зависимость (рис. 3) сорбционной емкости от содержания лейканола в модельной дисперсии имеет S-образный изгиб, характерный при образовании нескольких слоев на поверхности технического углерода, что обусловлено структурой непористого адсорбента — технического углерода.

Анализ влияния pH на полноту дестабилизации латексной системы при введении дисперсии технического углерода (табл. 3) показывает, что содержание технического углерода К354 свыше 40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука способствует нарушению агрегативной устойчивости латекса, однако полная коагуляция достигается в кислой среде, что требует подкисления латексной системы. Безреагентная коагуляция латексной системы достигается при степени наполнения техническим углеродом К354 не менее 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука в латексе. Достижение полной коагуляции наполненной латексной системы в ультразвуковом поле предпочтительно при максимальном наполнении 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Использование в качестве усиливающего наполнителя технического углерода ПЗ24, полученного печным способом, требует подкисления наполненной латексной системы для проведения коагуляции, при этом с увеличением степени наполнения латекса расход кислоты понижается.

**Таблица 3**

Условия получения эластомерной композиции на стадии выделения каучука СКС-30АРК из латекса с использованием ультразвукового воздействия

Марка технического углерода	Степень наполнения техническим углеродом, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	pH среды	Условия выделения наполненного каучука из латекса
К354	40	$5.3 \pm 0.1$	Требуется подкисление до pH 3.6. Коагуляция достигается в течение 3.0–5.0 мин
	60	$4.7 \pm 0.1$	Требуется подкисление до pH 3.9. Коагуляция достигается в течение 2.0–3.0 мин
	100	$4.3 \pm 0.1$	Не требуется подкисления. Коагуляция достигается в течение 2.0–3.0 мин
ПЗ24	40	$9.4 \pm 0.1$	Требуется подкисление до pH 3.0. Коагуляция достигается в течение 3.0–5.0 мин
	60	$9.1 \pm 0.1$	Требуется подкисление, менее pH 3.3. Коагуляция достигается в течение 2.0–3.0 мин
	100	$8.7 \pm 0.1$	Требуется подкисление до pH 3.6. Коагуляция достигается в течение 2.0–3.0 мин

**П р и м е ч а н и е.** При жидкофазном наполнении водная дисперсия технического углерода предварительно подвергается ультразвуковому воздействию в течение 3–7 мин, а затем проводят совмещение с латексом в ультразвуковом поле.

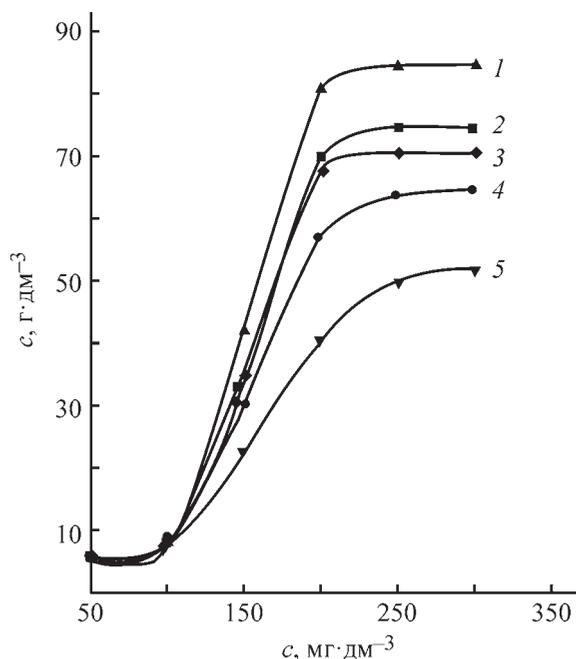


Рис. 3. Сорбционная емкость при pH 4.5 по лейканолу технического углерода: 1 — К354, 2 — П234, 3 — П324, 4 — П514, 5 — П803.

### Выводы

Жидкофазное наполнение эмульсионного каучука нанодисперсным техническим углеродом в ультразвуковом поле сопровождается нарушением агрегативной устойчивости латекса. Дестабилизация латекса происходит за счет уменьшения защитного слоя латексных частиц в результате сорбции техническим углеродом эмульгирующих компонентов из латексной системы при жидкофазном наполнении в ультразвуковом поле.

Нарушение агрегативной устойчивости системы при введении нанодисперсного технического углерода возрастает при использовании ультразвукового воздействия, которое способствует повышению структурности, увеличению сорбционной способности и энергетической активности технического углерода.

Увеличение содержания в латексной системе технического углерода К354 при жидкофазном наполнении в ультразвуковом поле приводит к проявлению кислотных свойств, что способствует глубокому сорбционному извлечению эмульгирующих агентов — солей смоляных и жирных кислот и их производных из водной фазы латекса. Полная дестабилизация латексной системы без использования коагулирующих агентов достигается при максимальном введении технического углерода К354. Использование технического углерода П324, проявляющего основные свойства при

введении в латексную систему, требует подкисления при получении эластомерной композиции.

Получение эластомерной композиции на стадии выделения каучука СКС-30АРК из латекса без использования коагулирующих агентов позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду в производстве эластомеров.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Корчагин Владимир Иванович, д.т.н., проф.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7212-1627>

Протасов Артём Викторович, к.т.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0196-7734>

Киселев Иван Сергеевич  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6318-7648>

### Список литературы

- [1] Пат. РФ 2640522 (опубл. 2018). Способ изготовления наполненного высокоактивным техуглеродом каучука.
- [2] Береснев В. Н., Крайник И. И., Баранец И. В., Азибалова Л. В. Влияние диспергатора лейканола на

- агрегативную устойчивость синтетических латексов // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 7. С. 998–1006.  
<https://doi.org/10.1134/S0044461818070101>  
[Beresnev V. N., Kraynik I. I., Baranets I. V., Agibalova L. V. The influence of leucanol on the aggregative stability of synthetic latexes // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 7. P. 1151–1158.  
<https://doi.org/10.1134/S107042721807011X>].
- [3] Крайник И. И., Береснев В. Н., Агибалова Л. В., Курова А. В. К вопросу о стабильности полимер-мономерных частиц синтетических латексов // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 10 С. 1449–1461.  
<https://doi.org/10.1134/S0044461818100092>  
[Kraynik I. I., Beresnev V. N., Agibalova L. V., Kurova A. V. Stability of polymer–monomer particles of synthetic latexes // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 10. P. 1642–1653.  
<https://doi.org/10.1134/S0044461818100092>].
- [4] Один А. П., Рачинский А. В. Усовершенствованный метод выделения эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков с использованием органических коагулянтов // Каучук и резина. 2009. № 3. С. 2–4.  
<https://www.elibrary.ru/tachnn>
- [5] Вережников В. Н., Никулин С. С., Зорина А. В., Ермолаева А. К., Кретинина Н. И. Влияние механической обработки на агрегативную устойчивость латекса и расход коагулянтов при выделении каучука // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 10. С. 1345–1350.  
<https://www.elibrary.ru/owurhu>  
[Verezhnikov V. N., Zorina A. V., Ermolaeva A. K., Kretinina N. I., Nikulin S. S. Effect of mechanical treatment on the aggregative stability of latex and on consumption of coagulants in rubber recovery // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 10. P. 1662–1666.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427216100153>].
- [6] Кошевар В. Д., Кажуро И. П. Агрегативная устойчивость водных дисперсий минеральных порошков в латексах // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2021. № 5. С. 10–18.  
<https://www.elibrary.ru/gvqxzy>
- [7] Корчагин В. И., Киселев И. С., Челноков П. А., Протасов А. В., Мальцев М. В. Жидкофазное наполнение печным техуглеродом бутадиен-стирольных каучуков в ультразвуковом поле // Каучук и резина. 2022. Т. 81. № 3. С. 128–131. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2022-81-3-128-131>
- [8] Гюльмисарян Т. Г., Капустин В. М., Левенберг И. П. Технический углерод: морфология, свойства, производство. М.: Каучук и Резина, 2017. 586 с.
- [9] Моисеевская Г. В., Раздьяконова Г. И., Петин А. А. Новый высокоструктурный технический углерод серии ОМСАРВ для снижения гистерезиса в резине. Ч. 1. Особенности строения и свойства технического углерода // Каучук и резина. 2016. № 2. С. 36–40. <https://www.elibrary.ru/vxgmkx>  
[Moiseevskaya G. V., Petin A. A., Razd'yakonova G. I., Strizhak E. A., Karavaev M. Y. A comparative investigation of conductive grades of carbon black of the omcarb series and rubber compounds based on natural rubber // Int. Polym. Sci. Technol. 2016. V. 43. N 2. P. 23–28.  
<https://doi.org/10.1177/0307174x1604300206>].
- [10] Чалый А. Е., Герасимов В. К., Горшкова О. В., Матвеева В. В. Фрактальная размерность саженатолненных полимеров и эластомеров // Каучук и резина. 2017. Т. 76. № 3. С. 138–143.  
<https://www.elibrary.ru/ZCRLQN>

Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 2

УДК 54-126:542.97:547.315.2:547-386:678

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ФОСФАТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СМЕСИ СОЛЕЙ НЕОДИМА И ГАДОЛИНИЯ

© Е. С. Новикова\*, Е. И. Левковская\*\*, Е. Е. Сендерская,  
Г. Г. Чернявский, Т. С. Белорукова

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева,  
198035, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1  
E-mail: \*e.novikova@fgupniisk.ru; \*\*e.levkovskaya@fgupniisk.ru

Поступила в Редакцию 6 октября 2022 г.  
После доработки 1 августа 2023 г.  
Принята к публикации 1 августа 2023 г.

*Исследована координационная полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем Циглера–Натта на основе смеси солей неодима и гадолиния бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты при мольных соотношениях неодим/гадолиний 25/75, 50/50, 75/25. Выявлено, что эти каталитические системы проявляют высокую активность, равную активности каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима в полимеризации изопрена при соотношениях неодим/гадолиний, указанных выше. Изучено влияние этих соотношений на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров и их микроструктуру. Определены кинетические параметры процесса полимеризации изопрена с использованием каталитических систем на основе смеси солей неодима и гадолиния. Показана возможность использования таких систем в синтезе стереорегулярного цис-1,4-полиизопрена с оптимальным уровнем молекулярных масс.*

Ключевые слова: координационная полимеризация; катализаторы Циглера–Натта; цис-1,4-полиизопрен; бис-(2-этилгексил)фосфат неодима; бис-(2-этилгексил)фосфат гадолиния

DOI: 10.31857/S0044461823020068; EDN: OUKYNU

Эффективность неодимовых катализаторов в синтезе стереорегулярного полиизопрена стимулирует проведение исследований, направленных на расширение круга редкоземельных каталитических систем для полимеризации диенов. В частности, интерес представляют катализаторы на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима в связи с перспективностью их использования в промышленном производстве стереорегулярных изопреновых каучуков. В ФГУП «НИИСК» была разработана гомогенная каталитическая система, высокоэффективная в полимеризации изопрена и отличающаяся от используемого в промышленности гетерогенного катализатора на основе спиртового сольвата хлорида неодима более простой технологией синтеза [1]. Дело в том, что полиизопрен на фосфатных системах получается с такими же параметрами, как и на хлоридной системе, причем технология синтеза катализатора легче, так как не требует

охлаждения до низких минусовых температур. При этом бис-(2-этилгексил)фосфат неодима — один из основных компонентов катализатора — синтезируется в одну стадию всего за 2 ч (в отличие от синтеза спиртового сольвата хлорида неодима, синтез которого происходит в две стадии и занимает 12 ч). Кроме того, время формирования фосфатного катализатора составляет 3 ч, а время формирования сольватного гетерогенного катализатора — 15 ч. Данная каталитическая система позволяет получать полиизопрен с содержанием цис-1,4-звеньев до 97%, а единственным нарушением однородности микроструктуры полимера являются 3,4-звенья.

Поскольку основным компонентом каталитической системы является неодимовая соль бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, синтезируемая из достаточно дорогого продукта  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , актуальным становится поиск более доступных каталитических

систем на основе других редкоземельных элементов, обладающих высокой активностью в синтезе изопренового каучука, не уступающего полиизопрену, синтезированному с использованием каталитических систем на основе неодимовых солей, и превосходящего последний по техническим характеристикам. В качестве редкоземельного компонента каталитической системы представляет интерес бис-(2-этилгексил)фосфат гадолиния, синтезируемый из  $Gd_2O_3$ , цена на который значительно ниже стоимости оксида неодима.\*

Известно, что каталитический комплекс, содержащий в качестве редкоземельного компонента бис-(2-этилгексил)фосфат гадолиния (ЭГФГ), значительно уступает по активности неодимовым катализаторам аналогичного состава и дает полиизопрен с более широким молекулярно-массовым распределением (ММР); однако полимеры, полученные в его присутствии, характеризуются высокой *цис*-стереорегулярностью и содержат до 98.5% *цис*-1,4-звеньев [2].

Цель работы — изучение возможности замены редкоземельного компонента каталитической системы на смесь солей неодима и гадолиния, а также исследование зависимости его активности и стереоселективности получаемого полиизопрена от состава смеси солей.

### Экспериментальная часть

Полимеризацию и все операции по подготовке растворителей, мономера и компонентов катализатора осуществляли в условиях, исключающих попадание в реакционную систему следов влаги и воздуха. В качестве инертного газа использовали аргон (массовое содержание основного вещества не менее 99.998%, ТУ 6-21-12-94, ООО «Сканд-Газ»). Синтез бис-(2-этилгексил)фосфата неодима (ЭФГН) осуществляли по методу, описанному в [3], а синтез ЭГФГ — методом, описанным в [4]. Смеси неодима и гадолиния бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (далее «смешанные» соли) осуществляли аналогично одностадийному методу получения солей индивидуальных редкоземельных элементов (моносолей). Этот способ заключается в прямом взаимодействии в *n*-гексане (х.ч., АО «ЭКОС-1») оксидов  $Nd_2O_3$  (массовая доля Nd не менее 99.9%, ООО «Стигма») и  $Gd_2O_3$  (массовая доля гадолиния не менее 99.9%, ООО «НПФ Невский химик») с бис-(2-этилгексил)фосфорной

кислотой (массовая доля основного вещества не менее 95%, Acros Organics) в присутствии активатора — 25 мас%-ного водного раствора  $NdCl_3 \cdot 6H_2O$  (ч., ООО «НПФ Невский химик») и 1,2-пропиленгликоля (х.ч., АО «ЭКОС-1»), обеспечивающего снижение динамической вязкости раствора. Органическую фракцию после отстаивания отделяли от образовавшейся воды простой декантацией без дополнительной осушки.

Для синтеза катализаторов смеси из моносолей неодима и гадолиния бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты готовили в стеклянных реакторах, снабженных магнитной мешалкой, пенициллиновой пробкой и закручивающейся гайкой в атмосфере аргона, путем последовательного добавления расчетного количества каждой соли и перемешивания полученной смеси в течение 1 ч перед добавлением остальных компонентов каталитической системы.

Помимо смеси бис-(2-этилгексил)фосфатов редкоземельных элементов каталитическая система содержит: алкилирующий агент (триизобутилалюминий, массовая доля основного вещества не менее 96%, Akzo Nobel); хлорирующий агент (диизобутилалюминий хлорид, массовая доля основного вещества не менее 98%, Alfa Aesar); диеновый углеводород (пиперилен, массовая доля основного вещества не менее 97%, ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод»). Катализатор готовили путем последовательного смешения при комнатной температуре его компонентов с последующей выдержкой в течение 24 ч при 20°C по методике, описанной в [5].

В качестве мономера использовали изопрен (массовая доля основного вещества не менее 97%, ПАО «Нижнекамскнефтехим»), который очищали непосредственно перед проведением полимеризации методом двойной перегонки: первый раз при атмосферном давлении, второй раз осушенный над  $Al_2O_3$  (массовая доля основного вещества не менее 97.4%, ч., АО «ЛенРеактив») изопрен перегоняли в сосуд Шленка в токе аргона в присутствии раствора триизобутилалюминия в толуоле концентрацией 1 моль·л<sup>-1</sup> из расчета 1 мл на 100 мл мономера. В качестве растворителя полимеризации изопрена использовали *n*-гексан, предварительно осушенный прокаленным  $Al_2O_3$  и перегнаный в сосуд Шленка в атмосфере аргона с раствором триизобутилалюминия в толуоле концентрацией 1 моль·л<sup>-1</sup> из расчета 1 мл на 100 мл растворителя. Полимеризацию проводили при температуре 50°C в стеклянных ампулах емкостью 100 мл при концентрациях изопрена и катализатора в реакционной среде 1.5 и 1.5·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> соответственно.

Исследование кинетики полимеризации проводили при концентрациях изопрена и катализатора в ре-

\* URL: <https://ise-metal-quotes.com/?l=en> / сайт Института редких земель и стратегических металлов АГ — ISE [Швейцария], 2022 (дата обращения: 19.08.2022).

акционной среде  $1.5$  и  $3 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup> соответственно. Полимеризацию прерывали введением нескольких миллилитров этилового спирта (массовая доля основного вещества не менее 96.2%, ООО «Кировский БиоХимЗавод»). Полимеры выделяли, обрабатывая полимеризат двукратным избытком этилового спирта, содержащего 0.6 мас% агидола-1 (массовая доля основного вещества 99.8%, ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод») на полимер. Сушили полимер при комнатной температуре. Конверсию мономера определяли гравиметрическим методом.

Кинетические параметры процесса полимеризации и концентрацию активных центров рассчитывали с помощью кинетического метода. Начальную скорость полимеризации ( $V_p$ ) в общем виде определяли как

$$V_p = -\frac{dc_M}{dt} = k_p c_a^n c_M^m, \quad (1)$$

где  $k_p$  — константа скорости полимеризации,  $c_a$  — концентрация активных центров катализатора (моль·л<sup>-1</sup>),  $n$  — порядок реакции по катализатору,  $c_M$  — концентрация мономера (моль·л<sup>-1</sup>),  $m$  — порядок реакции по мономеру.

Скорость полимеризации определяли по наклону начальных прямолинейных отрезков кинетических кривых.

Число активных центров рассчитывали следующим образом:

1. Количество образующихся в процессе полимеризации полимерных цепей  $N$  определяли по формуле

$$N = \frac{c_M \cdot y \cdot 68}{c_K M_n \cdot 100}, \quad (2)$$

где  $c_M$  — концентрация мономера (моль·л<sup>-1</sup>),  $y$  — конверсия мономера (%), 68 — молярная масса изопрена (г·моль<sup>-1</sup>),  $c_K$  — концентрация редкоземельных элементов в каталитической системе (моль·л<sup>-1</sup>),  $M_n$  — среднечисленная молекулярная масса.

2. Строили графическую зависимость величины числа полимерных цепей  $N$  от конверсии мономера, которая в исследуемом процессе носит прямолинейный характер. Экстраполяция графической зависимости к нулевой конверсии изопрена позволяет определить число активных центров каталитической системы.

Молекулярные характеристики полиизопрена определяли методом гельпроникающей хроматографии на гель-хроматографе компании Waters системы Breeze, насос Waters 1525, инжектор Waters 717, рефрактометр Waters 2414. Использовали набор стирогелевых колонок: 2HR, 4HR, 5HT (компания

Waters), делящих молекулы в диапазоне молекулярных масс соответственно 500–20 000, 5000–500 000, 50 000–4·10<sup>6</sup>. В качестве элюента применяли толуол (ч.д.а., АО «ЭКОС-1»), элюирование проводили при температуре 35°C.

Содержание структурных звеньев в синтетическом полиизопрене рассчитывали по спектрам ЯМР на ядрах <sup>13</sup>C, полученным на спектрометре ЯМР Spectrospin AM-500 компании Bruker при частотах 500.14 МГц для ядра <sup>13</sup>C, внутренний стандарт — CDCl<sub>3</sub> [массовая доля основного вещества 99.9%, АО «РНЦ Прикладная химия (ГИПХ)»] (рис. 1).

### Обсуждение результатов

Скорость протекания реакции при синтезе «смешанных» солей значительно выше, чем при получении моносоей редкоземельных элементов. Через 5 мин после загрузки Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реактор реакционная смесь становится прозрачной, что свидетельствует о завершении процесса образования «смешанной» соли неодима и гадолиния бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, в то время как на синтез моносоей требуется не менее 30 мин.

На основе полученных индивидуальных солей неодима и гадолиния, а также «смешанных» солей этих металлов были синтезированы катализаторы, использованные в полимеризации изопрена. Все исследованные каталитические системы являются гомогенными. Каталитическая система на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима в 2 раза активнее катализатора на основе бис-(2-этилгексил)фосфата гадолиния, а каталитические системы на основе «смешанных» солей проявляют активность, равную активности неодимовой системы, независимо от содержания гадолиния в «смешанной» соли (табл. 1). Синтезированные полимеры характеризуются близкими величинами молекулярных масс. Значения коэффициента полидисперсности  $\mu_{сис-1,4}$ -полиизопрена изменяются прямо пропорционально содержанию гадолиния в соли. Микроструктура образцов, синтезированных с использованием «смешанных» солей редкоземельных элементов, близка к полиизопрену, полученному на неодимовой каталитической системе, но с увеличением концентрации гадолиния в каталитической системе наблюдается тенденция к снижению содержания 3,4-звеньев (табл. 1).

Была исследована кинетика полимеризации изопрена с использованием катализаторов на основе «смешанных» солей неодима и гадолиния (рис. 2, а). Кинетические параметры каталитической системы на основе «смешанных» солей сопоставимы со значени-

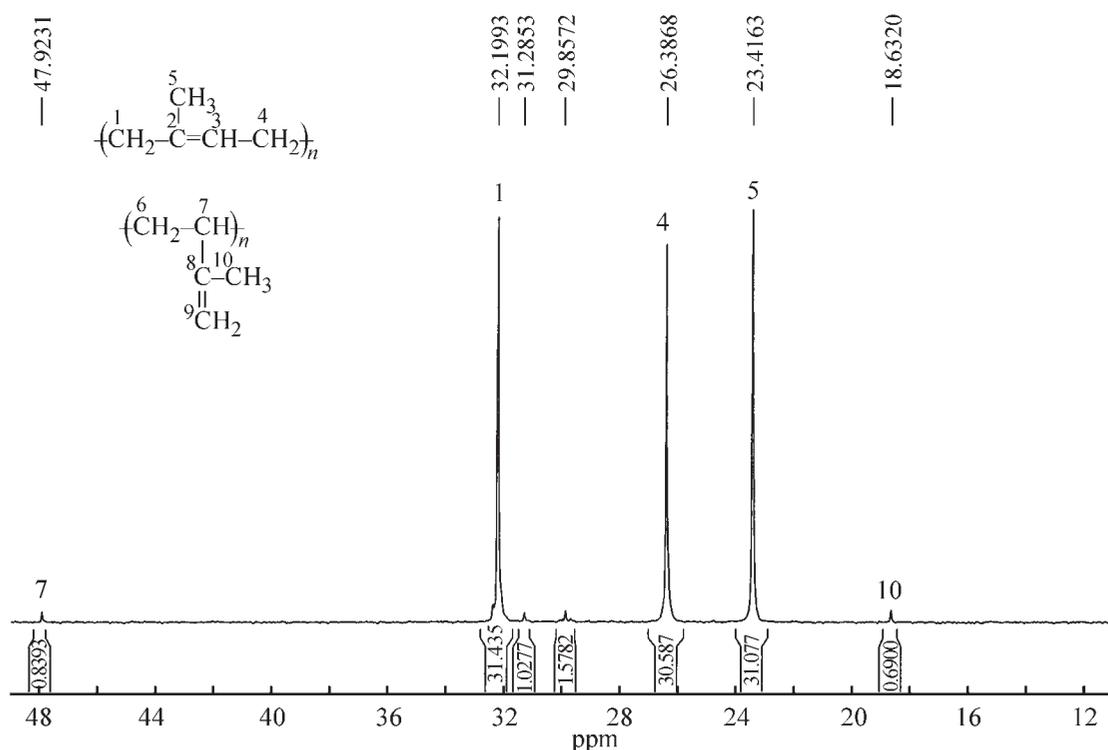


Рис. 1.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр (алифатическая часть) *цис*-1,4-полиизопрена, синтезированного с использованием каталитической системы следующего состава: 1 моль «смешанной» соли неодима и гадолиния *бис*-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты (мольная доля гадолиния в соли 75%), 20 моль пиперилена, 9 моль триизобутилалюминия и 2.7 моль диизобутилалюминий хлорида.

ями, полученными при использовании неодимовой каталитической системы, и значительно выше показателей гадолиниевой системы (рис. 2, а, б; табл. 2).

Следующая серия опытов была проведена с использованием индивидуальных готовых алкилфосфатов гадолиния и неодима, из которых были приготовлены смеси солей с таким же соотношением редкоземельных элементов, как и в предыдущих испытаниях. На основе этих смесей были синтезированы катализаторы, использованные в полимеризации

изопрена. В этом случае наблюдаются те же самые закономерности: катализаторы на основе смесей алкилфосфатов редкоземельных элементов проявляют активность, равную активности неодимового катализатора; синтезируемые полимеры по микроструктуре и молекулярным характеристикам приближаются к «неодимовому» полиизопрену (табл. 3). Следует отметить, что исследованные образцы «редкоземельного» полиизопрена не содержат гель-фракции независимо от природы металла в составе катализатора.

Таблица 1

Зависимость свойств полиизопрена от содержания гадолиния в составе катализатора

Показатель	Содержание Gd, мол%				
	100	75	50	25	0
Конверсия изопрена за 30 мин, %	38.8	79.3	80.4	79.8	78.7
$M_n \cdot 10^{-3}$	318	348	350	387	357
$M_w/M_n$	4.8	3.5	3.5	3.3	3.3
Содержание <i>цис</i> -1,4-звеньев, %	98.1	97.8	96.9	96.8	96.5
Содержание 3,4-звеньев, %	1.9	2.2	3.1	3.2	3.5

Примечание.  $M_n$  — среднечисленная молекулярная масса,  $M_w$  — среднемассовая молекулярная масса,  $M_w/M_n$  — коэффициент полидисперсности.

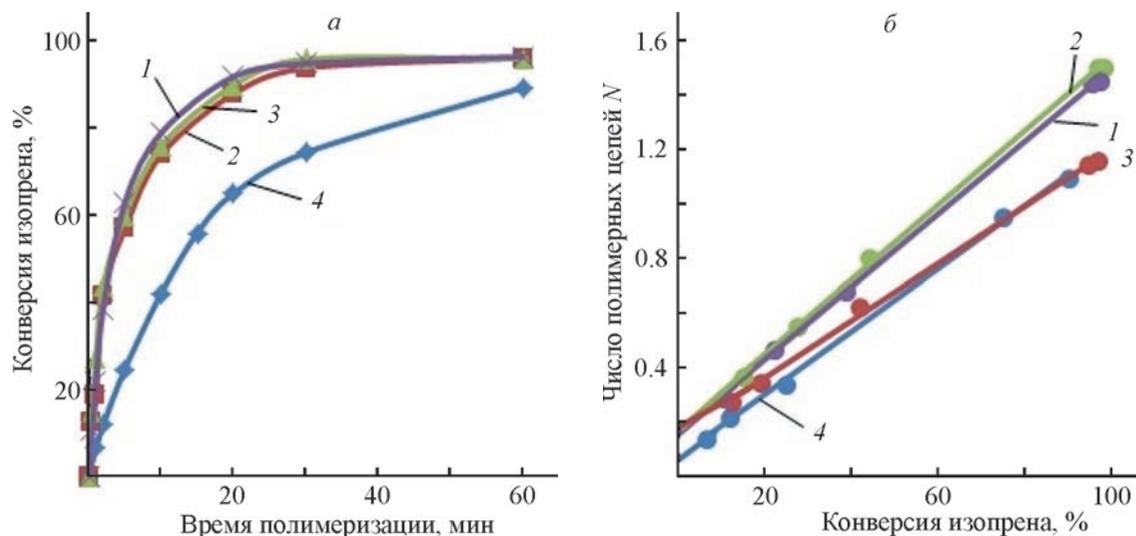


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации изопрена (а) и зависимость числа полимерных цепей от конверсии изопрена (б) при содержании гадолиния в «смешанной» соли (мол%): 1 — 0, 2 — 25, 3 — 75, 4 — 100.

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации изопрена в зависимости от содержания гадолиния в катализаторе

Кинетический параметр	Содержание Gd, мол%			
	100	75	25	0
Скорость полимеризации $V_p \cdot 10^2$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\cdot$ мин $^{-1}$	9.4	31.6	33.5	32.3
Число активных центров $n_a$ , %	6	16	18	16

Следовательно, смесь солей гадолиния и неодима может быть получена как предварительно из оксидов этих металлов на стадии синтеза солей, так и непосредственно смешением индивидуальных алкилфосфатов гадолиния и неодима при синтезе катализатора [5].

Известно, что бис-(2-этилгексил)фосфорная кислота, используемая для синтеза солей неодима и га-

долиния, в углеводородных растворах существует преимущественно в виде димера (см. схему, а), а также может образовывать ассоциаты более высокого порядка [6–8]. Бис-(2-этилгексил)фосфат неодима также характеризуется ассоциированными мостичными структурами, которые образованы с участием донора электронов — кислорода кислотных остатков (см. схему, б) [6]. Можно предположить, что повы-

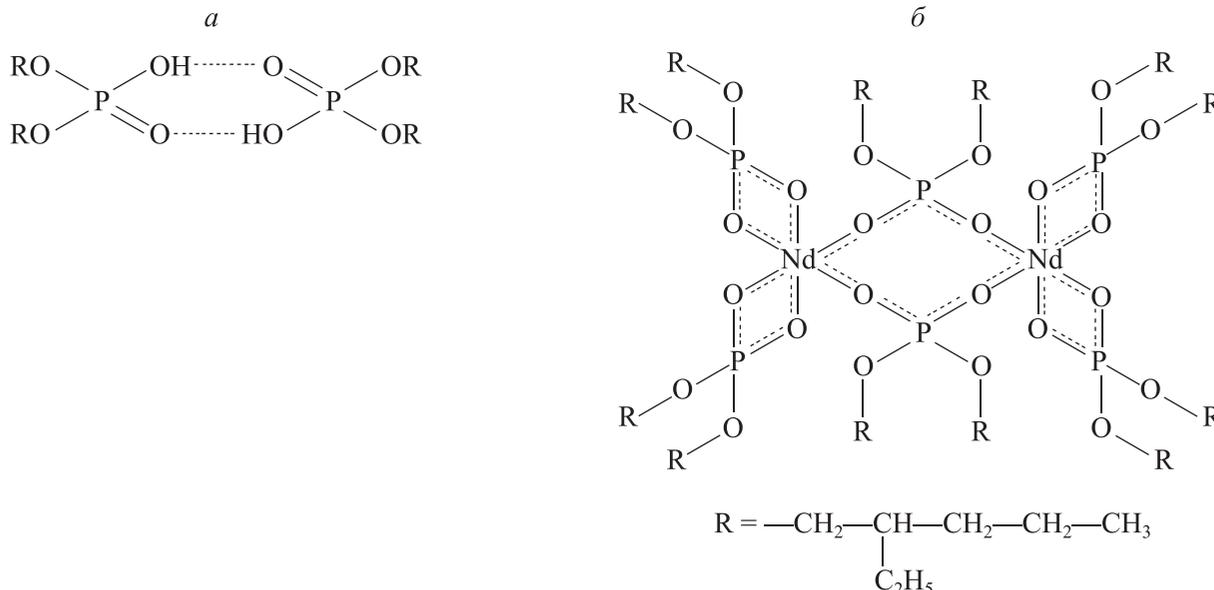
Таблица 3

Молекулярные характеристики и микроструктура полимеров, полученных с помощью каталитических систем на основе «смешанных» солей

Содержание РЗЭ в смеси NdA <sub>3</sub> + GdA <sub>3</sub> , мол%		Конверсия изопрена за 30 мин, %	Содержание цис-1,4-звеньев, %	Содержание 3,4-звеньев, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$
Nd	Gd					
0	100	42.0	98.2	1.8	303	4.6
25	75	83.7	97.5	2.5	373	3.3
50	50	91.2	97.0	3.0	368	3.3
75	25	92.7	96.9	3.1	374	3.2
100	0	84.2	96.7	3.3	396	3.0

Примечание. А — кислотный остаток бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты,  $M_n$  — среднечисленная молекулярная масса,  $M_w$  — среднемассовая молекулярная масса,  $M_w/M_n$  — коэффициент полидисперсности.

Димер *бис*-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (*а*), бинарный комплекс *бис*-(2-этилгексил)фосфата неодима с мостичным кислородом (*б*)



шенная активность смесевых каталитических систем по сравнению с активностью гадолиниевой системы и приближение молекулярных характеристик и микроструктуры синтезированных образцов полиизопрена к «неодимовому» полиизопрену объясняется образованием смешанных ассоциатов соединений неодима и гадолиния, участвующих в образовании активных центров каталитических систем на основе «смешанных» солей.

### Выводы

Таким образом, катализаторы, содержащие «смешанные» *бис*-(2-этилгексил)фосфаты неодима и гадолиния, по активности сопоставимы в полимеризации изопрена с неодимовым катализатором, а полимеры, синтезируемые с применением таких катализаторов, по молекулярно-массовым характеристикам и микроструктуре приближаются к «неодимовому» полиизопрену. Такое поведение смесевых катализаторов в полимеризации изопрена, по-видимому, обусловлено возможностью образования смешанных ассоциатов соединений неодима и гадолиния.

### Благодарности

Авторы благодарят старшего научного сотрудника института Л. В. Агибалову и старшего научного сотрудника Е. Ю. Маретину за помощь в изучении молекулярно-массовых характеристик полиизопрена, а также Л. В. Осетрову за исследование микро-

структуры полимерных образцов методом ЯМР-спектроскопии.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

Е. С. Новикова и Е. И. Левковская синтезировали каталитические системы, провели полимеризацию изопрена, осуществили обработку экспериментальных данных и их интерпретацию; Е. Е. Сендерская анализировала данные по микроструктуре и молекулярным характеристикам полученных полиизопренов; Г. Г. Чернявский участвовал в постановке задачи и интерпретации результатов по полимеризации изопрена; Т. С. Белорукова осуществляла синтез *бис*-(2-этилгексил)фосфатов неодима и гадолиния, проводила анализ исходных компонентов каталитических систем, участвовала в обобщении полученных результатов.

### Информация об авторах

Новикова Екатерина Сергеевна, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1211-5679>  
Левковская Екатерина Игоревна, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7249-5362>

Сендерская Евгения Евгеньевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3348-4411>

Чернявский Григорий Геннадьевич

AuthorID: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?authorid=758785](https://elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=758785)

Белорукова Татьяна Сергеевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6564-2918>

### Список литературы

- [1] Бубнова С. В., Бодрова В. С., Дьячкова Е. С., Дроздов Б. Т., Васильев В. А. Полимеризация изопрена с катализаторами на основе 2-этилгексилфосфата неодима // *Каучук и резина*. 2014. № 1. С. 8–11 [Bubnova S. V., Bodrova V. S., D'yachkova E. S., Drozdov B. T., Vasil'ev V. A. The polymerisation of isoprene with catalysts based on neodymium 2-ethylhexyl phosphate // *Int. Polym. Sci. Technol.* 2014. V. 41. N 9. P. 9–12. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404100903>].
- [2] Левковская Е. И., Бубнова С. В., Бодрова В. С., Дроздов Б. Т., Васильев В. А. Полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем на основе соединений гадолиния // *Каучук и резина*. 2014. № 1. С. 12 [Levkovskaya E. I., Bubnova S. V., Bodrova V. S., Drozdov B. T., Vasil'ev V. A. // *Int. Polym. Sci. Technol.* 2014. V. 41. N 9. P. 13–17. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404100904>].
- [3] Пат. РФ 2352585 (опубл. 2009). Способ получения диалкилфосфатов редкоземельных элементов — компонентов катализатора (со)полимеризации сопряженных диенов.
- [4] Пат. РФ 2540083 (опубл. 2015). Способ получения раствора диалкилфосфата гадолиния — компонента катализатора (со)полимеризации сопряженных диенов.
- [5] Пат. РФ 2660414 (опубл. 2018). Способ получения катализатора полимеризации изопрена.
- [6] Jenson M. P., Chiarizia R., Urban V. Investigation of the aggregation of the neodymium complexes of dialkylphosphoric, -oxothiophosphinic and -dithiophosphinic acids in toluene // *Solvent Extraction Ion Exchange*. 2001. V. 19. N 5. P. 865–884.
- [7] Каранкевич Е. Г., Куваева З. И., Микулич А. В. Экстракция L-пролина ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой // *Весці НАН Беларусі*. 2009. № 4. С. 45–49.
- [8] Sanchez J. M., Hidalgo M., Salvado V., Valiente Et. M. Extraction of neodymium(III) at trace level with di(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid in hexane // *Solvent Extraction Ion Exchange*. 1999. V. 17. N 3. P. 455–474.

**ВЛИЯНИЕ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА  
НИТРИЛО-трис-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С МЕДЬЮ  
НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

© И. А. Жилин<sup>1,2</sup>, Ф. Ф. Чаусов<sup>2,\*</sup>, Н. В. Ломова<sup>2</sup>, И. С. Казанцева<sup>2</sup>,  
Н. Ю. Исупов<sup>2</sup>, И. К. Аверкиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АО «Ижевский электромеханический завод «КУПОЛ»,  
426033, г. Ижевск, ул. Песочная, д. 3

<sup>2</sup> Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,  
426068, г. Ижевск, ул. Татьяны Барамзиной, д. 34

\* E-mail: [chaus@udman.ru](mailto:chaus@udman.ru)

Поступила в Редакцию 23 июня 2023 г.

После доработки 22 августа 2023 г.

Принята к публикации 24 августа 2023 г.

*Влияние комплексного соединения  $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$  с хелатной структурой на коррозионно-электрохимическое поведение стали 20 в среде боратного буферного раствора при pH 7.4 и естественной аэрации изучено потенциодинамическим методом и методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии поверхности с микроанализом. Установлено, что в интервале концентраций 0.2–1.0 ммоль·дм<sup>-3</sup> исследуемый комплекс тормозит анодное растворение металла, а при больших концентрациях — стимулирует его. По влиянию на коррозионно-электрохимическое поведение стали комплекс  $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$  существенно отличается от ранее изученных комплексов  $Na_4[ZnN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$  и  $Na_4[Cd(H_2O)N(CH_2PO_3)_3] \cdot 7H_2O$ . В интервале потенциалов –0.66÷–0.05 В относительно Ag, AgCl|KCl-электрода (х.с.э.) на поверхности образуется слой металлической меди в виде наноразмерных кристаллов, экранирующих поверхность стали. В интервале потенциалов 0.05–0.13 В (х.с.э.) металлическая медь окисляется, а при дальнейшем повышении потенциала формируется слой смешанных оксидов железа и меди.*

Ключевые слова: нитрило-трис-метиленфосфоновая кислота; комплекс меди(II); ингибиторы коррозии; сталь; коррозионно-электрохимическое поведение; нейтральные среды

DOI: 10.31857/S004446182302007X; EDN: OULZRW

Известно [1, 2], что комплексы нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты  $N(CH_2PO_3)_3H_6$  с Zn и Cd, имеющие хелатную структуру, являются более эффективными ингибиторами коррозии стали и некоторых других конструкционных материалов в нейтральных водных средах, чем комплексы с линейной структурой [3, 4]; соответствующие хелатные ком-

плексы получили распространение в промышленности. Комплексы нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с Cu, в том числе комплексное соединение  $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$  с хелатной структурой, известны как соединения, оказывающие антибактериальное действие по отношению к сульфатвосстанавливающим бактериям [5]. Установлено, что тер-

мическая стойкость гетерометаллических комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с Cu и Zn выше, чем индивидуальных монометаллических комплексов [6]. Можно предположить, что эти гетерометаллические комплексы будут обладать выгодным сочетанием противокоррозионных и антибактериальных свойств, что актуально для создания препаратов комбинированного действия, сочетающих свойства ингибиторов коррозии и агентов против биообрастания. Такие препараты востребованы в нефтегазовой отрасли для обработки подтоварной воды и воды систем поддержания пластового давления, металлургической и химической промышленности для обработки воды циркуляционных систем охлаждения с градирнями и брызгальными бассейнами и в других промышленных системах. Все эти системы характеризуются более или менее активной аэрацией водной среды и протеканием интенсивной коррозии углеродистой стали с кислородной деполяризацией [7].

Для разработки новых ингибиторов коррозии на основе гетерометаллических комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с Cu и Zn необходимо исследовать противокоррозионную эффективность и факторы противокоррозионного действия как гетерометаллических, так и монометаллических комплексов. В том случае, если противокоррозионное действие комплексных ионов  $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$  (рис. 1) и  $[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$  обусловлено протеканием различных процессов, не конкурирующих друг с другом, при их совместном использовании может иметь место синергический эффект — достигаемая противокоррозионная эффективность может превы-

шать суммарную эффективность отдельных компонентов.

Показано [4, 8], что механизм ингибирования коррозии стали соединениями  $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \times 13\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  заключается в их взаимодействии с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , выделяющимися при анодном растворении железа, с образованием гетерометаллических полиядерных комплексов  $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$  и  $[\text{Cd}_{1/8}\text{Fe}_{7/8}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ . Атомы железа, входящие в структуру гетерометаллических полиядерных комплексов с Zn и Cd, переходят в низкоспиновое состояние с резким возрастанием степени ковалентности и силовой константы координационной связи Fe—O [9, 10]. Это приводит к резкому снижению растворимости комплексов  $[\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$  и  $[\text{Cd}_{1/8}\text{Fe}_{7/8}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$  по сравнению с монометаллическим комплексом  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$  и формированию на поверхности стали плотного защитного слоя.

Имеются оценочные данные [11] о высокой противокоррозионной активности комплекса нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с Cu, сопоставимой с эффективностью комплексов Zn и Cd; однако других данных о влиянии таких соединений на коррозионно-электрохимическое поведение стали найти не удалось, а авторами цитированных работ не были установлены состав и структура образующихся комплексов меди и тем более не сделаны попытки выяснить факторы и процессы, определяющие противокоррозионную активность рассматриваемых систем.

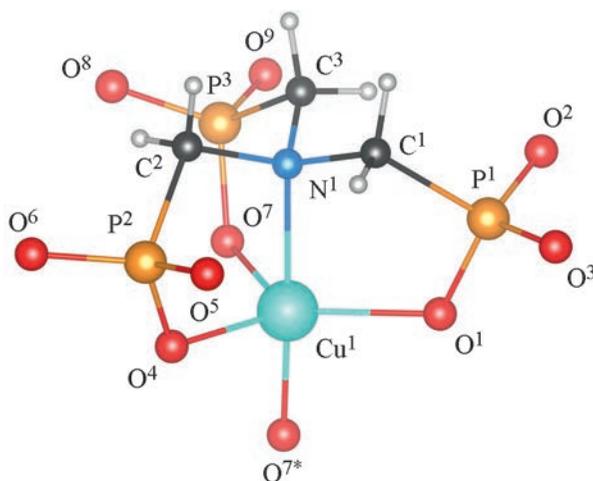


Рис. 1. Структура комплексного аниона  $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$  в структуре комплекса  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ .

\* Атом соседней структурной единицы, занимающей симметрично-эквивалентную позицию  $-x, -y, -z$ .

С одной стороны, можно ожидать, что при введении в коррозионную среду достаточно стойких комплексных соединений меди осаждение металлической меди на поверхности стали будет ограничено вследствие малой диссоциации комплексов меди. С другой — можно предположить, что этот, хотя бы и малоинтенсивный, обменный процесс будет приводить к выделению в коррозионную среду ионов железа(II), которые, как показано ранее [12], образуют стойкий комплекс с нитрило-трис-метилефосфоновой кислотой, способный создать на поверхности металла защитную пленку. Таким образом, можно ожидать, что коррозионно-электрохимическое поведение стали в присутствии исследуемого медного комплекса будет определяться двумя факторами, противоположно влияющими на интенсивность электродных процессов. В этом случае зависимость скорости анодного растворения металла от содержания исследуемого комплекса в коррозионной среде может иметь экстремум.

Цель работы — исследование влияния  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  на коррозионно-электрохимическое поведение стали 20.

### Экспериментальная часть

Образцы стали 20 (ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат», плавка № 316266), элементный состав которой приведен в табл. 1, размерами  $15 \times 17 \times 1.5$  мм были отшлифованы до шероховатости  $R_a = 0.6\text{--}1$  мкм, промыты этанолом («Экстра», ООО «Спиртзавод «Балезинский»), подвергнуты травлению в 15% HCl (х.ч., АО «Вектон») для удаления деформированного при шлифовании слоя, затем промыты дистиллированной водой (использовали дистиллятор ДЭ-25М).

$\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  синтезировали и выделяли по ранее описанной методике [6], используя нитрило-трис-метилефосфоновую кислоту, предварительно дважды перекристаллизованную (ч., Wuhan Mulei New Material Co., Ltd, содержание  $\text{PO}_4^{3-}$  не более 0.3%);  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (ч.д.а., АО «Вектон»), NaOH (х.ч., АО «Башкирская содовая компания»), диметилсульфоксид (х.ч., АО «Купавнареактив») использовали без дополнительной очистки. Элементный анализ

полученного соединения проводили, используя двунариевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты («Трилон Б») (х.ч., АО «РЕАХИМ»), индикатор 4-(2-пиридилазо)резорцинол («ПАР») (ч.д.а., ООО «НПФ «Татхимпродукт»); результаты элементного анализа (мас%): найдено P 13.50, Cu 9.65; вычислено для  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  P 13.61, Cu 9.31. Результаты определения структуры полученного комплекса методом рентгеноструктурного анализа депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC).\*

Выбор модельной среды для коррозионных испытаний ограничен необходимостью компромисса между рядом противоречивых требований. С одной стороны — требуемым диапазоном pH, достаточной буферной емкостью для поддержания постоянного значения pH в ходе коррозионных экспериментов, с другой — желаемым минимальным влиянием буферного раствора на электродные процессы и обеспечением возможности разумной интерпретации спектроскопических данных для анализа поверхностных слоев с учетом имеющихся опубликованных данных для сравнения. Фосфатный буферный раствор не был выбран из-за сильной адсорбции ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  на поверхности железа и их влияния на кинетику коррозионных процессов [13], что затрудняет достоверную интерпретацию измеренных спектров.

Анализ литературы (например, [14, 15]) показал, что в качестве модельной коррозионной среды чаще всего используют боратные буферные растворы. Несмотря на возможную адсорбцию ионов  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  на поверхности железа [16], выбор боратного буферного раствора в качестве среды для коррозионных испытаний позволяет достичь компромисса между всеми указанными факторами и сделать возможным наиболее адекватную интерпретацию полученных данных. Соответственно электрохимические коррозионные испытания проводили в среде боратного буферного раствора с pH 7.4, приготовленного по методике [17] с использованием  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (х.ч., АО «Вектон») и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (х.ч., АО «Вектон»). Использовали автоматизированный потенциостат с трехэлектродной электро-

\* CCDC 1908017 ( $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ), <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>

Таблица 1

Элементный состав использованных образцов стали

Элемент	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
Массовая доля, %	0.17	0.22	0.45	0.010	0.018	0.04	0.03	0.06	99.0

химической ячейкой. В качестве электрода сравнения использовали Ag,AgCl|KCl-электрод ЭСр-10101, в качестве вспомогательного — платиновый электрод ЭПВ-1. Все измеренные потенциалы в настоящей работе приведены относительно Ag,AgCl|KCl-электрода (х.с.э.). Перед началом измерений образец выдерживали в рабочей среде при потенциале  $-0.8$  В (х.с.э.) в течение 10 мин для разрушения оксидно-гидроксидного слоя на поверхности металла. Поляризационные кривые регистрировали в интервале потенциалов  $-1.0 \div +1.5$  В (х.с.э.) при скорости развертки потенциала  $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  в условиях естественной аэрации реакционной среды.

Для проведения исследований поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии развертку потенциала в процессе регистрации поляризационной кривой останавливали и образец выдерживали при заданном потенциале в течение 10 мин. Затем образец извлекали из электрохимической ячейки и помещали в среду бутилацетата (х.ч., АО «Невиномысский Азот»), исключая контакт с атмосферным воздухом.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на автоматизированном рентгеновском электронном спектрометре ЭМС-3 (ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН») с использованием  $AlK_{\alpha}$ -излучения ( $h\nu = 1486.6$  эВ) при остаточном давлении в рабочей камере спектрометра не более  $10^{-5}$  Па. Шкалу энергии связи калибровали по максимуму интенсивности спектра  $C1s$ , принимая  $E_B(C1s) = 285$  эВ. Регистрировали спектры остовных уровней  $Cu2p$ ,  $CuL_3M_{45}M_{45}$ ,  $Fe2p$ ,  $P2p$ ,  $O1s$  и  $N1s$ . Статистическую обработку полученных экспериментальных данных, включая определение погрешности измерений, вычитание фона неупруго рассеянных электронов по Ширли и определение интегральной интенсивности отдельных составляющих спектра, проводили с использованием программы Fityk 0.9.8.

Микрофотографии поверхности образцов получали при помощи сканирующего электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Quattro S с электронной пушкой с полевой эмиссией. Микроанализ поверхности образца проводили при помощи системы энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX Octane Elect Plus EDS System.

### Обсуждение результатов

В интервале значений концентрации  $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$  в реакционной сре-

де  $c_{inh}$   $0.1-1$  ммоль  $\cdot$  дм $^{-3}$  введение соединения  $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$  в реакционную среду снижает критическую плотность тока  $i_C$ , отвечающую началу пассивации поверхности в области потенциала начала пассивации  $E = -0.5 \div -0.4$  В (х.с.э.) (рис. 2). Также при  $c_{inh} = 0.1-0.2$  ммоль  $\cdot$  дм $^{-3}$  снижается плотность тока анодного растворения металла в пассивной области. Начиная с величины  $c_{inh} = 2$  ммоль  $\cdot$  дм $^{-3}$  плотность тока анодного растворения железа как в области начала пассивации, так и в области пассивного состояния возрастает, что свидетельствует о нарушении пассивности поверхности стали и интенсивном протекании на ней электрохимических процессов. Катодные ветви поляризационных кривых, лежащие в области потенциалов  $-1.0 \div -0.8$  В (х.с.э.), на рис. 2 не приведены, поскольку в этой области потенциалов при введении комплекса  $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$  в коррозионную среду не наблюдается заметных изменений по данным вольтамперометрии.

При малых значениях  $c_{inh}$  (до 1 ммоль  $\cdot$  дм $^{-3}$ ) исследуемый комплекс смещает равновесный потенциал коррозии стали в сторону повышения, т. е. тормозит анодный процесс (табл. 2). При больших значениях  $c_{inh}$  потенциал коррозии понижается, что свидетельствует о стимулировании анодного растворения металла (об этом можно судить также по крутизне участка активного растворения металла  $[-0.7 \div -0.5$  В (х.с.э.)] и по высоте пика анодного растворения железа около  $-0.5$  В (х.с.э.) (рис. 2).

В интервале  $c_{inh} = 0.1-1$  ммоль  $\cdot$  дм $^{-3}$   $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$  тормозит анодное растворение металла, снижая критическую плотность

Таблица 2

Потенциал коррозии образцов стали 20 в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре 25°C с добавками  $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$

Концентрация $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$ в коррозионной среде $c_{inh}$ , ммоль $\cdot$ дм $^{-3}$	Потенциал коррозии стали 20, В (х.с.э.)
0.0	-0.68
0.1	-0.67
0.2	-0.65
0.4	-0.65
1.0	-0.65
2.0	-0.67
4.0	-0.70
10.0	-0.72

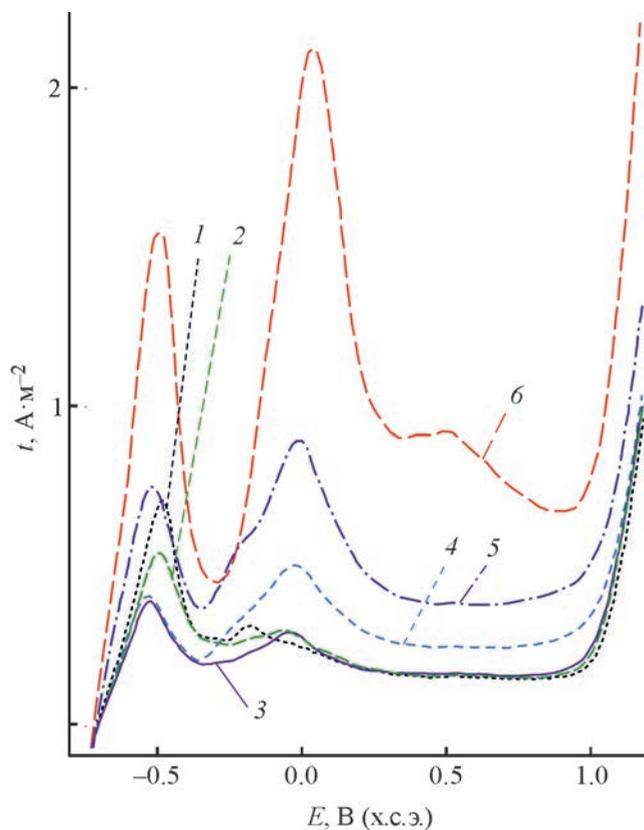


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов стали 20 в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре 25°C в фоновом растворе (1) и в присутствии  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ .

Кривые 2–6 соответствуют значениям  $c_{\text{inh}}$  0.1 (2), 0.2 (3), 1.0 (4), 2.0 (5) и 10.0 ммоль·дм<sup>-3</sup> (6).

анодного тока. При бóльших значениях  $c_{\text{inh}}$  исследуемый комплекс стимулирует анодное растворение металла (рис. 3).

В области потенциала начала пассивации [около -0.47 В (х.с.э.)] на поверхности образца происходит формирование слоя оксидов железа и, вместе с тем,

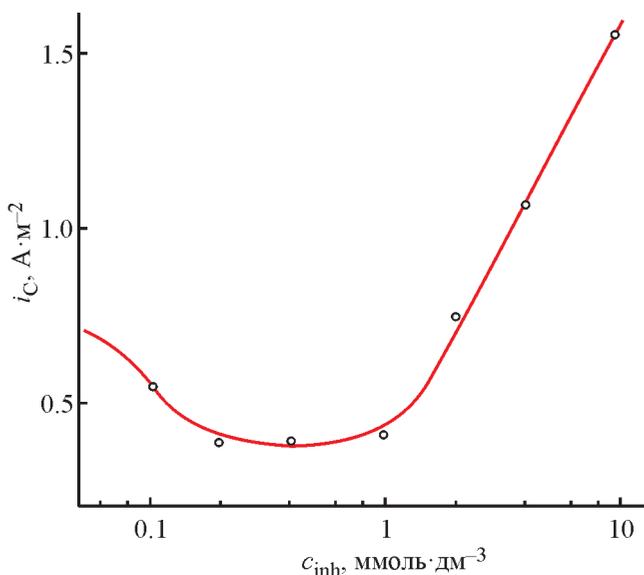


Рис. 3. Зависимость критической плотности анодного тока  $i_c$ , отвечающей началу пассивации поверхности стали 20, от концентрации  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  в реакционной среде  $c_{\text{inh}}$ .

восстановление металлической меди в виде частиц размером 30–90 нм (рис. 4, *а, б*). При потенциале полной пассивации [около  $-0.27$  В (х.с.э.)] наблюдается увеличение слоя оксидов железа, застилающих поверхность, и одновременно уменьшение размера (до 18–80 нм) частиц металлической меди (рис. 4, *в, з*). Эта тенденция наблюдается и при дальнейшем по-

вышении потенциала образца до  $+0.05$  В (х.с.э.) (рис. 4, *д, е*). При дальнейшем повышении потенциала образца на сравнительно небольшую величину [до  $+0.13$  В (х.с.э.)] морфология его поверхности претерпевает радикальные изменения: появляются очаги глубокого растравливания (рис. 4, *ж*), а ограниченные металлические частицы исчезают; остаются

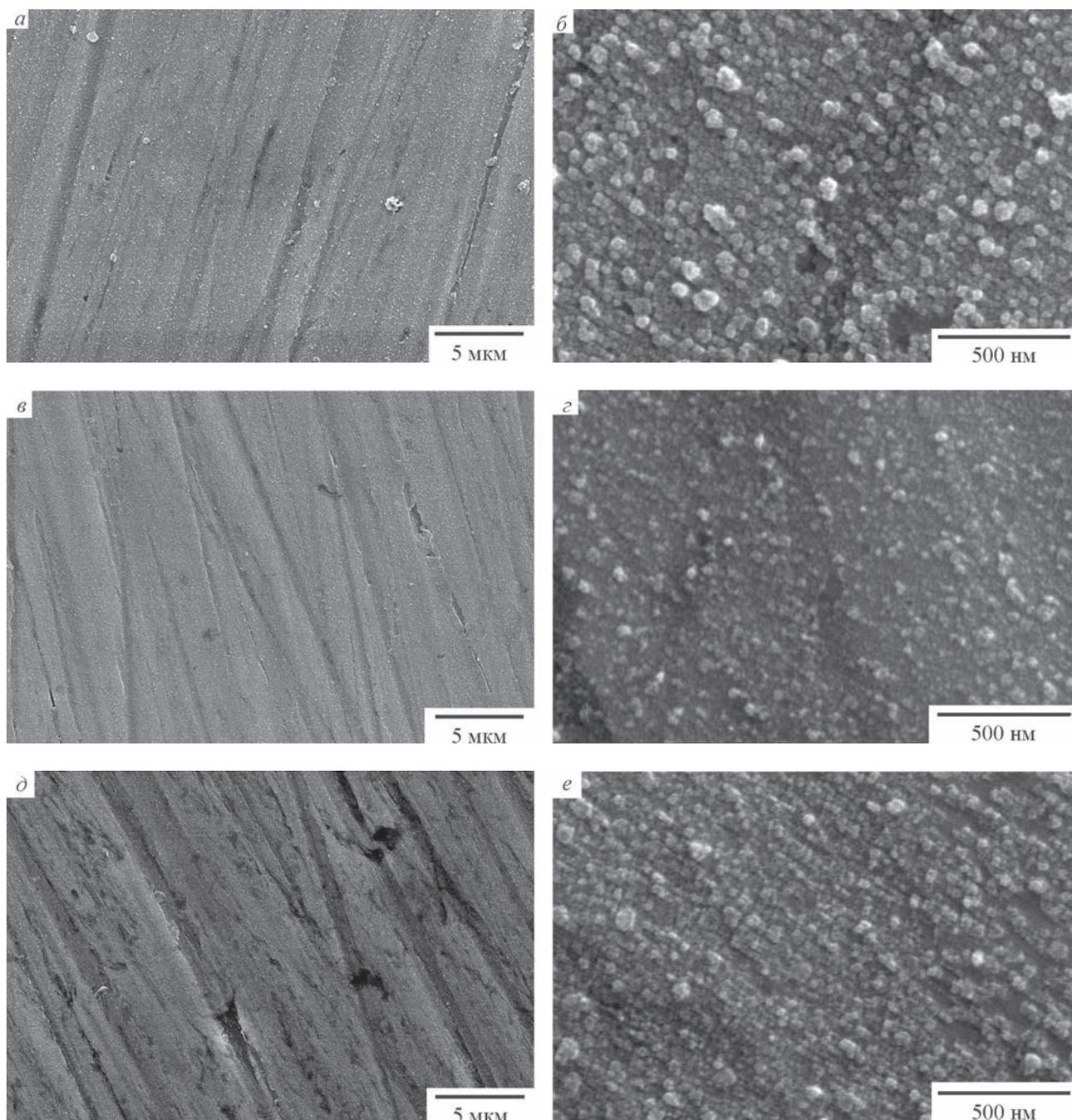


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов стали 20, поляризованных в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре  $25^{\circ}\text{C}$  в присутствии  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ .

Потенциал образца  $E = -0.47$  В (*а, б*);  $-0.27$  В (*в, з*);  $+0.05$  В (*д, е*);  $+0.13$  В (*ж, з*);  $+0.82$  В (*и, к*);  $+1.20$  В (х.с.э.) (*л, м*).

Увеличение  $2400\times$  (*а, в, д, ж, и, л*) и  $40\,000\times$  (*б, з, е, з, к, м*).

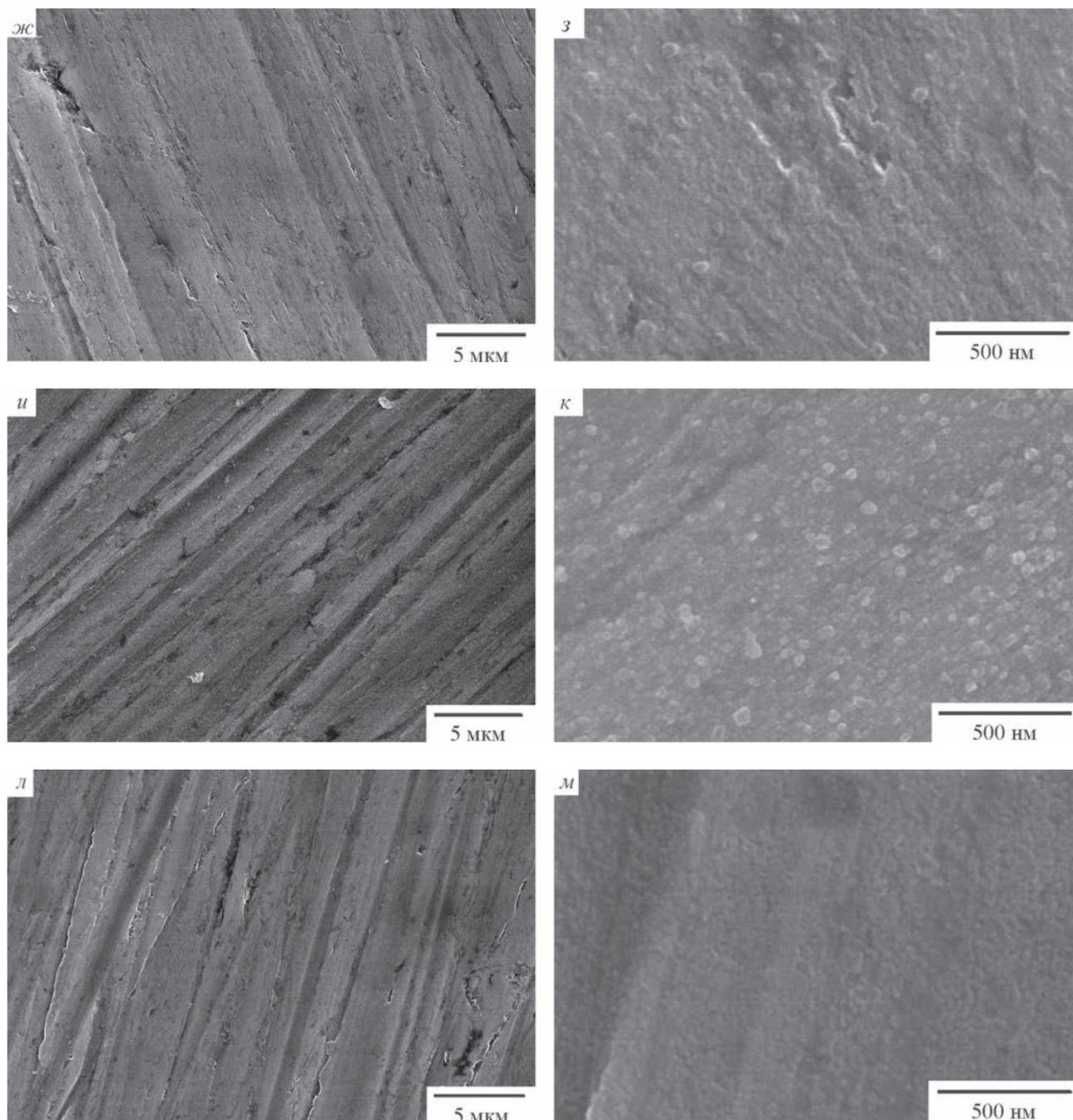


Рис. 4. Продолжение.

лишь локальные неоднородности оксидного слоя (рис. 4, з). Дальнейшее повышение потенциала образца до +0.82 В (х.с.э.) приводит систему в область наиболее стабильного пассивного состояния (рис. 2), в которой вся поверхность образца покрыта плотным слоем оксидов, состоящим из мозаично упакованных зерен (рис. 4, и, к). Наконец, в области транспассивного состояния [потенциал образца +1.20 В (х.с.э.)] металлическая поверхность образца в основном ого-

ляется, обнажая участки глубокого растравливания, а основная часть поверхности покрывается многочисленными мелкими язвами (рис. 4, л, м), которые свидетельствуют о вкладе питтингообразования в разрушение пассивной пленки при переходе поверхности в транспассивное состояние.

При потенциале открытой цепи [около -0.7 В (х.с.э.)] на поверхности образца наблюдается интенсивный спектр, содержащий одну составляющую

$\text{Cu}2p_{1/2}$  с максимумом интенсивности при энергии связи  $E_B = 932.5\text{--}932.7$  эВ (рис. 5), характерный для  $\text{Cu}^0$  [18]. Спектр  $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$  также содержит четыре основные составляющие с максимумами интенсивности при  $E_B = 564.3\text{--}564.8$ ,  $567.0\text{--}567.4$ ,  $568.8\text{--}569.6$  и  $572.1\text{--}572.6$  эВ и соотношением интегральных интенсивностей около 10:45:25:20, что характерно для  $\text{Cu}^0$  [18]. В области начала пассивации [при потен-

циале около  $-0.47$  В (х.с.э.) интенсивность спектров  $\text{Cu}2p_{3/2}$  и  $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$  несколько снижается, однако их структура не претерпевает изменений. При повышении потенциала образца до полной пассивации [около  $-0.27$  В (х.с.э.)] и далее до  $+0.05$  В (х.с.э.) в спектре  $\text{Cu}2p_{1/2}$  появляется слабо выраженная составляющая с максимумом интенсивности при  $E_B = 933.5\text{--}934.0$  эВ и спутанная структура в обла-

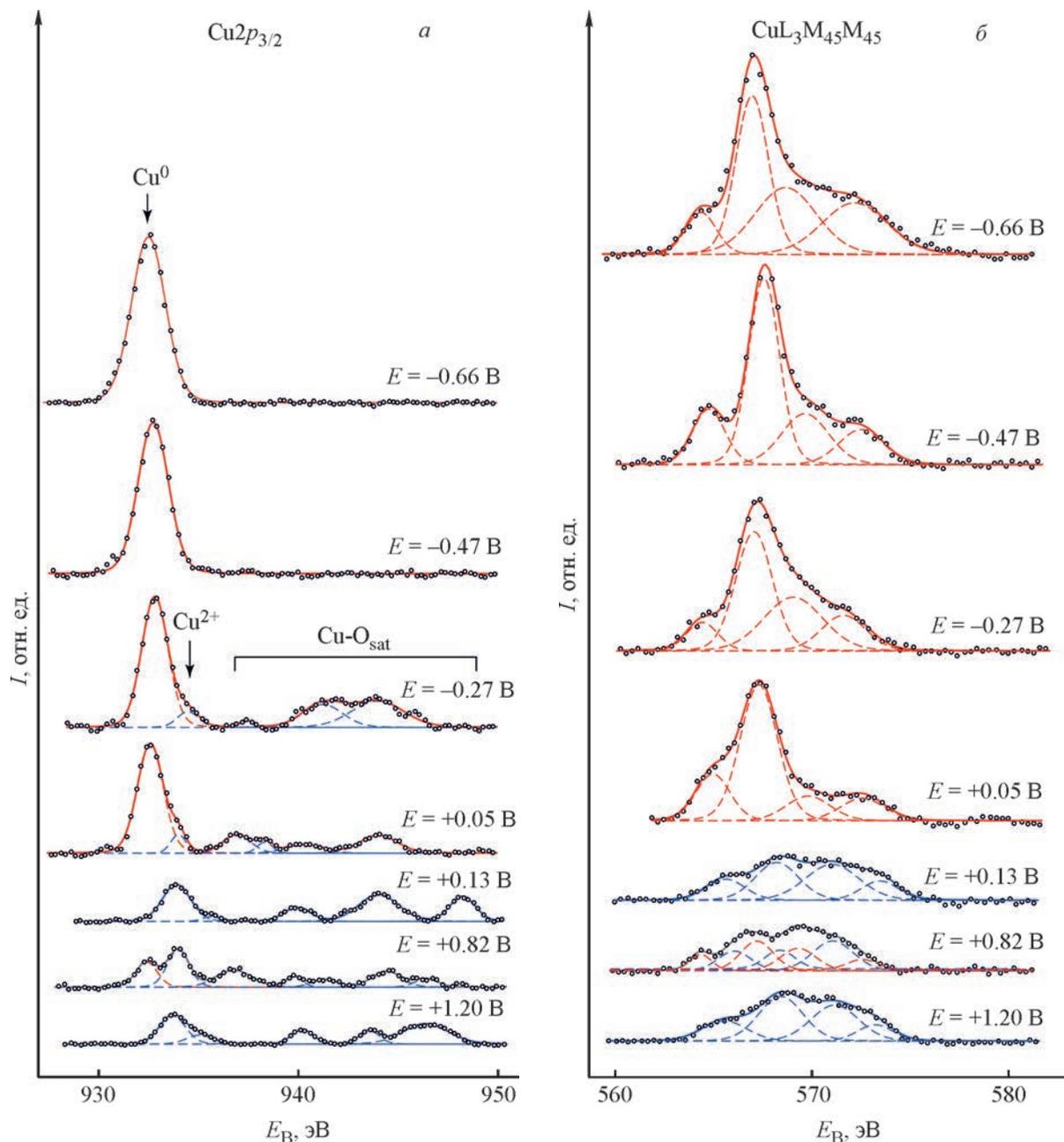


Рис. 5. Фрагменты рентгеновских фотоэлектронных спектров  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -фотоэлектронов (а) и  $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$  Оже-электронов (б) поверхности образцов стали 20, поляризованных в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре  $25^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  при значениях потенциала  $E$  в области анодного растворения металла, характерных для протекания электрохимических процессов, регистрируемых вольтамперометрическим методом (рис. 2).

сти  $E_B = 937.3\text{--}937.6$ ,  $940.9\text{--}941.3$  и  $944.1\text{--}944.3$  эВ, что характерно для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в низкосимметричном координационном окружении [18]. При повышении потенциала до  $+0.13$  В (х.с.э.) интенсивность спектров  $\text{Cu}2p_{3/2}$  и  $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$  резко падает, а их структура претерпевает резкие изменения. В спектре  $\text{Cu}2p_{1/2}$  остается только одна составляющая с максимумом интенсивности при  $E_B = 933.5\text{--}934.0$  эВ и интенсивная сателлитная структура при  $E_B = 939.2$ ,  $941.2$  и  $947.4$  эВ, соответствующая  $\text{Cu}^{2+}$ . В спектре  $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$  наблюдаются составляющие с максимумами интенсивности при  $E_B = 565.6$ ,  $568.2$ ,  $571.1$  и  $573.5$  эВ с соотношением интегральных интенсивностей около 20:30:30:20, что характерно для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [18]. Повышение потенциала до  $+0.82$  В приводит к значительному усложнению спектров  $\text{Cu}2p_{3/2}$  и  $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ . В спектре  $\text{Cu}2p_{3/2}$  наблюдаются две составляющие с максимумами интенсивности при  $E_B = 932.5$  и  $933.5$  эВ при соотношении интегральных интенсивностей около 1:2 и интенсивная сателлитная структура при  $E_B = 936.4$  и  $944.2$  эВ. В спектре  $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$  наблюдаются составляющие с максимумами интенсивности при  $E_B = 564.3$ ,  $565.9$ ,  $567.3$ ,  $569.0$ ,  $571.0$  и  $572.3$  эВ. Сложный характер спектра свидетельствует о наличии в пассивном слое на поверхности образца атомов меди в различном окислительном состоянии и (или) ближнем окружении. При повышении потенциала образца до достижения состояния транспассивности [ $+1.20$  В (х.с.э.)] наблюдаются малоинтенсивные спектры  $\text{Cu}2p_{3/2}$  и  $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$  со структурой, характерной для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

При потенциале открытой цепи [около  $-0.7$  В (х.с.э.)] поверхность образца в основном покрыта слоем металлической меди (рис. 5), поэтому интенсивность спектра  $\text{Fe}2p_{3/2}$  сравнительно невелика (рис. 6). Основная составляющая спектра с максимумом интенсивности при  $E_B = 705.5$  эВ относится к  $\text{Fe}^0$ , вклад оксидов железа незначителен. При потенциале начала пассивации [около  $-0.47$  В (х.с.э.)] интенсивность спектра  $\text{Fe}2p_{3/2}$  возрастает вследствие частичного окисления и растворения меди. Наряду с составляющей спектра при  $E_B = 705.5$  эВ, обусловленной вкладом  $\text{Fe}^0$ , в спектре наблюдается интенсивная составляющая с максимумом при  $E_B = 709.0$  эВ, которая соответствует вкладу ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в составе оксидов и гидроксидов, формирующих пассивный слой. Достижение полной пассивации [при потенциале образца около  $-0.27$  В (х.с.э.)] сопровождается появлением в спектре  $\text{Fe}2p_{3/2}$  интенсивной составляющей с максимумом при  $E_B = 711.1$  эВ, характерной для ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , ответственных за формирование

пассивной пленки. Повышение потенциала до  $+0.05$  и  $+0.13$  В (х.с.э.) не влечет за собой существенного изменения структуры спектра, что свидетельствует о неизменности состава и структуры пассивной пленки в этом интервале потенциалов. В области глубокой пассивности образца при потенциале  $+0.82$  В (х.с.э.) изменяется характер распределения интенсивности между составляющими, соответствующими ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , и интенсивность составляющей, соответствующей вкладу неокисленного железа, становится минимальной. Общий характер спектра  $\text{Fe}2p_{3/2}$  при этом потенциале близок к спектру магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [19]. В условиях транспассивного состояния поверхности [потенциал образца  $+1.20$  В (х.с.э.)] вследствие интенсивного разрушения пассивной пленки на поверхности стали значительно возрастает интенсивность составляющей, соответствующей вкладу  $\text{Fe}^0$ , а также присутствует интенсивный вклад ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , характерных для продуктов окисления железа.

При потенциале открытой цепи [около  $-0.7$  В (х.с.э.)] спектр  $P2p$  поверхности образца (рис. 7) представлен одной составляющей с максимумом интенсивности при  $E_B = 131.5$  эВ, характерной для атомов фосфора в структуре соединения  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . Также в спектре прослеживается малозаметное (на уровне статистической погрешности) плечо в области  $E_B = 133\text{--}135$  эВ. При потенциале начала пассивации [около  $-0.47$  В (х.с.э.)] составляющая с максимумом при  $E_B = 131.5$  эВ сохраняется, но наибольшая интенсивность приходится на составляющие спектра с максимумами при  $E_B = 133.1$  и  $134.5$  эВ, соответствующие атомам фосфора в составе комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$  [12]. При потенциалах образца  $-0.27$  и  $+0.05$  В (х.с.э.) общий характер спектра  $P2p$  остается неизменным, однако интенсивность составляющих, отвечающих комплексу  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ , снижается по сравнению со вкладом соединения  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . При потенциалах образца  $+0.13$  и  $+0.82$  В (х.с.э.), напротив, интенсивность вклада комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$  в спектр  $P2p$  преобладает над интенсивностью вклада соединения  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . Наконец, в области транспассивности, при потенциале образца  $+1.20$  В (х.с.э.), сохраняется вклад комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$  в спектр  $P2p$ , представленный составляющими с максимумами при  $E_B = 133.1$  и  $134.5$  эВ. Вместе с тем, значительно снижается интенсивность вклада исходного соединения  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  с максимумом при  $E_B = 131.5$  эВ, и появляются интенсивные максимумы

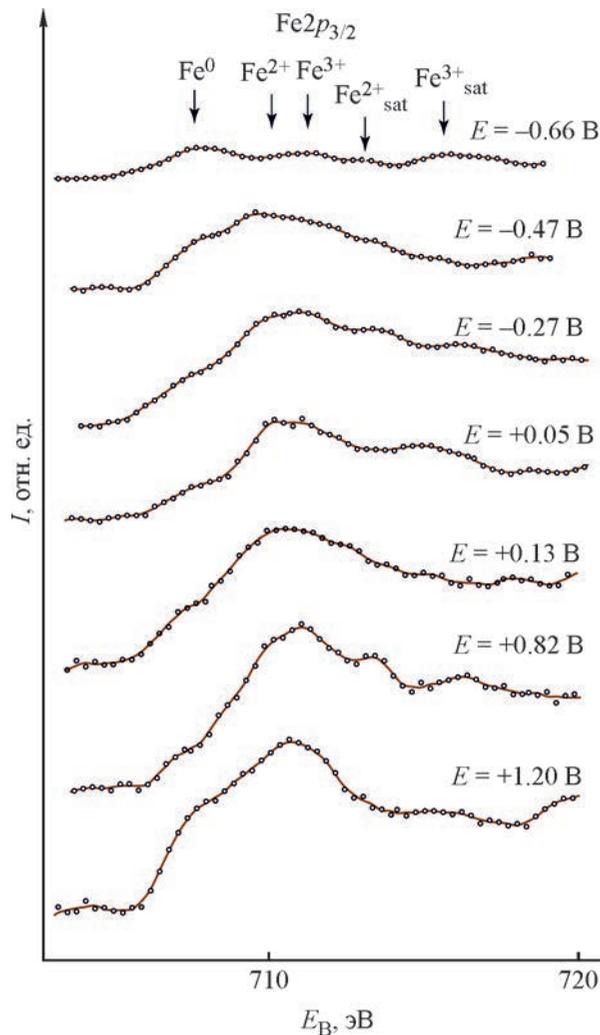
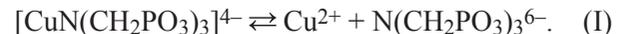


Рис. 6. Фрагменты рентгеновских фотоэлектронных спектров  $Fe2p_{3/2}$ -фотоэлектронов поверхности образцов стали 20, поляризованных в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре 25°C в присутствии  $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$  при значениях потенциала  $E$  в области анодного растворения металла, характерных для протекания электрохимических процессов, регистрируемых вольтамперометрическим методом (рис. 2).

при  $E_B = 135.3$  и  $136.2$  эВ, отвечающие фосфатам  $PO_4^{3-}$  и пиррофосфатам  $P_2O_7^{4-}$ .\*

Наблюдаемые особенности влияния добавок соединения  $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$  на коррозионно-электрохимическое поведение углеродистой стали в боратном буферном растворе можно объяснить следующим образом.

Комплексный ион  $[CuN(CH_2PO_3)_3]^{4-}$  обладает меньшей устойчивостью, чем аналогичный по структуре комплекс цинка, изученный ранее [3, 6, 8]. Вследствие этого в водной среде он подвергается диссоциации по упрощенной схеме



Однако преимущественно ионы меди присутствуют в коррозионной среде в составе комплексного соединения, вследствие чего концентрация свободных ионов  $Cu^{2+}$ , способных к катодному восстановлению, весьма мала. Этим объясняется то, что введение в состав коррозионной среды медьсодержащего комплексного соединения практически не влияет на коррозионно-электрохимическое поведение стали в катодной области. Основным катодным процессом является восстановление растворенного кислорода с образованием гидроксид-ионов:



\* Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1992. P. 59.

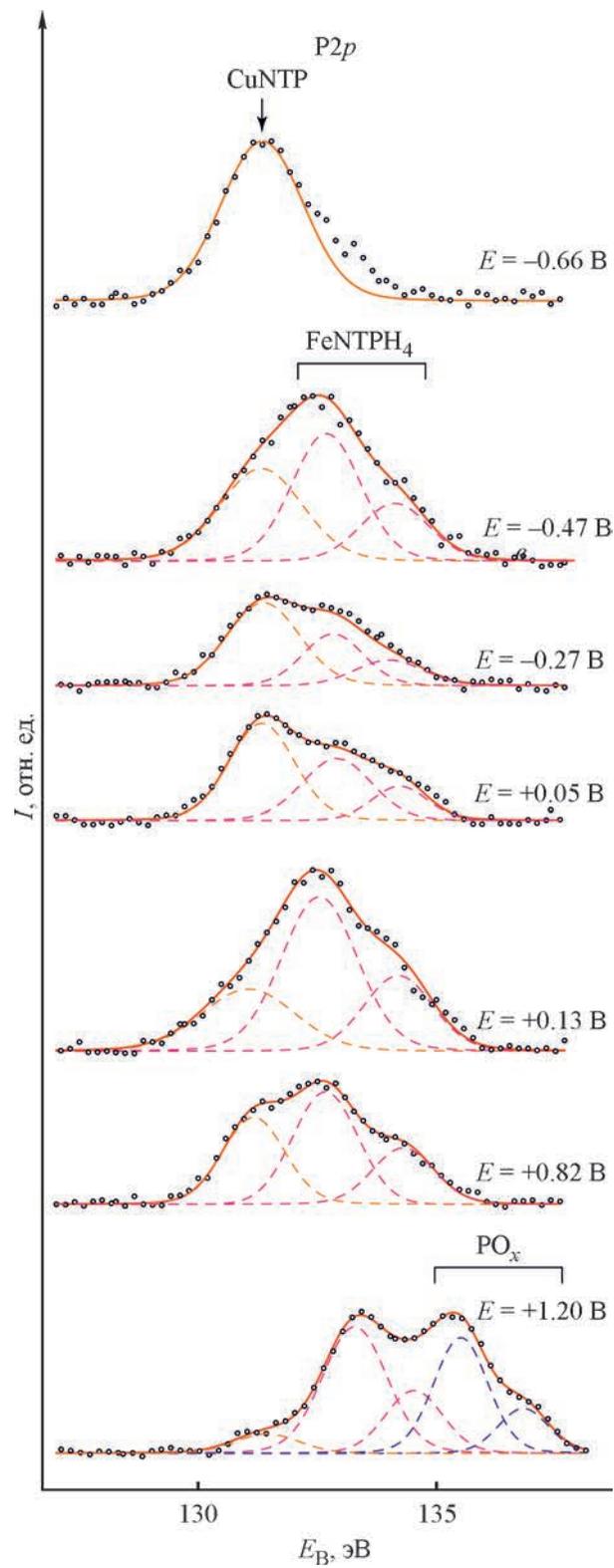
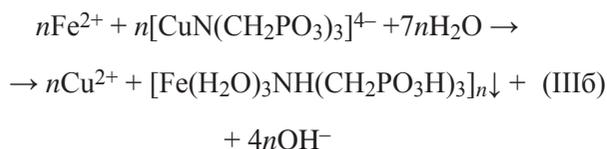


Рис. 7. Фрагменты рентгеновских фотоэлектронных спектров P2p-фотоэлектронов поверхности образцов стали 20, поляризованных в боратном буферном растворе при pH 7.4 и температуре 25°C в присутствии  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (CuNTP) при значениях потенциала  $E$  в области анодного растворения металла, характерных для протекания электрохимических процессов, регистрируемых вольтамперометрическим методом (рис. 2).

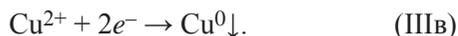
Образование металлической меди на поверхности образца наблюдается только в области потенциала разомкнутой цепи и анодных токов, так как в этой области благодаря анодному окислению железа по реакции



в коррозионную среду начинают поступать свободные ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . Образующиеся по реакции (IIIa) ионы  $\text{Fe}^{2+}$  вступают также во внутрисферную обменную реакцию с комплексными анионами  $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$  [4]



с образованием малорастворимого комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$  и свободных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , которые далее восстанавливаются на поверхности стали по реакции



Происходит также адсорбция ионов  $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3^{6-}$  и  $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{4-}$ . Продукты этих процессов обнаруживаются на поверхности образца спектроскопически (рис. 5–7).

Повышение потенциала образца приводит к повышению плотности анодного тока до величины  $i_C$  (рис. 2); при этом скорость анодной полуреакции (IIIa) повышается, в связи с чем при взаимодействии ионов  $\text{Fe}^{2+}$  с ионами  $\text{OH}^-$ , образующимися по реакции (II), на поверхности образца начинают накапливаться  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{FeO}$ :



которые формируют на поверхности стали пассивный слой и обуславливают начало пассивации при потенциале около  $-0.47$  В (х.с.э.). Накопление  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{FeO}$  при потенциале образца  $-0.47$  В (х.с.э.) прослеживается спектроскопически (рис. 6). Плотность анодного тока в этой области резко падает (рис. 2). Металлическая медь и комплекс  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$  на поверхности образца обнаруживаются в спектрах меди (рис. 5) и фосфора (рис. 7).

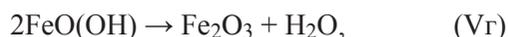
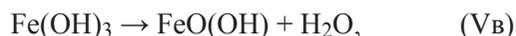
Дальнейшее повышение потенциала до  $-0.27$  В (х.с.э.) делает возможным протекание в твердой фазе реакций



потенциал которой при pH 7.4 равен  $-0.36$  В (х.с.э.),\* и



потенциал которой при тех же условиях составляет  $-0.41$  В (х.с.э.).\*\* Протеканию реакций (Va), (Vб) соответствует группа пиков в интервале потенциалов  $-0.27 \div -0.05$  В (х.с.э.) на вольтамперметрических кривых, полученных при малом содержании ингибитора ( $0-0.1$  ммоль·дм<sup>-3</sup>). Заметное смещение пиков в область повышенных потенциалов объясняется перенапряжением протекания реакций в твердой фазе. Протекают также реакции дегидратации  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при старении и уплотнении пассивной пленки:



продукты которых, содержащие ион  $\text{Fe}^{3+}$ , обнаруживаются в спектре железа (рис. 6). Реакция (Va) проявляется слабым пиком плотности анодного тока или плечом на поляризационных кривых (рис. 2). Расходование ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в реакциях (IVa) и (Va) приводит к замедлению конкурирующей реакции (IIIб), в которой также участвуют ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ; уменьшение количества продукта реакции (IIIб) прослеживается в спектре фосфора (рис. 7). При дальнейшем повышении потенциала образца до  $+0.05$  В (х.с.э.) протекают аналогичные процессы.

По данным электрохимических и спектроскопических исследований, при потенциале  $-0.27$  В (х.с.э.) на поверхности образца формируется слой оксидов и комплексных соединений железа, а плотность анодного тока растворения металла резко снижается. Соответственно классическим представлениям о пассивности [20], это состояние можно рассматривать как полную пассивацию стали. При дальнейшем росте потенциала наблюдаются пики анодной плотности тока, которые относятся не к растворению металла рабочего образца по реакции (IIIa), а к электрохимическим реакциям с участием компонентов самого пассивного слоя.

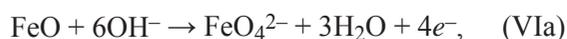
\* *Pourbaix M.* Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974. P. 309.

\*\* Там же.

При повышении потенциала образца до +0.13 В (х.с.э.) направление реакции (Шв), потенциал которой относительно хлоридсеребряного электрода составляет около 0.13 В (х.с.э.),\* меняется с катодного на анодное. Вследствие этого растворяются и частично переходят в оксид частицы металлической меди, что прослеживается как микроскопически (рис. 4, ж, з), так и спектроскопически (рис. 5). Реакция, обратная (Шв), проявляется пиком плотности анодного тока на поляризационных кривых (рис. 2). В опыте без добавления медьсодержащего ингибитора данный пик не наблюдается. При концентрации медьсодержащего ингибитора от 0.1 до 2 ммоль·дм<sup>-3</sup> на соответствующих вольтамперометрических кривых наблюдаются пики как в области -0.27÷-0.05 В (х.с.э.), отвечающие протеканию реакций (Va) и (Vб), так и пик в области 0-0.13 В (х.с.э.), соответствующий протеканию реакции, обратной (Шв). При концентрации медьсодержащего ингибитора 10 ммоль·дм<sup>-3</sup> на вольтамперометрической кривой наблюдается только пик, отвечающий протеканию реакции, обратной (Шв). Максимум этого пика с увеличением концентрации медьсодержащего ингибитора в растворе смещается в сторону более высоких потенциалов соответственно влиянию логарифмического члена в уравнении Нернста.

При потенциале образца +0.82 В (х.с.э.) на поверхности формируется плотный оксидный слой с мозаичной структурой (рис. 4, и, к), содержащий ионы Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и комплекс [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>, обнаруживаемые по спектрам (рис. 5-7). Этот слой плотно экранирует поверхность стали, и плотность анодного тока растворения металла в этой области минимальна.

В области транспассивности [при потенциале образца +1.20 В (х.с.э.)] происходит разрушение оксидно-гидроксидного слоя, обусловленное образованием хорошо растворимых оксидов высших степеней окисления [20]:



\* *Pourbaix M.* Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974. P. 386.

Протекание реакций (VIa)–(VIг) объясняется тем, что в нейтральных средах образование феррат-ионов протекает при меньших потенциалах, чем окисление воды.\*\* Повышение наблюдаемого потенциала транспассивности по сравнению с расчетным потенциалом для реакций (VIa)–(VIв) объясняется перенапряжением протекания твердофазных реакций. Протекание реакций (VIa)–(VIг) подтверждается микроскопически (рис. 4, л, м) и спектроскопически (рис. 6). При этом медь также полностью переходит в окисленное состояние (рис. 5). Несмотря на разрушение пассивной пленки, комплекс [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> сохраняется на поверхности образца, а исходный комплексный ион [CuN(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>, не вступивший в реакцию (Шб), в основном окисляется до ионов PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> (рис. 7).

## Выводы

Потенциодинамические коррозионные исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволили получить детальную информацию о влиянии соединения Na<sub>4</sub>[CuN(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·13H<sub>2</sub>O на коррозионно-электрохимическое поведение углеродистой стали в нейтральных средах в условиях естественной аэрации. В концентрации 0.2–1.0 ммоль·дм<sup>-3</sup> исследуемый комплекс ингибирует анодное растворение металла, а при больших концентрациях — стимулирует его.

Насколько можно судить по полученным данным, влияние комплекса Na<sub>4</sub>[CuN(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·13H<sub>2</sub>O на анодное растворение металла существенно отличается от ранее изученных соединений Na<sub>4</sub>[ZnN(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·13H<sub>2</sub>O и Na<sub>4</sub>[Cd(H<sub>2</sub>O)N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·7H<sub>2</sub>O, которые взаимодействуют с ионами Fe<sup>2+</sup>, выделяющимися при анодном растворении железа, с образованием нерастворимых гетерометаллических комплексов [Zn<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> и [Cd<sub>1/8</sub>Fe<sub>7/8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> и формируют на поверхности стали плотный защитный слой. В отличие от этого Na<sub>4</sub>[CuN(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·13H<sub>2</sub>O в интервале потенциалов -0.66÷-0.05 В (х.с.э.) образует на поверхности стали слой наноразмерных частиц металлической меди, экранирующих поверхность стали, и

\*\* *Pourbaix M.* Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974. P. 311–312.

комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ . В интервале потенциалов 0.05–0.13 В (х.с.э.) металлическая медь окисляется, а при +0.82 В (х.с.э.) на поверхности стали формируется слой смешанных оксидов железа и меди и комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$ . Комплекс  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]_n$  сохраняется в поверхностном слое и в области транспассивности, когда оксидно-гидроксидная пленка на поверхности стали разрушается.

Исследование влияния смешанных медно-цинковых комплексных соединений, как и влияния ионов-депассиваторов (галогенидов и др.), на коррозионно-электрохимическое поведение стали в соответствующих средах и эффективность ингибиторов коррозии требует дальнейших исследований.

### Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН «Поверхность и новые материалы».

### Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований № 121030100002-0 Министерства науки и высшей школы Российской Федерации. Исследования методом РФЭС выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части развития метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

И. А. Жилин и Ф. Ф. Чаусов предложили постановку задачи и разработали программу исследований, подготовили исходные реагенты и образцы, провели электрохимические исследования; Н. В. Ломова и Н. Ю. Исупов провели рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию поверхности образцов; И. С. Казанцева интерпретировала результаты электрохимических исследований; И. К. Аверкиев провел электронно-микроскопические исследования образцов.

### Информация об авторах

*Жилин Игорь Александрович*, инженер-технолог АО «Ижевский электромеханический завод «КУПОЛ», инженер-исследователь ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-2380-1050>

*Чаусов Федор Федорович*, д.х.н., в.н.с. ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4950-2370>

ResearcherID Web of Science: ABH-2695-2020

Scopus Author ID: 6602129105

*Ломова Наталья Валентиновна*, к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6568-4736>

*Казанцева Ирина Сергеевна*, н.с. ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4556-3854>

*Исупов Никита Юрьевич*, ведущий конструктор ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2515-8117>

*Аверкиев Игорь Кронидович*, м.н.с. ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9952-8363>

### Список литературы

- [1] Demadis K. D., Katarachia S. D., Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc–(amino-tris(methylenephosphonate)) organic–inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // *Inorg. Chem. Commun.* 2005. N 8. P. 254–258. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.12.019>
- [2] Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф. Структура ингибитора солеотложений и коррозии – тридекагидрата нитрилотриметилентрифосфonatoцинката тетра натрия  $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  // *Кристаллография.* 2014. Т. 59. № 1. С. 71–75. <https://doi.org/10.7868/S0023476113050123>  
[Somov N. V., Chausov F. F. Structure of tetrasodium nitrilotrimethylenetriphosphonatozincate tridecahydrate  $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , an inhibitor of scaling and corrosion // *Crystallography Reports.* 2014. V. 59. N 1. P. 66–70. <https://doi.org/10.1134/S1063774513050118>].
- [3] Chausov F. F., Kazantseva I. S., Reshetnikov S. M., Lomova N. V., Maratkanova A. N., Somov N. V. Zinc and cadmium nitrilotris(methylenephosphonate)s:

- A Comparative study of different coordination structures for corrosion inhibition of steels in neutral aqueous media // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. N 43. P. 13711–13719.  
<https://doi.org/10.1002/slct.202003255>
- [4] *Kuznetsov Y. I., Redkina G. V.* Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media // *Coatings*. 2022. V. 12. N 2. ID 149.  
<https://doi.org/10.3390/coatings12020149>
- [5] *Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф.* Структура комплексов нитрилотрисметилепофосфоновой кислоты с медью  $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  и  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  — бактерицидов и ингибиторов солеотложений и коррозии // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 2. С. 233–239.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476115010221>  
*[Somov N. V., Chausov F. F.]* Structure of complexes of nitrilo tris methylene phosphonic acid with copper,  $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  and  $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ , as bactericides and inhibitors of scaling and corrosion // *Crystallography Reports*. 2015. V. 60. N 2. P. 210–216.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774515010228>
- [6] *Чаусов Ф. Ф., Казанцева И. С., Ломова Н. В., Холзаков А. В., Шабанова И. Н., Суксин Н. Е.* Термохимическое поведение кристаллических медно-цинковых комплексов нитрило-трис-метилепофосфоновой кислоты // *ЖПХ*. 2022. Т. 95. № 4. С. 458–467.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461822040065>  
<https://www.elibrary.ru/dgyksg>  
*[Chausov F. F., Kazantseva I. S., Lomova N. V., Kholzakov A. V., Shabanova I. N., Suksin N. E.]* Thermochemical behavior of crystalline copper–zinc complexes of nitrilotris(methylenephosphonic) acid // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 4. P. 519–528.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427222040073>
- [7] *Жук Н. П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Альянс, 2006. С. 231.
- [8] *Чаусов Ф. Ф., Сомов Н. В., Закирова Р. М., Алалыкин А. А., Решетников С. М., Петров В. Г., Александров В. А., Шумилова М. А.* Линейные органическо-неорганические гетерометаллические сополимеры  $[(\text{Fe}, \text{Zn})(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$  и  $[(\text{Fe}, \text{Cd})(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$ : недостающее звено механизма ингибирования локальной коррозии стали фосфонатами // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2017. Т. 81. № 3. С. 394–396.  
<https://doi.org/10.7868/S0367676517030085>  
*[Chausov F. F., Somov N. V., Zakirova R. M., Alalykin A. A., Reshetnikov S. M., Petrov V. G., Aleksandrov V. A., Shumilova M. A.]* Linear organic–inorganic heterometallic copolymers  $[(\text{Fe}, \text{Zn})(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$  and  $[(\text{Fe}, \text{Cd})(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$ : The Missing link in the mechanism of inhibiting local steel corrosion with phosphonates // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics*. 2017. V 81. N 3. P. 365–367.  
<https://doi.org/10.3103/S106287381703008X>
- [9] *Chausov F. F., Lomova N. V., Dobysheva L. V., Somov N. V., Ul'yanov A. L., Maratkanova A. N., Kholzakov A. V., Kazantseva I. S.* Linear organic/inorganic iron(II) coordination polymer based on Nitrilo-tris(Methylenephosphonic acid): Spin crossover induced by Cd doping // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 286. Article number 121324.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121324>
- [10] *Dobysheva L. V., Chausov F. F., Lomova N. V.* Electronic structure and chemical bonding in smart anti-corrosion coatings // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 29. ID 102892.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102892>
- [11] *Кузнецов Ю. И., Раскольников А. Ф.* Ингибирование коррозии железа нитрилотриметилфосфонатными комплексами // *Защита металлов*. 1992. Т. 28. № 2. С. 249–256.
- [12] *Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф., Закирова Р. М., Шуилова М. А., Александров В. А., Петров В. Г.* Синтез, структура и свойства нитрило-трис-(метилепофосonato)-триакважелеза(II)  $\{\text{Fe}[\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3](\text{H}_2\text{O})_3\}$  — ингредиента защитных противокоррозионных покрытий на поверхности стали // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 6. С. 915–921.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476115060338>  
*[Somov N. V., Chausov F. F., Zakirova R. M., Shumilova M. A., Aleksandrov V. A., Petrov V. G.]* Synthesis, structure, and properties of nitrilo-tris(methylenephosphonato)-triacquairon(II)  $\{\text{Fe}[\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3](\text{H}_2\text{O})_3\}$ , as an ingredient of anticorrosive protective coatings on the steel surface // *Crystallography Reports*. 2015. V. 60. P. 853–859.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774515060334>
- [13] *Benzakour J., Daerja A.* Electrochemical passivation of iron in phosphate medium // *Electrochim. Acta*. 1993. V. 38. P. 2547–2550.  
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80151-O](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80151-O)
- [14] *Cohen M., Mitchell D., Hashimoto K.* The composition of anodically formed iron oxide films // *J. Electrochem. Soc.* 1979. V. 126. P. 442–444.  
<https://doi.org/10.1149/1.2128899>
- [15] *Delplanke J. L.* Anodic oxidation of iron and cathodic reduction of the anodic film: A Review // *Surf. Technol.* 1983. V. 20. P. 71–81.  
[https://doi.org/10.1016/0376-4583\(83\)90078-X](https://doi.org/10.1016/0376-4583(83)90078-X)
- [16] *Martini E. M. A., Muller I. L.* Passivation of iron in solution containing borate using rotating ring-disk mesuarments // *J. Braz. Chem. Soc.* 1999. V. 10. N 6. P. 505–511.  
<https://doi.org/10.1590/S0103-50531999000600014>

- [17] *Holmes W.* Silver staining of nerve axons in paraffin sections // *The Anatomical Record*. 1943. V. 86. P. 157–187. <https://doi.org/10.1002/ar.1090860205>
- [18] *Biesinger M. C.* Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra // *Surface and Interface Analysis*. 2017. V. 49. P. 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
- [19] *Grosvenor A. P., Kobe B. A., Biesinger M. C., McIntyre N. S.* Investigation of multiplet splitting of Fe2p XPS spectra and bonding in iron compounds // *Surface and Interface Analysis*. 2004. V. 36. P. 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>
- [20] *Томашов Н. Д., Чернова Г. П.* Пассивность и защита металлов от коррозии. М.: Наука, 1965. С. 46.
-

## МОДИФИКАЦИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ НАНЕСЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$

© С. К. Евстропьев<sup>1,2,3</sup>, В. М. Волынкин<sup>2</sup>, А. С. Саратовский<sup>3,4</sup>, Д. П. Данилович<sup>3</sup>,  
В. В. Демидов<sup>2</sup>, К. В. Дукельский<sup>1,2</sup>, Д. В. Булыга<sup>1,2</sup>, С. О. Сысолятин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,

197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49

<sup>2</sup> НПО Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова,  
192171, г. Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, д. 36

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24–26/49

<sup>4</sup> Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

E-mail: evstropiev@bk.ru

Поступила в Редакцию 18 мая 2023 г.

После доработки 7 августа 2023 г.

Принята к публикации 29 августа 2023 г.

*В работе синтезированы композиционные золь-гель материалы системы  $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  и исследованы процессы их термической эволюции и кристаллизации. Нанесение на поверхность кварцевой керамики золь-гель композиций системы  $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  приводит к значительному повышению механической прочности материала. Процессы термической эволюции золь-гель композиции были исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового, электронно-микроскопического и энергодисперсионного анализа. Показано, что формирование оксидной композиционной структуры материалов начинается на стадии сырых гелей. Обработка кварцевой керамики композиционными золями с последующей сушкой и термообработкой до 1200°C приводит к модификации поверхностных слоев материала, что позволяет повысить механическую прочность материала более чем на 20%. Модифицирующие золь-гель композиции при сушке и последующей термообработке формируют поликристаллические структуры, связанные с частицами кварцевой керамики и состоящие из различных оксидных кристаллов.*

Ключевые слова: кварцевая керамика; золь-гель; механическая прочность; кристаллы;  $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ; глазурь

DOI: 10.31857/S0044461823020081; EDN: PBGVVPB

Кварцевая керамика является огнеупорным керамическим материалом, широко используемым в металлургии, стекловарении и других отраслях промышленности. Несмотря на то, что этот материал используется в течение многих лет, модификация его

структуры и повышение эксплуатационных характеристик остаются актуальными задачами [1, 2].

Одним из недостатков изделий из кварцевой керамики, ограничивающих их практическое использование, является их недостаточно высокая механическая

прочность, а также полиморфные превращения кремнезема при нагревании материала, а именно формирование фазы кристобалита в кварцевой керамике, что приводит к разрыву химических связей и перестройке структуры материала [3, 4].

Известными способами повышения термостабильности и механической прочности керамических материалов являются оптимизация их химического состава и технологических условий сушки и термообработки изделий [4]. Хорошо известны различные методы обработки поверхности керамических изделий. Так, глазурование является традиционным и эффективным методом декорирования, уменьшения открытой пористости и упрочнения керамических изделий [5].

Применение стеклокристаллических глазурей является эффективным способом упрочнения керамических изделий. Оксидные стеклокристаллические глазури обладают высокой термостойкостью, микротвердостью, эрозионной стойкостью [6, 7]. Установлено, что в слоях этих глазурей в процессе кристаллизации формируются различные тугоплавкие оксидные кристаллы, например  $\alpha$ -кордиерит [8], циркон [6, 9] и др.

Наряду с традиционной технологией глазурования были разработаны низкотемпературные золь-гель методы формирования различных функциональных глазурей [8]. Золь-гель композиции, формирующие при нагревании оксидные частицы, перспективны для импрегнирования ими пористой керамики с целью повышения ее прочности и термостойкости [9–11]. При обработке золями поверхности пористого материала часть раствора проникает в открытые поры, и коллоидные частицы, связываясь с поверхностью кремнезема, способствуют повышению прочности керамики.

Цель работы — исследование влияния обработки золь-гель композицией пористой кварцевой керамики на структуру и механическую прочность материала.

## Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве исходных компонентов были использованы коммерчески доступные реагенты. Композиционные золи были изготовлены смешением при комнатной температуре водных растворов  $Mg(NO_3)_2$  (ч.д.а., ООО «Нева-Реактив»),  $Al(NO_3)_3$  (ч., ООО «Нева-Реактив») и  $ZrOCl_2$  (ч., ООО «Нева-Реактив») с тетраэтоксисиланом  $Si(OC_2H_5)_4$  (ч.д.а., ООО «Нева-Реактив») и пропанол-2 (ч., ООО «Нева-Реактив»). Добавки диметилформамида (ч., ООО «Нева-Реактив»), и поливинилпирролидона ( $M_w = 25\ 000-35\ 000$ , х.ч., ООО «Нева-Реактив») использовались для увеличения однородности золь-гель материалов [12, 13]. Химические составы золь-гелей приведены в табл. 1.

Керамические образцы были изготовлены из порошка кварцевого стекла производства АО «НПО Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова» методом отлива в гипсовые формы, описанным ранее в работе [1]. Образцы керамики подвергались обработке путем их выдерживания в золях в течение 5 мин с последующей сушкой на воздухе. В работе исследовались как керамические образцы, прошедшие предварительную термообработку при  $1200^\circ C$ , так и образцы без термообработки.

Высушенные гели и обработанные золями керамические образцы подвергались термообработке в течение 2 ч в воздушной атмосфере при различных температурах. Химический состав ксерогелей приведен в табл. 2.

Кристаллическая структура гелей и керамических образцов была исследована рентгенофазовым методом на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Rigaku Corporation). Морфология и химический состав материалов изучены методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа на микроскопе TESCAN VEGA3, снабженном пристав-

**Таблица 1**  
Химический состав композиционных золь-гелей

№ образца	Химический состав золь-гелей, мас%							
	вода	пропанол-2	$Al(NO_3)_3$	$Mg(NO_3)_2$	$Si(OC_2H_5)_4$	$ZrOCl_2$	диметилформамид	поливинилпирролидон
1	38.35	10.61	8.61	11.39	23.49	1.49	6.06	—
2	37.10	11.63	7.78	7.44	26.16	3.94	6.64	—
3	38.20	11.96	5.35	10.18	25.63	3.33	6.84	—
4	34.28	15.23	6.80	—	32.64	2.34	8.71	—
5	16.92	32.13	0.68	0.58	48.19	—	6.14	1.61

Примечание. «—» — при синтезе данного образца реагент не использовался.

**Таблица 2**  
Химические составы ксерогелей

№ образца	Химический состав, мол%			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>
1	51.93	9.20	35.05	3.82
2	59.39	8.54	23.51	8.56
3	57.57	5.81	31.81	4.80
4	84.45	8.51	Отсутствует	7.05
5	98.02	0.67	1.31	Отсутствует

кой Advanced Aztec Energy (Oxford Instruments). ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2202 (ООО «Инфраспек») в спектральном диапазоне 4000–500 см<sup>-1</sup>. Измерения прочности образцов производились на приборе для испытания на изгиб (конический стержень) TQC SP1830 (ООО «ГЕО-НДТ»).\*

### Обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ сырых гелей и ксерогелей, термообработанных при температуре 600°C, показал, что эти материалы являются аморфными. Кристаллизационные процессы в гелях проявляются на рентгенограмме образцов, прокаленных при температурах  $T \geq 900^\circ\text{C}$  (рис. 1). На рентгенограмме образца, термообработанного при 900°C, регистрируются небольшие пики твердых растворов  $\beta$ -кварца, петалитоподобной кристаллической фазы, алюмомагниевого шпинели и ZrO<sub>2</sub>. При увеличении температуры термообработки наблюдалось существенное увеличение числа и интенсивности пиков на рентгенограмме.

Следует отметить, что аналогичный характер кристаллизации наблюдался ранее при кристаллизации стекол [14, 15] и гелей [16, 17] системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. Процесс кристаллизации этих материалов включал, как в настоящей работе, формирование многочисленных оксидных кристаллов (кварцеподобных твердых растворов, ZrO<sub>2</sub>, энстатита, кордиерита, алюмомагниевого шпинели, петалитоподобной кристаллической фазы и др.) [14].

При кристаллизации гелей формируются многочисленные кристаллические фазы, соотношение между которыми определяется химическим составом гелей (рис. 2). Так, при кристаллизации гелей № 1 и 3 на рентгенограммах наблюдается относительно более

высокая по сравнению с рентгенограммой геля № 2 интенсивность пиков энстатита, что связано с более высоким содержанием в них магния.

Проведенные эксперименты показали, что в обработанных золями керамических образцах изменения в их кристаллической структуре происходят после термообработки при 600°C. На рентгенограммах регистрируются пики двух кристаллических модификаций кремнезема — кварца и кристобалита (рис. 3).

Сравнение рентгенограмм исходной керамики (рис. 3, а) и обработанных золями образцов (рис. 3, б, в) показывает значительное различие в соотношениях интенсивности пиков кристобалита и кварца. Относительная интенсивность пиков кристобалита по отношению к интенсивности пиков кварца ( $I_{\text{кр}}/I_{\text{к}}$ ) значительно выше на рентгенограмме керамического образца, не подвергавшегося обработке золями (рис. 3, а). Этот экспериментальный факт является важным с учетом того, что перекристалли-

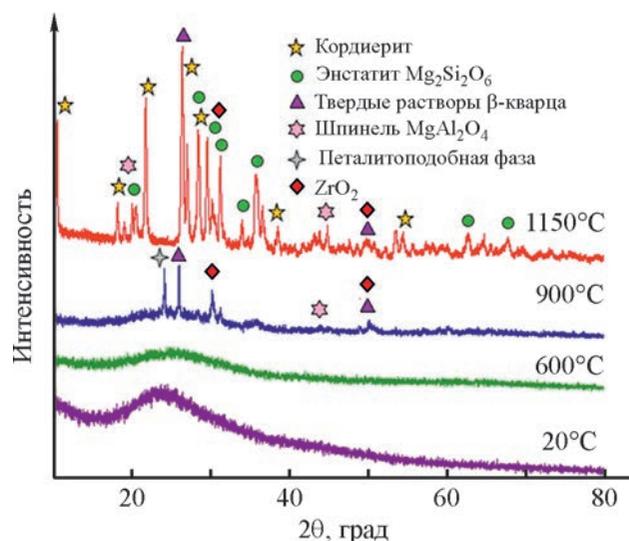


Рис. 1. Рентгенограммы образцов геля № 1 (51.93% SiO<sub>2</sub>, 9.2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35.05% MgO, 3.82% ZrO<sub>2</sub>), термообработанных при различных температурах.

\* ГОСТ Р 50500–93 (ИСО 6860–84). Лаки и краски. Испытание на изгиб (конический стержень).

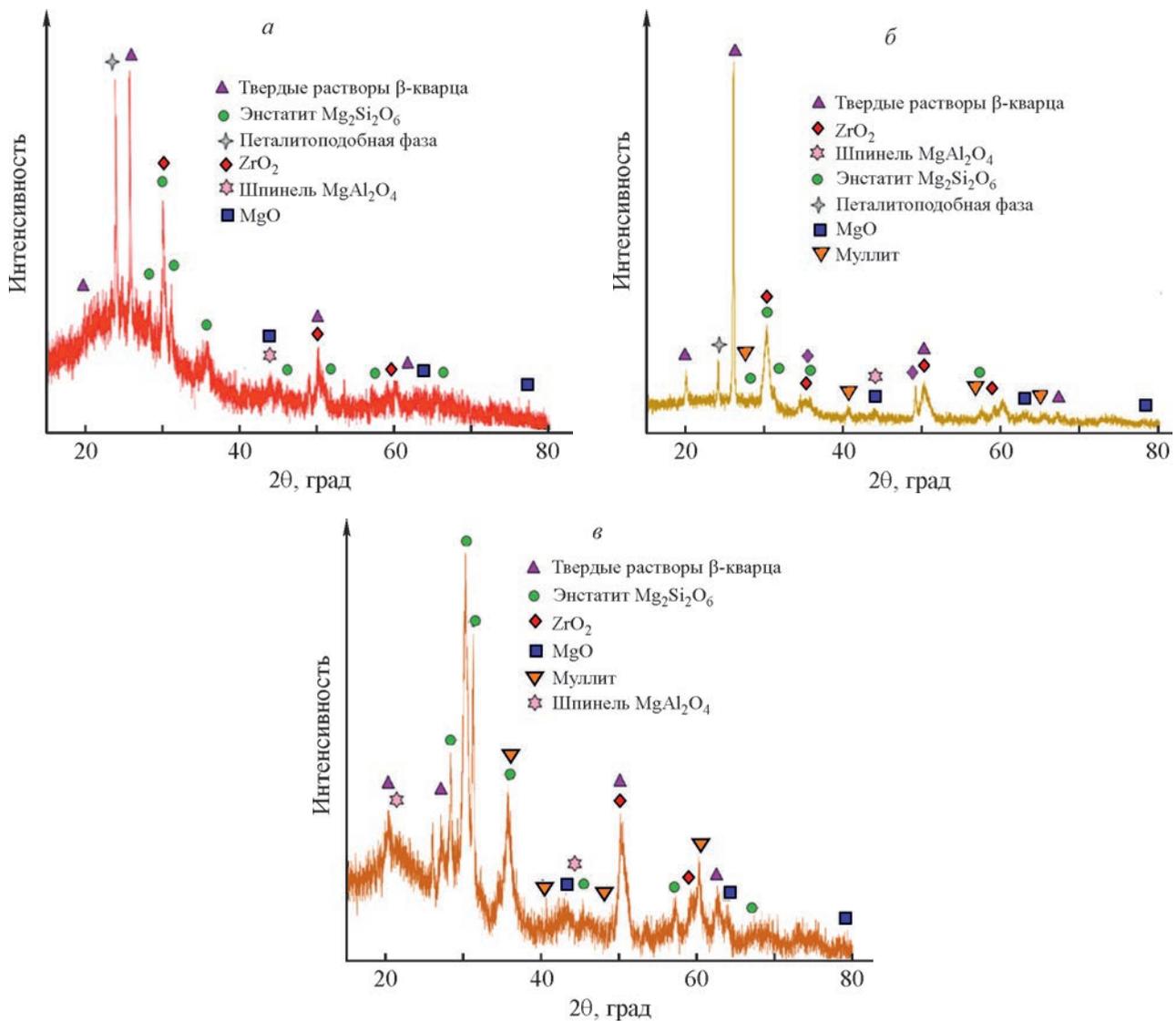


Рис. 2. Рентгенограммы гелей № 1 (51.93%  $SiO_2$ , 9.2%  $Al_2O_3$ , 35.05%  $MgO$ , 3.82%  $ZrO_2$ ) (а), 2 (59.39%  $SiO_2$ , 8.54%  $Al_2O_3$ , 23.51%  $MgO$ , 8.56%  $ZrO_2$ ) (б), 3 (57.57%  $SiO_2$ , 5.81%  $Al_2O_3$ , 31.81%  $MgO$ , 4.8%  $ZrO_2$ ) (в), термообработанных при  $900^\circ C$  в течение 2 ч.

зация кристаллов кварца в кристобалит оказывает негативное влияние на свойства кварцевой керамики [3, 18]. Таким образом, на основании данных рентгенофазового анализа можно прийти к выводу, что обработка кварцевой керамики композиционными золями препятствует протеканию в ней процесса перекристаллизации кварца в кристобалит.

Интенсивные полосы, связанные с колебаниями гидроксильных групп,\* наблюдаются в спектральном

диапазоне  $3600-3000\text{ см}^{-1}$  (рис.4, а). Органические соединения, которые содержатся в сырых гелях, определяют присутствие в спектрах полос поглощения в диапазоне  $1900-1000\text{ см}^{-1}$ . Удаление воды и органических соединений при сушке и последующей термообработке гелей приводит к исчезновению в спектрах полос поглощения в спектральном диапазоне  $3800-1200\text{ см}^{-1}$ .

Полосы поглощения, связанные с колебаниями в оксидных структурах, проявляются в ИК-спектрах гелей в спектральном диапазоне  $1200-400\text{ см}^{-1}$  (рис. 4, б, в). В спектрах фиксируются полосы поглощения, связанные с колебаниями связи Si—O в различных структурных группах. Так, полоса погло-

\* Coates J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach // Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. R. A. Meyers. John Wiley & Sons Ltd, 2000, Chichester. P. 10815–10837.

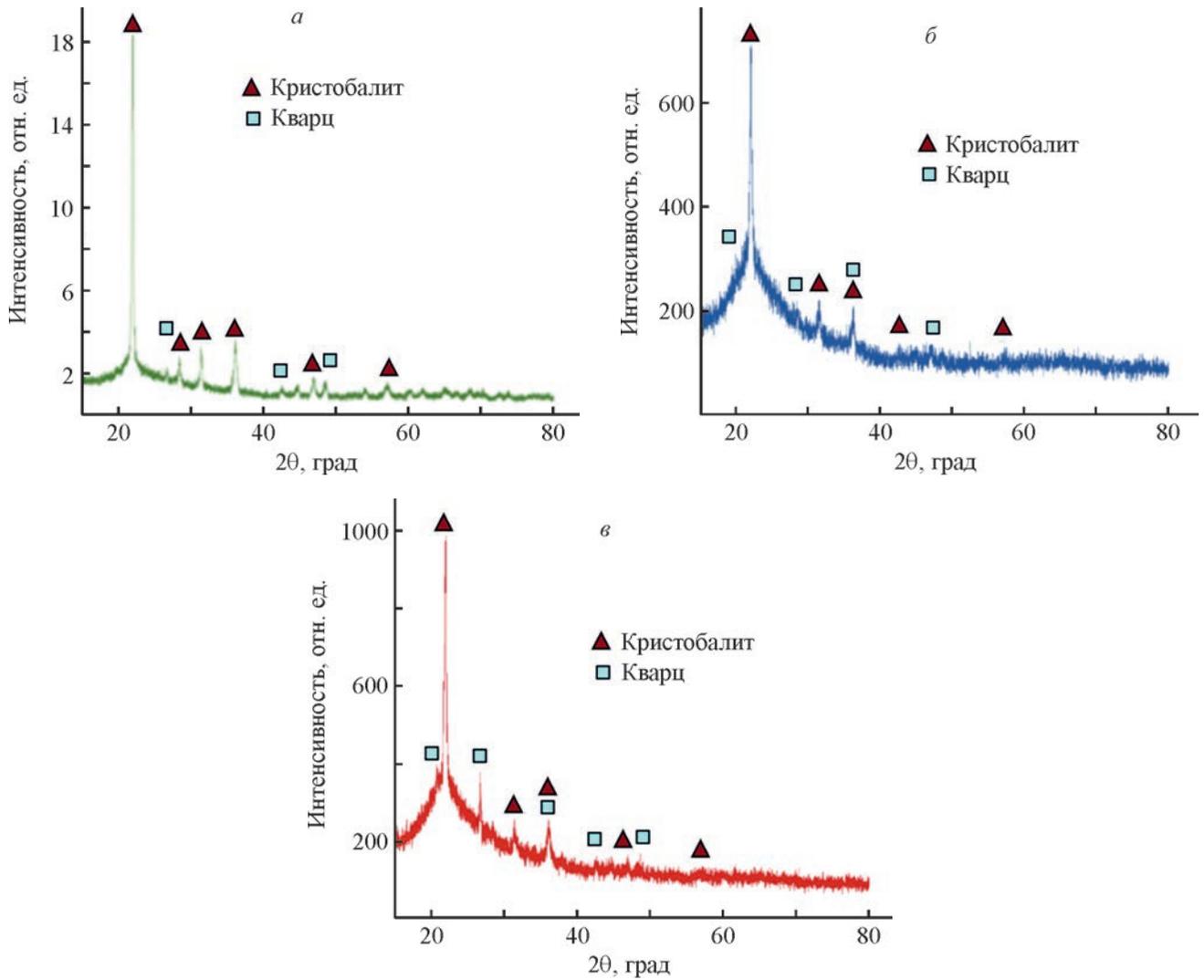


Рис. 3. Рентгенограммы керамических образцов, подвергнутых термообработке при 600°C.

Образец без обработки золями (а); образцы, обработанные золями № 1 (51.93% SiO<sub>2</sub>, 9.2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35.05% MgO, 3.82% ZrO<sub>2</sub>) (б) и 3 (57.57% SiO<sub>2</sub>, 5.81% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 31.81% MgO, 4.8% ZrO<sub>2</sub>) (в).

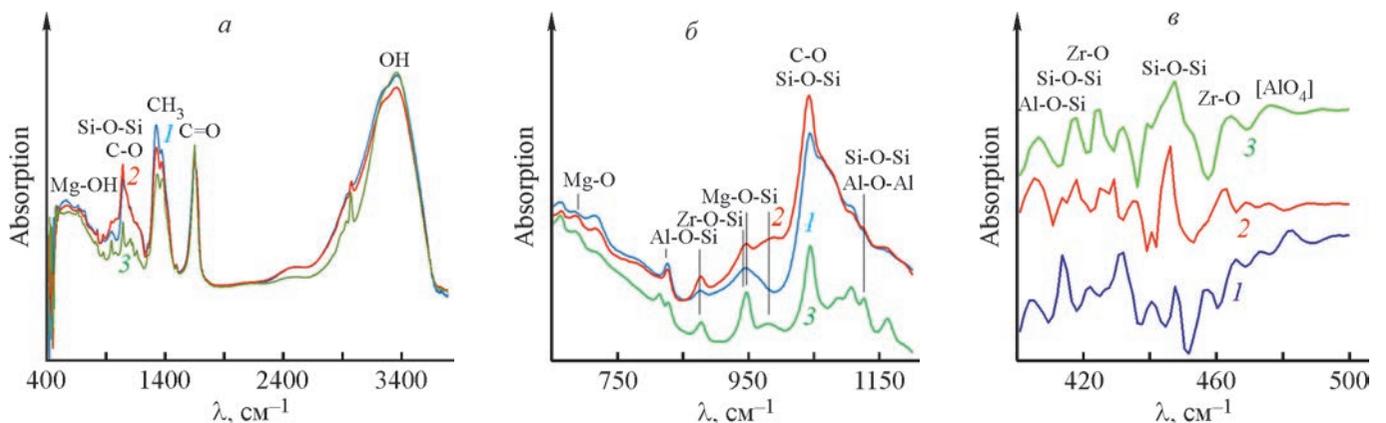


Рис. 4. ИК-спектры сырых композиционных гелей № 1 (51.93% SiO<sub>2</sub>, 9.2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35.05% MgO, 3.82% ZrO<sub>2</sub>) (1), 2 (59.39% SiO<sub>2</sub>, 8.54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23.51% MgO, 8.56% ZrO<sub>2</sub>) (2), 3 (57.57% SiO<sub>2</sub>, 5.81% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 31.81% MgO, 4.8% ZrO<sub>2</sub>) (3) (а, б) и геля № 2 (59.39% SiO<sub>2</sub>, 8.54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23.51% MgO, 8.56% ZrO<sub>2</sub>), подвергнутого термообработке при температуре 20 (1), 600 (2), 900°C (3).

щения, приписываемая колебаниям групп  $Si-O-Si$ , регистрируется в спектральном диапазоне  $1200-100\text{ см}^{-1}$  [19, 20].

ИК-спектры многокомпонентных сырых гелей (рис. 4, б) и ксерогелей, полученных в результате термообработки гелей при  $600$  и  $900^\circ\text{C}$  (рис. 4, в), содержат пики, соответствующие колебаниям структурных элементов в оксидных соединениях. Взаимное наложение этих полос поглощения не позволяет полностью провести идентификацию.

Пики с максимумами  $408$ ,  $557$  и  $830\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям структурных элементов  $Si-O-Al$ , наблюдаются в спектрах сырых гелей (рис. 4, б) и ксерогелей (рис. 4, в). Образование смешанной оксидной структуры, содержащей элементы  $Al-O-Si$ , наблюдалось ранее при комнатной температуре в смешанных сырых гелях  $Al_2O_3-SiO_2$  [21]. ИК-спектры сырых гелей (рис. 4, б) демонстрируют также присутствие пика при  $950\text{ см}^{-1}$ , который может быть связан с образованием структурных элементов  $Zr-O-Si$  [15, 22, 23].

В ИК-спектрах сырого геля фиксируются полосы, соответствующие колебаниям таких структурных элементов, как  $Al-O-Si$ ,  $Mg-O-Si$  и  $Zr-O-Si$ . Таким образом, образование смешанных многокомпонентных структур происходит уже на стадии формирования сырого геля.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, как сырой гель, так и ксерогель состоят из однородных субмикрометровых частиц, имеющих сферическую форму (рис. 5, а, б). На поверхности керамических образцов присутствуют крупные частицы, имеющие размер  $\sim 10\text{ мкм}$  (рис. 5, в, г). На снимках также фиксируются небольшие частицы, сформированные из гелей, расположенные на поверхности крупных частиц кремнезема и заполняющие пространство между ними.

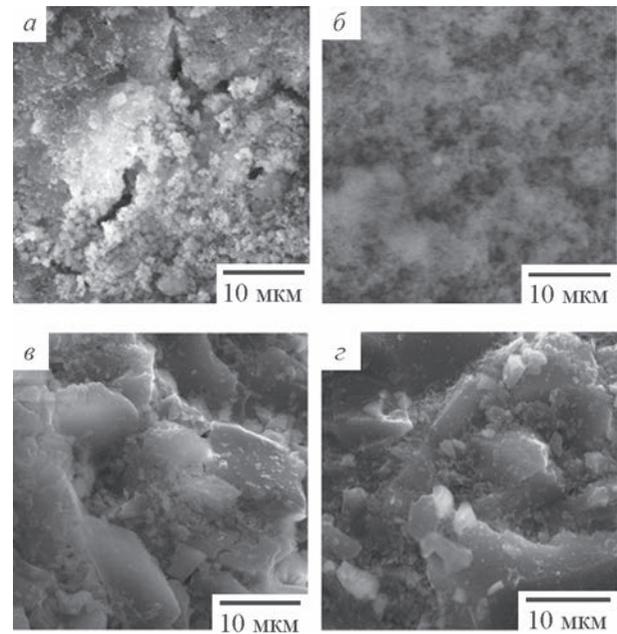


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки сырого геля № 4 ( $84.45\% SiO_2$ ,  $8.51\% Al_2O_3$ ,  $0\% MgO$ ,  $7.05\% ZrO_2$ ) (а); геля № 4 после термообработки при  $600^\circ\text{C}$  (б); керамических образцов, обработанных золей № 4 (в) и золей № 1 ( $51.93\% SiO_2$ ,  $9.2\% Al_2O_3$ ,  $35.05\% MgO$ ,  $3.82\% ZrO_2$ ) (г) и подвергнутых термообработке при  $600^\circ\text{C}$ .

Значительная часть поверхности керамического образца, обработанного золей № 2, покрыта мелкими частицами, но присутствуют также и крупные частицы, размер которых достигает сотен микрометров (рис. 6). Химический состав поверхности керамического образца значительно отличается от состава композиционного геля № 2, и содержание кремнезема значительно выше, чем в геле (табл. 2). Этот факт свидетельствует о том, что лишь часть поверхности керамического образца покрыта части-

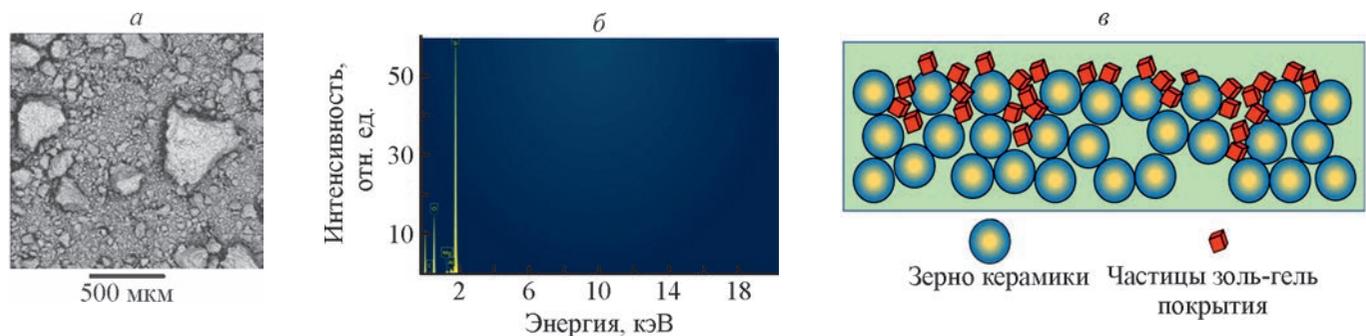


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок (а) и данные о химическом составе поверхности керамического образца, обработанного золей № 2 ( $59.39\% SiO_2$ ,  $8.54\% Al_2O_3$ ,  $23.51\% MgO$ ,  $8.56\% ZrO_2$ ) и подвергнутого термообработке при  $600^\circ\text{C}$  (б); иллюстративная схема структуры поверхностных слоев кварцевой керамики, подвергнутой обработке композиционными золями с последующей сушкой и термообработкой (в).

**Таблица 3**  
Влияние различных типов обработки кварцевой керамики на ее прочность на изгиб

Условия первичной термообработки	Состав золя для обработки керамики	Условия завершающей термообработки	Прочность на изгиб, МПа
—	—	—	1.2
—	№ 5 (98.02% SiO <sub>2</sub> , 0.67% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.31% MgO, 0% ZrO <sub>2</sub> )	—	8.7
1200°C, 1 ч	—	—	13.7
1200°C, 1 ч	—	600°C, 2 ч	17
1200°C, 1 ч	№ 1 (51.93% SiO <sub>2</sub> , 9.2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 35.05% MgO, 3.82% ZrO <sub>2</sub> )	600°C, 2 ч	19.7
1200°C, 1 ч	№ 2 (59.39% SiO <sub>2</sub> , 8.54% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 23.51% MgO, 8.56% ZrO <sub>2</sub> )	600°C, 2 ч	19.3
1200°C, 1 ч	№ 3 (57.57% SiO <sub>2</sub> , 5.81% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 31.81% MgO, 4.8% ZrO <sub>2</sub> )	600°C, 2 ч	22.1

Примечание. «—» — этап обработки не проводился для данного образца.

цами геля. Таким образом, можно предположить, что в процессе обработки композиционными золями пористой кварцевой керамики и последующих сушки и термообработки значительная часть пор заполняется частицами гелей.

Наименьшую прочность продемонстрировали керамические образцы, не подвергавшиеся термообработке (табл. 3). Обработка этих керамических образцов композиционным золем № 5 (98.02% SiO<sub>2</sub>, 0.67% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.31% MgO, 0% ZrO<sub>2</sub>) значительно увеличивает их механическую прочность. Наблюдаемое увеличение прочности керамики определяется дополнительным связыванием частиц кремнезема формирующейся структурой геля [4].

Термическая обработка при 1200°C в течение 1 ч значительно увеличивает прочность на изгиб керамических образцов (табл. 3). Упрочнение керамики при высокотемпературной обработке хорошо известно и широко используется на практике [1, 3, 4, 10, 24]. В процессе этой обработки происходит образование новых связей между частицами кремнезема и уплотнение керамического материала. Дополнительная термообработка при 600°C в течение 2 ч способствует дальнейшему увеличению прочности керамики.

К наибольшему увеличению прочности (до 19–22 МПа) приводит прокаливание керамических образцов при 1200°C с последующей обработкой золь-гель композицией системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> и дополнительной термообработкой при 600°C (табл. 3). На основании полученных экспериментальных результатов можно предположить, что наблюда-

емые высокие значения прочности определяются как дополнительным связыванием частиц кремнезема структурой сформировавшегося геля, так и предотвращением процессов кристаллизации кристобалита в структуре керамики.

### Выводы

Формирование гибридной структуры, содержащей структурные группы Si—O—Al, Si—O—Mg, Si—O—Zr, происходит на стадии сырых многокомпонентных гелей при комнатной температуре, при нагреве до 600°C материал сохраняет аморфную структуру, а термообработка при температурах  $T \geq 900^\circ\text{C}$  приводит к образованию различных оксидных кристаллов (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, энстатит, кордиерит и др.).

Обработка кварцевой керамики композиционными золями системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> с последующей сушкой и термообработкой 600°C значительно повышает механическую прочность керамического материала. Наблюдаемое существенное увеличение прочности кварцевой керамики определяется как дополнительным связыванием частиц кремнезема формирующимися элементами гелей, так и подавлением ими процессов образования кристобалита в структуре керамики.

Таким образом, обработка композиционными золями системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> может быть использована при производстве кварцевой керамики для повышения механической прочности материала и предотвращения образования фазы кристобалита.

### Финансирование работы

Данное исследование было поддержано Российским научным фондом (грант № 20-19-00559).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

С. К. Евстропьев — концепция работы, анализ литературных источников; В. М. Волынкин — синтез золь-гель композиций, расчет химического состава золь-гель покрытий и ксерогелей; А. С. Саратовский — нанесение золь-гель покрытия на керамические образцы, термообработка, проведение рентгеноструктурного анализа; Д. П. Данилович — исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии; В. В. Демидов — анализ прочности полученных материалов на изгиб; анализ литературных источников; К. В. Дукельский — анализ методом ИК-спектроскопии; Д. В. Булыга — анализ методом ИК-спектроскопии; обработка рентгеновских дифрактограмм; С. О. Сысолятин — анализ прочности полученных материалов на изгиб и обработка результатов.

### Информация об авторах

*Евстропьев Сергей Константинович*, д.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

*Саратовский Артем Сергеевич*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5171-6912>

*Данилович Дмитрий Петрович*, к.т.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7110-557X>

*Дукельский Константин Владимирович*, д.т.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>

*Волынкин Валерий Михайлович*, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6325-1507>

*Демидов Владимир Витальевич*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2545-2487>

*Булыга Дмитрий Владимирович*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>

*Сысолятин Сергей Олегович*  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-0813-3004>

### Список литературы

- [1] *Pivinskii Yu. E., Tsarev V. F., Tereshchenko Z. E., Koneva L. S.* The slip casting rate for quartz ceramics // *Refractories*. 1973. V. 14. P. 509–512. <https://doi.org/10.1007/BF01284421>
- [2] *Xu H., Liu J., Guo A., Du H., Hou Z.* Porous silica ceramics with relatively high strength and novel bimodal pore structure prepared by a tba-based gel-casting method // *Ceram. Int.* 2011. V. 38. N 2. P. 1725–1729. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.013>
- [3] *Dehghani P., Soleimani F.* Effect of cristobalite content on physical, dielectric constant, and bending strength of fused silica ceramics formed by slip casting method // *Advanced Ceram. Progr.* 2021. V. 7. N 22. P. 16–22. <https://doi.org/10.30501/ACP.2021.286931.1060>
- [4] *Wan Wei, Huang Chun-e, Yang Jian, Zheng Jinzhen, Qiu Tai.* Effect of sintering temperature on the properties of fused silica ceramics prepared by gel casting // *J. Electron. Mater.* 2014. V. 43. P. 2566–2569. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3112-7>
- [5] *Casasola R., Ma Rincón J., Romero M.* Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: A Review // *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. P. 553–582. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5981-y>
- [6] *Kaya G., Karasu B.* ZrO<sub>2</sub>–CaO–MgO–SiO<sub>2</sub> (ZrCMS) system glass-ceramic glazes suitable for porcelain tiles // *Proceeding of Austceram & The 3rd Int. Conf. of Advanced Materials Processing*. 2004. P. 301–302.
- [7] *Ferrari A. M., Barbieri L., Leonelli C., Manfredeni T., Siligardi C., Corradi A. B.* Feasibility of using cordierite glass-ceramics as tile glazes. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. N 7. P. 1757–1766. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03049.x>
- [8] *Bondioli F., Taurino R., Ferrari A. M.* Functionalization of ceramic tile surface by sol-gel // *J. Colloid Interf. Sci.* 2009. V. 334. N 2. P. 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.054>
- [9] *Pasiut K., Partyka J., Lesniak M., Jelen P., Olejniczak Z.* Raw glass-ceramics glazes from SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–MgO–Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O system modified by ZrO<sub>2</sub> addition — Changes of structure, microstructure and surface properties // *Open Ceram.* 2021. V. 8. 100188. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100188>
- [10] *Евстропьев С. К., Волынкин В. М., Шашкин А. В., Гатчин Ю. А., Дукельский К. В., Коробейников А. Г., Поляков В. И.* Влияние одностадийной обработки кварцевой керамики гелеобразующими растворами на прочностные характеристики // *Науч.-техн. вестн. информационных технологий, механики, оптики*. 2014. № 5. С. 46–51.
- [11] *Liu B., Gao M., Liu X., Zhao X., Zhang J., Yi X.* Thermal stable nanoporous ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> HYBRID aerogels for thermal insulation // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. N 11. P. 7299–7310. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01791>

- [12] Gorelova A. V., Evstropiev S. K., Efremov A. M., Konovalov A. V., Petrovskii G. T., Semenov A. D., Shashkin V. S. Inorganic sol-gel synthesis of monolithic silica glasses with the use of aerosils // *Glass Phys. Chem.* 1999. V. 25. N 3. P. 274–280.
- [13] Adachi T., Sakka S. The Role of N,N-dimethylformamide, A DCCA, in the formation of silica gel monoliths by sol-gel method // *J. Non-Cryst. Solids.* 1988. V. 99. N 1. P. 118–128. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90464-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90464-4).
- [14] Bortkevich A. V., Dymshits O. S., Zhilin A. A., Polushkin A. Yu., Tsenter M. Ya., Shashkin A. V., Golubkov V. V., B'en V.-B., Li K.-K., Pak E.-B. Study of phase transformation in titanium-containing magnesium-aluminum silicate glasses and glass-ceramics for diffuse reflectors // *J. Opt. Technol.* 2002. V. 69. N 8. P. 558–594. <https://doi.org/10.1364/JOT.69.000588>
- [15] Zandonà A., Moustrous M., Véron C. G. E., Canizarès A., Allix M. Glass-forming ability and ZrO<sub>2</sub> saturation limits in the magnesium aluminosilicate system // *Ceram. Int.* Elsevier, 2021. hal-03478059f. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.051>
- [16] Petrović R., Janačković D., Zec, S., Drmanić S. Ž., Kostić-Gvozdrenović L. J. Crystallization behavior of alkoxy-derived cordierite gels // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003. V. 28. N 1. P. 111–118. <https://doi.org/10.1023/1025649406466>
- [17] Tsai M.-T. Synthesis of nanocrystalline enstatite fiber via alkoxide sol-gel process // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. N 7. P. 1770–1772. <https://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00359.x>
- [18] Pagliari L., Dapiaggi M., Pavese A., Francescon F. A Kinetic study of the quartz-crystalite phase transition // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. N 15. P. 3403–3410. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.014>
- [19] Lange P. Evidence for disorder-induced vibration mode coupling in thin amorphous SiO<sub>2</sub> films // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 66. 201. <https://dx.doi.org/10.1063/1.344472>
- [20] Borrajo J. P., Liste S., Serra J., González P., Chiussi S., León B., Pérez-Amor M., Ylänen H. O., Hupa M. Influence of the network modifier content on the bioactivity of silicate glasses // *Key Eng. Mater.* 2004. V. 254–256. P. 23–26. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.254-256.23>
- [21] Damayanti N. P. Preparation of superhydrophobic pet fabric from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> hybrid: Geometrical approach to create high contact angle surface from low contact angle materials // *J. Sol-Gel Technol.* 2010. V. 56. P. 47–52. <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2271-0>
- [22] Ficheux M., Burov E., Aquilanti G., Trcera N., Montouillout V., Cormier L. Structural evolution of high zirconia aluminosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2020. V. 539. 120050. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120050>
- [23] Castro Y., Aparicio M., Moreno R., Durán A. Silica-zirconia sol-gel coating obtained by different synthesis routes // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2005. V. 34. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-3213-0>
- [24] Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBs. Part 8. Effect of alkali additions on ceramic sintering and cristobalitization in nonisothermal heating regime // *Refract. Industr. Ceram.* 2016. V. 57. P. 27–32. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9921-x>
-

## АДСОРБЦИЯ РОДАМИНА Ж ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЧАСТИЦАМИ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© Н. Д. Подложнюк<sup>1</sup>, А. А. Возняковский<sup>1</sup>, А. П. Возняковский<sup>2</sup>, С. В. Кидалов<sup>1</sup>,  
Е. А. Богачёва<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,  
194064, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева,  
198035, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1  
E-mail: nikigod.1@gmail.com

Поступила в Редакцию 28 июня 2023 г.

После доработки 11 августа 2023 г.

Принята к публикации 4 сентября 2023 г.

*В работе исследована адсорбционная способность малослойного графена, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, по отношению к родамину Ж. Показаны зависимости сорбционной емкости частиц малослойного графена от концентрации родамин Ж в водном растворе, температуры раствора и времени адсорбции. Обнаружено, что адсорбция родамин Ж на поверхности малослойного графена удовлетворительно описывается моделью Ленгмюра и Фрейндлиха. Данный процесс протекает в смешанно-диффузионном режиме и может быть описан кинетическим уравнением псевдотортого порядка.*

Ключевые слова: малослойный графен; графен; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; адсорбция; родамин Ж

DOI: 10.31857/S0044461823020093; EDN: OURRFK

Красители, используемые в различных отраслях промышленности, являются высокотоксичными соединениями и представляют серьезную опасность для окружающей среды и человека даже в крайне низких концентрациях [1]. Наиболее часто используемым методом очистки вод от органических красителей является адсорбция вследствие достаточно простого и относительно дешевого способа исполнения. В качестве сорбентов могут выступать различные углеродные материалы, такие как активированный уголь [2], технический углерод [3], высокодисперсный графит [4], углеродные нанотрубки [5], природные материалы (древесные опилки) [6] и др. Тем не менее

развитие современной промышленности требует повышения эффективности процессов очистки, вследствие чего ведутся поисковые исследования новых материалов для сорбции токсинов. Перспективными материалами для использования в качестве сорбентов могут служить графен и графеновые наноструктуры. Сорбционная емкость по отношению к органическим красителям у данных наноматериалов выше, чем у классических адсорбентов [7].

Графен — это углеродный наноматериал, структура которого состоит из атомов углерода, образующих плоскость из шестичленных циклов с  $sp^2$ -гибридизованными атомными орбиталями. Негибридизованные

электроны образуют одну общую  $\pi$ -систему, за счет которой возможна адсорбция молекул органического красителя в результате  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия. Была показана возможность использования графена при сорбции газов [8, 9], ароматических растворителей [10], ионов металлов [11]. Показано, что сорбционные свойства графеновых наноструктур зависят от методики их получения [12].

Следует, однако, отметить, что широкое использование графеновых материалов ограничивается высокой стоимостью их синтеза [13]. Для снижения себестоимости графена может быть использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [14].

Цель работы — исследование сорбционных свойств малослойного графена, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, по отношению к роданину Ж.

### Экспериментальная часть

Малослойный графен был синтезирован методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из целлюлозы (99.9%, Sigma-Aldrich, № 9004-34-6), по методике [14]. Изображения образца получены методом сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Mira-3M (TESCAN). Для получения СЭМ-изображений образец малослойного графена в виде порошка наносили на двухсторонний электропроводящий углеродный скотч шириной 8 мм Carbon conductive tape (TED PELLA, INC.). Рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3 ( $\text{CuK}\alpha$ , длина волны  $\lambda = 0.154051$  нм). Дисперсность порошков малослойного графена оценивали методом лазерной дифракции с использованием прибора Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical). Путем ультразвукового воздействия в течение 1 мин приготовлена водная суспензия частиц малослойного графена (концентрация частиц составляла 0.05 мас%) с помощью прибора Vilitek VBS-3H. ИК-спектры малослойного графена были получены с использованием спектрометра Инфралюм ФТ-08 (ООО «Люмэкс-маркетинг»).

Деионизованная вода, используемая в работе, была получена с помощью системы водоподготовки Arjum advance (Sartorius). Для исследования сорбционной способности малослойного графена по отношению к роданину Ж готовили раствор роданина Ж (ч.д.а., АО «Ленреактив») концентрацией  $100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  в деионизованной воде, из которого методом разбавления были

получены все остальные растворы. Исследование сорбции проводили в плоскодонных колбах емкостью 250 мл. В колбу добавляли раствор роданина Ж известной концентрации и порошок малослойного графена, после чего смесь выдерживали в исследуемых условиях на автовстряхивателе S-3.02 20M (ELMI). Малослойный графен отделяли методом центрифугирования при  $4000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  в течение 10 мин. Равновесную концентрацию раствора роданина Ж определяли по оптической плотности при 520 нм с помощью спектрофотометра УФ-1800 ECOVIEW (Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd). Удельную сорбционную емкость  $q_e$  рассчитывали по формуле

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} V, \quad (1)$$

где  $c_0$  — концентрация раствора роданина Ж до сорбции ( $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ),  $c_e$  — концентрация раствора роданина Ж после сорбции ( $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ),  $m$  — масса малослойного графена (г),  $V$  — объем раствора (л).

Влияние pH раствора на адсорбцию роданина Ж изучали в диапазоне pH 3–11 в 100 мл раствора, содержащего роданин Ж ( $5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ) и навеску малослойного графена, равную 50 мг. Для варьирования pH в исследуемую суспензию добавляли  $\text{HNO}_3$  (70%, Sigma-Aldrich, № 7697-37-2), разбавленную деионизованной водой до 1%, NaOH (98%, Sigma-Aldrich, № 1310-73-2) в виде 1%-ного раствора в деионизованной воде.

Влияние количества малослойного графена на удельную сорбционную емкость исследовали в растворе роданина Ж концентрацией  $5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  объемом 100 мл, навески малослойного графена составляли 12, 25, 50, 100, 200 мг.

Изучение влияния времени адсорбции на удельную сорбционную емкость проводили с использованием раствора роданина Ж концентрацией 5 и  $10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  и навески малослойного графена, равной 50 мг. Смеси раствора роданина Ж и малослойного графена выдерживали в интервале 5–240 мин на автовстряхивателе S-3.02 20M (ELMI).

Для изучения термодинамических закономерностей адсорбции использовали навеску малослойного графена 50 мг, внесенную в 100 мл раствора роданина Ж с исходными концентрациями от 1 до  $20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ , при температурах 293, 313 и 333 К. Контроль температуры проводили с помощью водных термостатов.

### Обсуждение результатов

Частицы малослойного графена имеют микрометровые латеральные размеры (рис. 1, а), методом ла-

зерной дифракции было обнаружено, что наибольшее количество частиц имеет размеры от 1 до 3 мкм. Для оценки количества слоев используемого малослойного графена были проведены исследования методом рентгеновской дифракции (рис. 1, б). С использованием данных о ширине пика 002 на полувысоте по формуле Шеррера был определен размер кристаллита (18.86 Å). Это в совокупности с данными о межплоскостном расстоянии (4.07 Å) позволило установить, что количество слоев в используемом образце малослойного графена не превышает 5 [15].

На ИК-спектре малослойного графена (рис. 1, в) присутствуют три высокоинтенсивные полосы — 1360, 1610 и 3350  $\text{см}^{-1}$ , наличие которых свидетельствует о наличии адсорбированной воды на поверхности малослойного графена [16]. Для удаления воды был проведен отжиг при 300°C в муфельной печи на воздухе в течение 30 мин. После отжига интенсивность полос при 1360 и 3350  $\text{см}^{-1}$  значительно умень-

шилась (рис. 1, з), что свидетельствует о снижении количества адсорбированной воды, при этом никаких новых полос функциональных групп обнаружить не удалось.

Низкоинтенсивная полоса при 2230  $\text{см}^{-1}$  соответствует колебанию нитрильной связи ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Следует отметить, что в области 1000–1800  $\text{см}^{-1}$  могут регистрироваться полосы, отвечающие за колебания связей  $\text{C}=\text{N}$  (1610  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{C}=\text{C}$  (1535–1590  $\text{см}^{-1}$ ), которые не удалось обнаружить.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в составе малослойного графена было обнаружено наличие кислорода 10 мас% и азота 10 мас% N.

Кислотность среды является одним из важнейших факторов, влияющих на процесс адсорбции. Адсорбция родамина Ж лучше всего протекает в кислой и нейтральной среде (рис. 2, а): при уменьшении pH раствора с 6 до 1.5 сорбционная емкость увели-

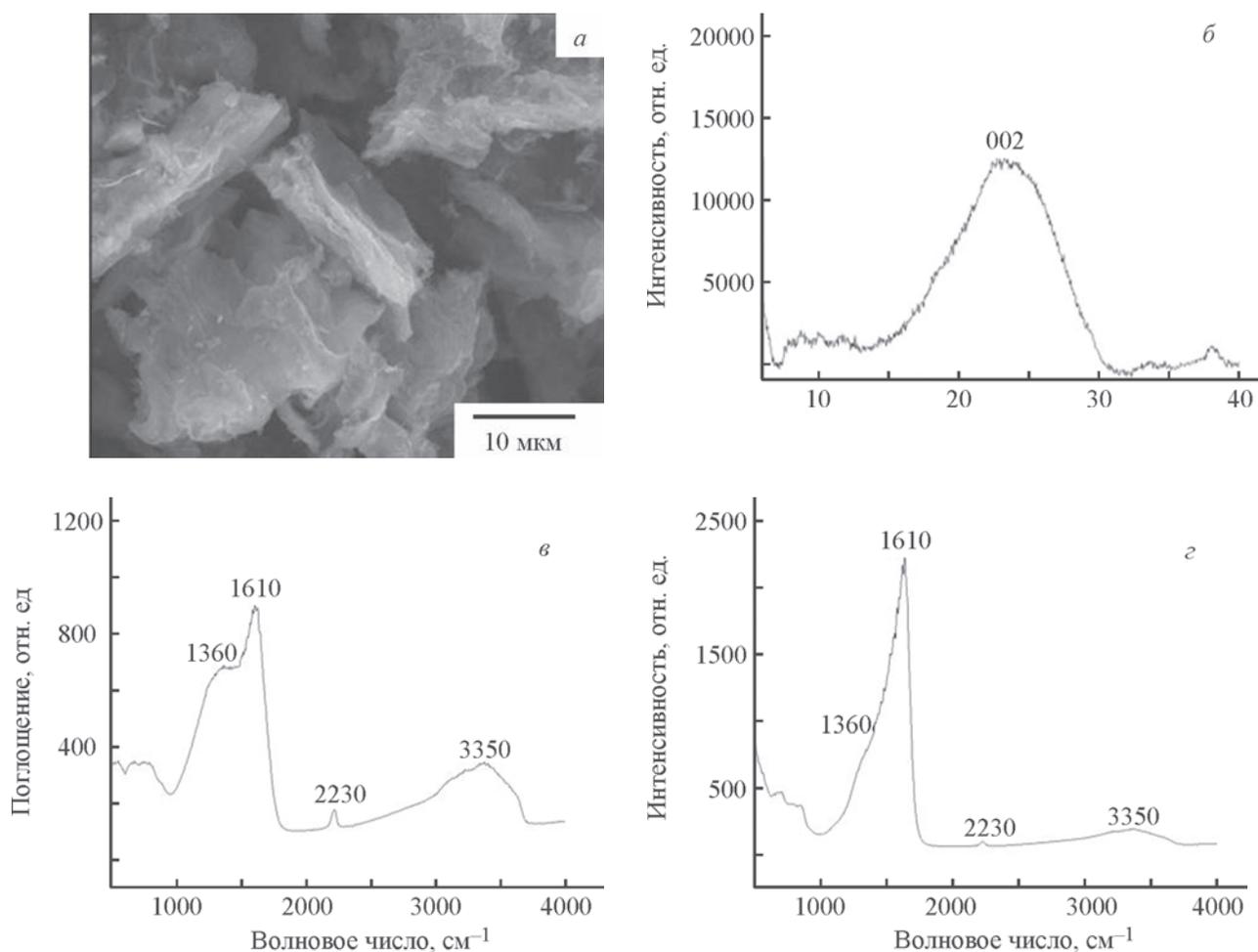


Рис. 1. Электронная микрофотография малослойного графена (а), рентгенограмма малослойного графена (б), инфракрасный спектр малослойного графена до (в) и после отжига при 300°C (з).

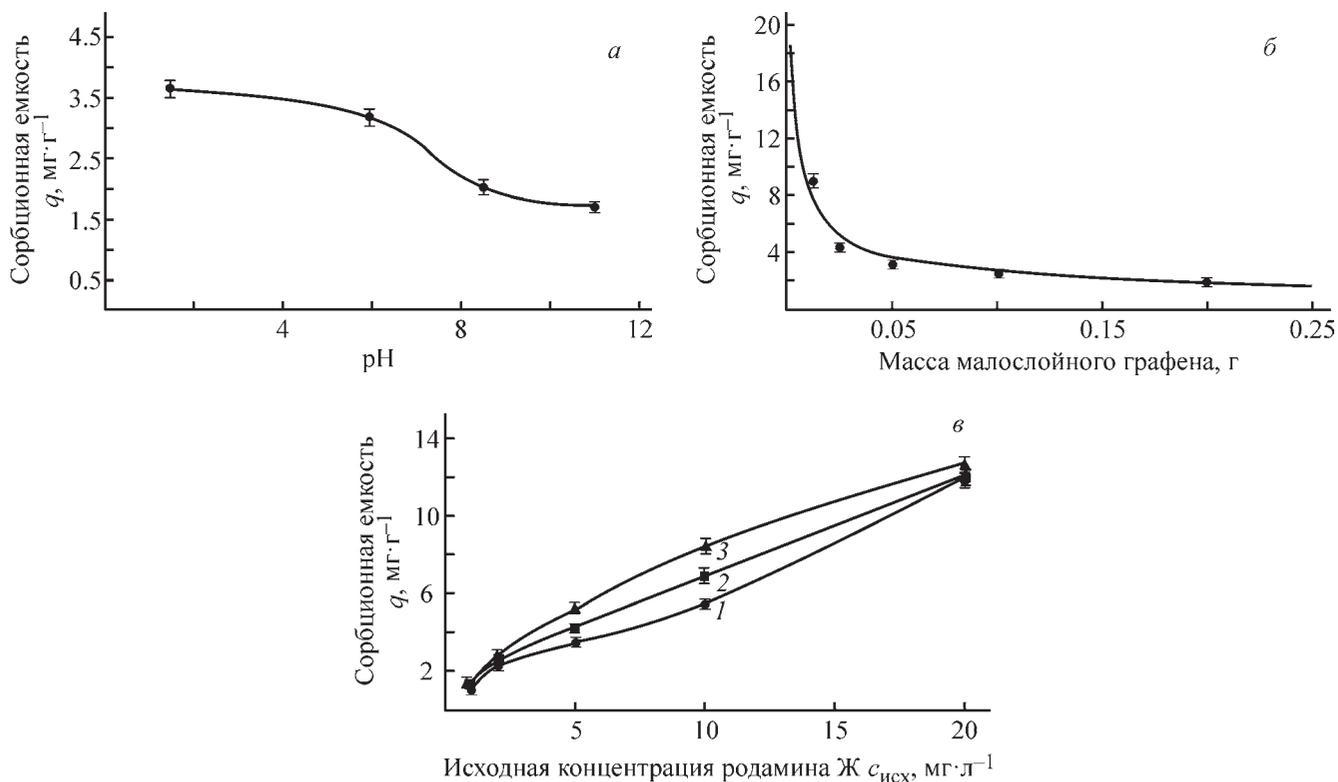


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости малослойного графена по отношению к роданину Ж от pH раствора (а), от массы малослойного графена в растворе (б), от концентрации роданина Ж при температуре 293 (1), 313 (2), 333 К (3) (в).

чивается с 3.2 до 3.7 мг·г<sup>-1</sup>, увеличение pH негативно сказывается на адсорбции, при pH 8.5 сорбционная емкость уменьшается до 2 мг·г<sup>-1</sup>, а при pH 11 — до 1.7 мг·л<sup>-1</sup>. Можно предположить, что в щелочной среде происходит нейтрализация положительно заряженных молекул роданина гидроксид-ионами, и взаимодействие малослойного графена с роданином Ж становится преимущественно гидрофобным. Однако данный механизм нуждается в дальнейшем исследовании.

Введение большего количества малослойного графена закономерно приводит к возрастанию степени извлечения роданина Ж из водного раствора, что связано с увеличением общей площади поверхности, на которой может сорбироваться краситель. Тем не менее при увеличении массы малослойного графена удельная сорбционная емкость уменьшается (рис. 2, б). Это может быть связано с тем, что при низких концентрациях малослойного графена все активные центры сорбции доступны, а с увеличением массы малослойного графена только часть центров адсорбции доступна для взаимодействия вследствие агрегации частиц. Увеличение температуры раствора с 293 до 333 К приводит к незначительному увеличе-

нию сорбционной емкости (рис. 2, в), что можно объяснить частичной деагрегацией частиц малослойного графена с образованием новых центров адсорбции [17]. Характер изотерм адсорбции свидетельствует о наличии у малослойного графена как микропор, так и макропор.

Для описания изотерм адсорбции роданина Ж на поверхности малослойного графена были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Ленгмюра предполагает, что адсорбция протекает на однородной поверхности, и адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой [18, 19]. Изотерма Ленгмюра представляет собой прямую, описываемую уравнением

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} k_L c_e}, \quad (2)$$

где  $c_e$  — равновесная концентрация раствора после сорбции (мг·л<sup>-1</sup>);  $q_{\max}$  — максимальная сорбционная емкость (мг·г<sup>-1</sup>);  $k_L$  — константа Ленгмюра, характеризующая взаимодействие адсорбата и адсорбента.

Уравнение Фрейндлиха является эмпирическим и описывает адсорбцию на гетерогенной поверхности [19, 20]:

**Таблица 1**  
Значения констант изотерм адсорбции родамина Ж на малослойном графене

Модель	Параметры модели	Значения параметров при температуре, К		
		293	313	333
Модель Ленгмюра	Максимальная сорбционная емкость $q_{\max}$ , мг·г <sup>-1</sup>	9.4	8.76	11.85
	Константа Ленгмюра $k_L$ , Л·мг <sup>-1</sup>	0.3	0.61	0.49
	Коэффициент детерминации $R^2$	0.95	0.97	0.98
Модель Фрейндлиха	Константа Фрейндлиха $k_F$ , Л·мг <sup>-1</sup>	1.97	2.75	3.25
	Эмпирический параметр $1/n$	0.61	0.53	0.54
	Коэффициент детерминации $R^2$	0.94	0.98	0.98

$$\lg q_e = \lg k_F + 1/n \lg c_e, \quad (3)$$

где  $k_F$  — константа Фрейндлиха, характеризующая сорбционную емкость;  $1/n$  — эмпирический параметр, характеризующий интенсивность адсорбции.

Константы  $q_{\max}$  и  $k_F$ , рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха, растут при повышении температуры, что свидетельствует о более эффективном взаимодействии родамина Ж с частицами малослойного графена при высоких температурах (табл. 1). Следует отметить, что рассчитанная максимальная сорбционная емкость сравнима с сорбционной емкостью активированного угля [21]. Однако в отличие от классических адсорбентов, таких как древесные опилки или активированный уголь, сорбционные свойства графеновых наноструктур, в том числе и малослойного графена, можно улучшить путем химической модификации поверхности, как, например, легированием металлами [22] или присоединением к полимерной цепи [23], что может увеличить сорбционную емкость в несколько раз. При этом стоит отметить, что увеличение сорбционной емкости путем химической модификации не всегда требует использования дорогих реагентов или методик. Кроме того, в случае решения опасных экологических проблем стоимость их решения не всегда является решающим фактором.

Динамическое равновесие достигается в течение 250 мин. Увеличение концентрации исходного раствора в 2 раза приводит к увеличению удельной сорбционной емкости на 33% (рис. 3).

Адсорбция может описываться кинетическими моделями псевдопервого (4) и псевдвторого (5) порядка [24] (табл. 2).

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303}, \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

где  $q_t$  и  $q_e$  — соответственно усредненная текущая и равновесная концентрации в сорбенте (мг·г<sup>-1</sup>),  $k_1$  — константа скорости адсорбции в модели псевдопервого порядка,  $k_2$  — константа скорости адсорбции в модели псевдвторого порядка,  $t$  — время сорбции.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что кинетика процесса сорбции лучше описывается кинетическим уравнением псевдвторого порядка, так как коэффициент детерминации  $R^2$  более близок к 1 и расчетное значение равновесной сорбционной емкости близко к экспериментальному.

Для определения лимитирующей стадии процесса адсорбции были использованы модели, описывающие внешнюю и внутреннюю диффузию:

$$\ln(1 - F) = -yt \quad (\text{внешняя диффузия}), \quad (6)$$

$$q_t = k_d \sqrt{t} + A \quad (\text{внутренняя диффузия}), \quad (7)$$

где  $F$  — скорость достижения диффузии ( $q_t/q_e$ );  $y$  — некоторая величина, постоянная при данных

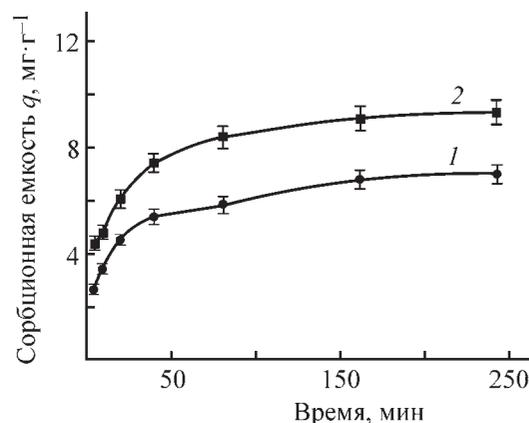


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости малослойного графена от времени сорбции. Концентрация родамина Ж в исходном растворе (мг·л<sup>-1</sup>): 1 — 5, 2 — 10.

Таблица 2

Параметры адсорбции родамина Ж на поверхности малослойного графена, рассчитанные по кинетическим моделям псевдопервого и псевдвторого порядка

Модель	Параметры модели	Концентрация исходного раствора родамина Ж, мг·л <sup>-1</sup>	
		5	10
Кинетическая модель псевдопервого порядка	Экспериментальная равновесная сорбционная емкость $q_e$ , мг·г <sup>-1</sup>	7.02	9.34
	Расчетная равновесная сорбционная емкость $q_e$ , мг·г <sup>-1</sup>	4.00	4.38
	Константа скорости адсорбции $k_1$ , 1/мин	0.0136	0.0022
	Коэффициент детерминации $R^2$	0.8757	0.9276
Кинетическая модель псевдвторого порядка	Экспериментальная равновесная сорбционная емкость $q_e$ , мг·г <sup>-1</sup>	7.02	9.34
	Расчетная равновесная сорбционная емкость $q_e$ , мг·г <sup>-1</sup>	7.28	9.54
	Константа скорости адсорбции $k_2$ , г·мг <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	0.0085	0.0090
	Коэффициент детерминации $R^2$	0.983	0.9962

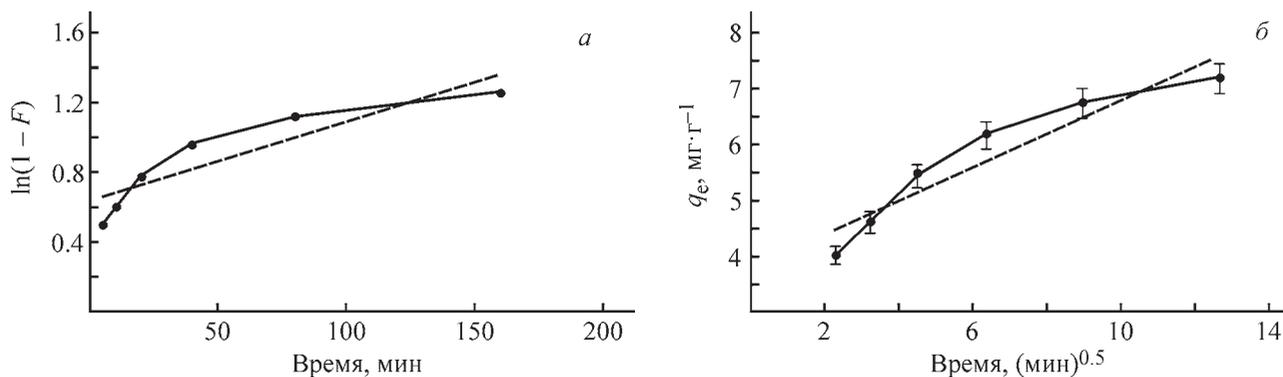


Рис. 4. Адсорбционные кривые, описывающие внешнюю диффузию (а), внутреннюю диффузию (б) родамина Ж к поверхности малослойного графена.

условиях;  $t$  — время (мин);  $k_d$  — константа скорости диффузии (мг·г<sup>-1</sup>·мин<sup>-0.5</sup>);  $A$  — коэффициент, пропорциональный толщине пленки, окружающей зерно сорбента.

Кинетические кривые сорбции в первые минуты процесса являются нелинейными. Это свидетельствует о том, что сорбция не может однозначно описываться только внутридиффузионной или только внешнедиффузионной моделью (рис. 4). Экспериментальные данные могут быть адекватно описаны линейной зависимостью в координатах  $F$  от  $\sqrt{t}$  при малых временах контакта фаз, однако наблюдается отклонение от линейности при степени завершенности процесса  $F > 0.8$ . Таким образом, полученный вид зависимостей в указанных координатах свидетельствует в пользу смешанно-диффузионной кинетики процесса сорбции и не позволяет однозначно выявить лимитирующую стадию [25].

## Выводы

Малослойный графен, получаемый в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, способен адсорбировать молекулы органических красителей. Выбранные условия синтеза позволяют получить материал, не уступающий по эффективности классическим сорбентам. Термодинамические и кинетические характеристики процесса адсорбции родамина Ж на поверхности малослойного графена присущи большинству нанокуглеродных материалов, а именно характер изменения сорбционной емкости при увеличении температуры и смешанно-диффузионный характер адсорбции. Основываясь на литературных данных, можно ожидать значительного увеличения сорбционной емкости малослойного графена за счет химической модификации поверхности, что будет являться целью дальнейших исследований.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № FFUG-2024-0019 «Функциональные углеродные наноструктурированные материалы».

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

Н. Д. Подложнюк и Е. И. Богачёва — изучение адсорбции родамина Ж; А. А. Возняковский — синтез малослойного графена; А. П. Возняковский и С. В. Кидалов — исследование структуры малослойного графена.

### Информация об авторах

Подложнюк Никита Денисович, м.н.с. ФТИ им. А. Ф. Иоффе

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4414-6066>

Возняковский Алексей Александрович, к.х.н., н.с. ФТИ им. А. Ф. Иоффе

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6482-172X>

Возняковский Александр Петрович, д.х.н., зав. лабораторией Научно-исследовательского института синтетического каучука

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5979-3661>

Кидалов Сергей Викторович, д.ф-м.н., в.н.с. ФТИ им. А. Ф. Иоффе

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5685-9899>

Богачёва Елизавета Ивановна, лаборант ФТИ им. А. Ф. Иоффе

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-3103-5850>

### Список литературы

- [1] Zümriye A. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A Review // Proc. Biochem. 2005. V. 40 N 3. P. 997–1026. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>
- [2] Hameed B. H., Din A. T. M., Ahmad A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies // J. Hazard. Mater. 2007. V. 141. N 3. P. 819–825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049>
- [3] Пьянова Л. Г., Корниенко Н. В., Седанова А. В., Лавренов А. В. Адсорбция ализаринового красного на техническом углероде // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 5. С. 596–602. <https://doi.org/10.31857/S0044461821050078>
- [4] P'yanova L. G., Kornienko N. V., Sedanova A. V., Lavrenov A. V. Adsorption of alizarin red onto carbon black // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 5. P. 601–606. <https://doi.org/10.1134/S1070427221050074>
- [5] Mingfei Z., Peng L. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by modified expanded graphite powder // Desalination. 2009. V. 249. N 1. P. 331–336. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.037>
- [6] Hamdaoui O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick // J. Hazard. Mater. 2006. V. 135. N 1. P. 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.062>
- [7] Liu T., Li Y., Dua Q., Suna J., Jiao Y., Yanga G., Wang Z., Xia Y., Zhang W., Wang K., Zhu H., Wu D. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene // Col. Surf. B. 2012. V. 90. P. 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019>
- [8] Kong L., Enders A., Rahman T. S., Dowben P. A. Molecular adsorption on graphene // J. Phys. Condens. Matter. 2014. V. 26. P. 1–27. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/44/443001>
- [9] Кулакова И. И., Лисичкин Г. В. Перспективы применения графеновых наноматериалов: сорбенты, мембраны, газовые сенсоры (обзор) // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 9. С. 1090–1103. <https://doi.org/10.31857/S0044461821090012>
- [10] Kulakova I. I., Lisichkin G. V. Prospects for using graphene nanomaterials: Sorbents, membranes, and gas sensors // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 9. P. 1177–1188. <https://doi.org/10.1134/S1070427221090019>
- [11] Zhao J., Wang Z., White J. C., Xing B. Graphene in the aquatic environment: Adsorption, dispersion, toxicity and transformation environ // Sci. Technol. 2014. V. 48. N 17. P. 9995–10009. <https://doi.org/10.1021/es5022679>
- [12] Xu J., Cao Z., Zhang Y., Yuan Z., Lou Z., Xu X., Wang X. A Review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism // Chemosphere. 2018. V. 195. P. 351–364. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.061>
- [13] Hossain F., Akther N., Zhou Y. Recent advancements in graphene adsorbents for wastewater treatment: Current status and challenges // Chin. Chem. Lett. 2020. V. 31. N 10. P. 2525–2538. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2020.05.011>
- [14] Whitener K. E., Sheehan E. Graphene synthesis // Diam. Relat. Mater. 2014. V. 46. P. 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.006>

- [14] *Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Kidalov S.* New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self propagating high-temperature synthesis method from biopolymers // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. N 4. ID 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>
- [15] *Vozniakovskii A., Voznyakovskii A., Kidalov S., Osipov V.* Structure and paramagnetic properties of graphene nanoplatelets prepared from biopolymers using self-propagating high-temperature synthesis // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 65. P. 869–878. <https://doi.org/10.1134/S0022476620050200>
- [16] *Puskar L., Petit T.* FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation // *Diam. Relat. Mater.* 2018. V. 89. P. 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005>
- [17] *Li Y., Du Q., Wang X., Zhang P., Wang D., Wang Z., Xia Y.* Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* by zinc chloride activation // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 183. N 1. P. 583–589. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.063>
- [18] *Langmuir I.* The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* 1918. V. 40. N 9. P. 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- [19] *Shams K., Sidqi A., Kamal M., Patil S.* Surfactant adsorption isotherms: A Review // *ACS Omega*. 2021. V. 6. N 48. P. 32342–32348. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>
- [20] *Freundlich H.* Über die Adsorption in Lösungen // *Zeitschrift für physikalische chemie*. 1907. V. 57. N 1. P. 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- [21] *Murugan M., Jansi M., Subramaniam P., Subramanian E.* Use of activated carbon prepared from *Prosopis spicigera* L. wood (PSLW) plant material for the removal of rhodamine 6G from aqueous solution // *Desalination Water Treat.* 2016. V. 57. N 7 P. 3048–3058. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.986204>
- [22] *Wang C., Feng C., Gao Y., Ma X., Wu Q., Wang Z.* Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 173. N 1. P. 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.041>
- [23] *Dong Z., Wang D., Liu X., Pei X., Chena L., Jin J.* Bio-inspired surface-functionalization of graphene oxide for the adsorption of organic dyes and heavy metal ions with a superhigh capacity // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 5034–5040. <https://doi.org/10.1039/C3TA14751G>
- [24] *Хамизова П. Х.* О кинетическом уравнении псевдо-второго порядка в сорбционных процессах // *ЖФХ*. 2020. Т. 94. № 1. С. 125–130. <https://doi.org/10.31857/S0044453720010148> [*Khamizov R. K.* A pseudo-second order kinetic equation for sorption processes // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. N 1. P. 171–176. <https://doi.org/10.1134/S0036024420010148>].
- [25] *Крижановская О. О., Синяева Л. А., Карпов С. И., Селеменев В. Ф., Бородина Е. В., Рёсснер Ф.* Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами // *Сорбцион. и хроматогр. процессы*. 2014. Т. 14. № 5. С. 784–794. <https://www.elibrary.ru/SXLCFF>
-

## МАГНИЕВЫЕ ВОДОРОД-ГЕНЕРИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА

© А. А. Арбузов<sup>1</sup>, С. А. Можжухин<sup>1</sup>, М. В. Лотоцкий<sup>1,2</sup>, Б. П. Тарасов<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Н. Н. Семенова, д. 1

<sup>2</sup> HySA Systems Centre of Competence, University of the Western Cape, Robert Sobukwe Rd., Bellville, 7535 South Africa

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

<sup>4</sup> Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Факультет физики, 101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20  
E-mail: arbuzov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2023 г.

После доработки 14 августа 2023 г.

Принята к публикации 5 сентября 2023 г.

*В работе приведены результаты исследования взаимодействия композитов  $MgH_2$  с графеноподобным или никель-графеновым материалом, полученных механохимической обработкой в атмосфере водорода, с водой и растворами лимонной кислоты различной концентрации. Установлено, что взаимодействие водного раствора лимонной кислоты с композитами характеризуется высокой скоростью: 98%-ный выход водорода достигается при мольном соотношении  $MgH_2$ :лимонная кислота = 1:1. Разработано устройство для получения компримированного водорода из композитов, которое может быть использовано в автономных мобильных установках для генерации водорода под высоким давлением с последующей его заправкой в баллоны.*

Ключевые слова: гидрид магния; водород; гидролиз; генератор водорода; графеноподобный материал; никель-графеновый материал; лимонная кислота

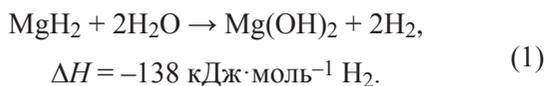
DOI: 10.31857/S004446182302010X; EDN: OTSOVR

Для успешного развития водородных энерготехнологий необходимы эффективные, безопасные и компактные системы хранения и транспортировки водорода. Из-за низкой плотности водорода ( $0.0001 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$  при н.у.), взрывоопасности, возможности диффузии через материалы предъявляются особые требования к системам хранения водорода, особенно для мобильных или портативных устройств. Поэтому на-

ряду с различными способами обратимого хранения водорода, основанными на физических процессах (компрессия, сжижение) и использовании материалов-аккумуляторов водорода (адсорбентов с высокой удельной поверхностью, обратимо взаимодействующих с водородом металлических фаз и жидких органических соединений и др.), в последнее время особое внимание уделяется генерации водорода путем

взаимодействия различных водород-генерирующих материалов с водой и водными растворами [1]. Одним из самых перспективных водород-генерирующих материалов является  $MgH_2$ , который наряду с высоким количеством выделяемого водорода (15.2 мас%  $H_2$  без учета массы воды) отличается от других распространенных реагентов гидролиза, таких как  $NaBH_4$  [2] или  $NaSi$  [3], дешевизной и экологической безопасностью. Кроме того, он стабилен в отсутствие влаги и, таким образом, характеризуется длительным сроком хранения и возможностью безопасной транспортировки.

Взаимодействие  $MgH_2$  с водой — экзотермический процесс, протекающий по реакции с образованием  $H_2$  и  $Mg(OH)_2$ :



Гидролиз  $MgH_2$  начинается сразу при контакте с водой, но образующийся  $Mg(OH)_2$  формирует пассивирующую пленку, в результате чего реакция резко замедляется вплоть до полной остановки, при этом количество выделившегося водорода составляет 10–20% от максимального. Для предотвращения образования пассивирующего слоя предлагаются различные методы, например ультразвуковое воздействие [4], сплавление  $Mg$  с другими металлами [5], использование алкохолиза вместо гидролиза [6].

Другим подходом к увеличению скорости реакции является использование добавок солей, например галогенидов  $Na$ ,  $K$ ,  $Al$  или  $Mg$ , в водный раствор или предварительное их смешение с  $MgH_2$  [7]. Предполагается, что при растворении соли во время гидролиза высвобождаются ионы водорода, которые способствуют разрушению слоя из основного  $Mg(OH)_2$ , что приводит к ускорению протекания реакции между  $MgH_2$  и водой. Скорость выделения водорода значительно зависит от способа введения галогенидов; так, скорость реакции с водой механообработанных смесей  $MgH_2$  с галогенидами ( $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $NH_4Cl$  и  $NH_4Br$ ) выше, чем при взаимодействии  $MgH_2$  с растворами соответствующих солей. При этом отмечается, что выход водорода не зависит от способа введения используемых солей. Также увеличение скорости гидролиза связано с выделением тепла при растворении соли.

Для дестабилизации или полного удаления пассивирующего слоя  $Mg(OH)_2$  предлагается использование кислот Бренстеда — водных растворов кислот или солей аммония [8]. К таким кислотам, используемым при генерации водорода, предъявляются следу-

ющие требования: растворимость соответствующей магниевой соли в воде; отсутствие агрессивности по отношению к материалам установки для получения водорода; отсутствие уноса паров кислоты, образованных в результате реакции с водородом; экологическая безопасность этих кислот и их магниевых солей. Этим требованиям удовлетворяют твердые органические кислоты (гликолевая, малоновая, лимонная и янтарная), их ангидриды или сложные эфиры, которые при взаимодействии с водой превращаются в соответствующие кислоты. В [9] авторы для генерации водорода предлагают использовать пасту, содержащую порошок  $MgH_2$  и сложные эфиры карбоновых кислот (1,2,3-пропантриолтриацетат, пентаэритриттетрастеарат или диизонониловый эфир 1,2-циклогександикарбоновой кислоты). Однако для преодоления пассивации путем использования кислот Бренстеда необходимо введение большого их количества.

Еще одним методом повышения реакционной способности  $MgH_2$  является его предварительная механическая активация [10]. Обработка в шаровой мельнице  $MgH_2$  и его смесей с различными добавками приводит к получению материала с низкоразмерными частицами и увеличивает скорость гидролиза. Положительное влияние механической активации  $MgH_2$  на процесс гидролиза связано с уменьшением агломерации частиц гидрида в процессе обработки, появлением дефектов и увеличением удельной поверхности материала. Для повышения эффективности механохимической обработки  $MgH_2$  используются различные добавки, среди которых — оксиды и галогениды металлов [11] и углеродные материалы. Установлено заметное повышение активности композитов  $MgH_2$  с углеродными материалами (графитом, углеродными нанотрубками и нановолокнами, графеновыми материалами) в реакциях термического разложения [12] и гидролиза [13].

Цель работы — выявление закономерностей генерации водорода при взаимодействии композитов  $MgH_2$  с графеноподобным/никель-графеновым материалом с водой или раствором лимонной кислоты, а также разработка методики получения компримированного водорода путем взаимодействия водород-генерирующего материала с водным раствором лимонной кислоты.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовались: магниевый порошок марки МПФ-3 (99.95 мас%, НПП «ХИММЕТПРОДУКТ») с размером частиц 100–

200 мкм; водород (99.999 об%, ООО «НИИ КМ»); графеноподобный и никель-графеновый материалы; лимонная кислота (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»). Высокоочищенный водород выделяли при нагревании изготовленного в нашей лаборатории металлгидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения  $\text{LaNi}_5$ . Конструкция, принцип действия и методика работы аналогичного аккумулятора описаны в [14]. Оксид графита получали окислением природного графита марки ГК-1 (содержание С не менее 99 мас%, золы <1 мас%, летучих соединений  $\leq 0.5$  мас%; влажность  $\leq 0.5\%$ ; ООО «Графит-Гарант») в смеси  $\text{KMnO}_4$  (ч.д.а., ООО ТД «ХИММЕД») и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ч.д.а., ООО ТД «ХИММЕД») с  $\text{NaNO}_3$  (ч.д.а., ООО ТД «ХИММЕД») [15]. Графеноподобный материал получали термическим восстановлением оксида графита в атмосфере  $\text{Ar}$  (99.998 об%, ООО «Центрогаз») при температуре  $900^\circ\text{C}$  [15]. Никель-графеновый материал представляет собой графеноподобный материал, на поверхности которого закреплены наночастицы никеля размером 1–5 нм в количестве 5 мас%. Такой материал был получен одновременным восстановлением водородом при  $500^\circ\text{C}$  оксида графита и никеля(II) из смеси, предварительно приготовленной лиофильной сушкой дисперсии оксида графита в водном растворе  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (98%, Sisco Research Laboratories) [16]. Гидрирование Mg и Mg-графеновых композитов проводили механохимическим методом. Для этого 1 г магниевого порошка или смеси Mg с графеноподобным/никель-графеновым материалом в стальном стакане со стальными шарами обрабатывали в атмосфере водорода под давлением 25 атм в планетарно-шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch GmbH) при скорости вращения  $500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  [12].

Для анализа полученных материалов использовали комплекс физико-химических методов. Элементный состав определяли на универсальном элементном CHNOS анализаторе vario MICRO cube (Elementar). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометрах ДРОН-УМ2 (НПО «Буревестник») и SIEMENS D500. Микрофотографии исследуемых материалов получены при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25 (Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH). pH растворов определяли портативным pH-метром Hanna HI 8314 (Hanna Instruments). Исследование полноты и скорости взаимодействия  $\text{MgH}_2$  и полученных композитов с водой или растворами лимонной кислоты различной концентрации проводили волюмометрическим методом при комнатной температуре, для чего 30 мг полученного композита помещали в трехгорлую кол-

бу с отводами для продувки аргоном, подачи воды (раствора лимонной кислоты) и соединения с измерительной бюреткой.

### Обсуждение результатов

Установлено [17], что добавка графеноподобного и никель-графенового материалов к Mg позволяет увеличить в среде водорода скорость механосинтеза  $\text{MgH}_2$  в 1.5–2 раза. Никель-графеновый материал выполняет как минимум три функции: 1 — является катализатором гидрирования, обеспечивая диссоциацию молекул водорода на атомы; 2 — увеличивает теплопроводность композиционного материала; 3 — препятствует спеканию высокодисперсных частиц при высокотемпературном разложении гидридных фаз. В процессе механохимического синтеза наряду с  $\alpha$ -фазой  $\text{MgH}_2$  во всех полученных образцах наблюдалось наличие метастабильной  $\gamma$ -фазы (рис. 1, а). Образец  $\text{MgH}_2$ , полученный механохимической обработкой чистого Mg, содержит примеси нанокристаллического MgO, предположительно образовавшегося в результате окисления высокоактивного мелкодисперсного  $\text{MgH}_2$  при работе с образцами и проведении исследований. Однако на рентгенограммах композитов с графеноподобным/никель-графеновым материалом рефлексы MgO имеют значительно меньшую интенсивность или не наблюдаются, что можно объяснить покрытием частиц  $\text{MgH}_2$ , которое способно предотвращать окисление образцов композитов. Определены параметры кристаллической решетки  $\alpha$ - $\text{MgH}_2$  (тетрагональная сингония:  $a = 0.4515 \text{ нм}$ ,  $c = 0.3019 \text{ нм}$ ) и  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  (орторомбическая сингония:  $a = 0.4526 \text{ нм}$ ,  $b = 0.5448 \text{ нм}$ ,  $c = 0.4936 \text{ нм}$ ). Размер частиц  $\text{MgH}_2$  во всех материалах, полученных механохимическим синтезом, находится в пределах от 0.5 до 5 мкм (рис. 1, б).

При реакции с водой полученного механохимическим методом  $\text{MgH}_2$  за 1 мин достигается степень превращения  $\alpha = 0.08$ , и к 13-й минуте проведения процесса  $\alpha$  составляет 0.12 (рис. 2, а, кривая 1). Максимальная скорость взаимодействия регистрируется на начальном этапе (до 30 с), затем она значительно снижается из-за образования пленки  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и через 2 мин с начала проведения реакции практически не зависит от времени. Зависимости степени превращения в реакции гидролиза от времени для композитов (рис. 2, а, кривые 2 и 3) имеют аналогичный характер. Степень превращения при взаимодействии с водой композитов  $\text{MgH}_2$  с графеноподобным/никель-графеновым материалом спустя 1 мин после начала взаимодействия составляет 0.16, а через 13 мин

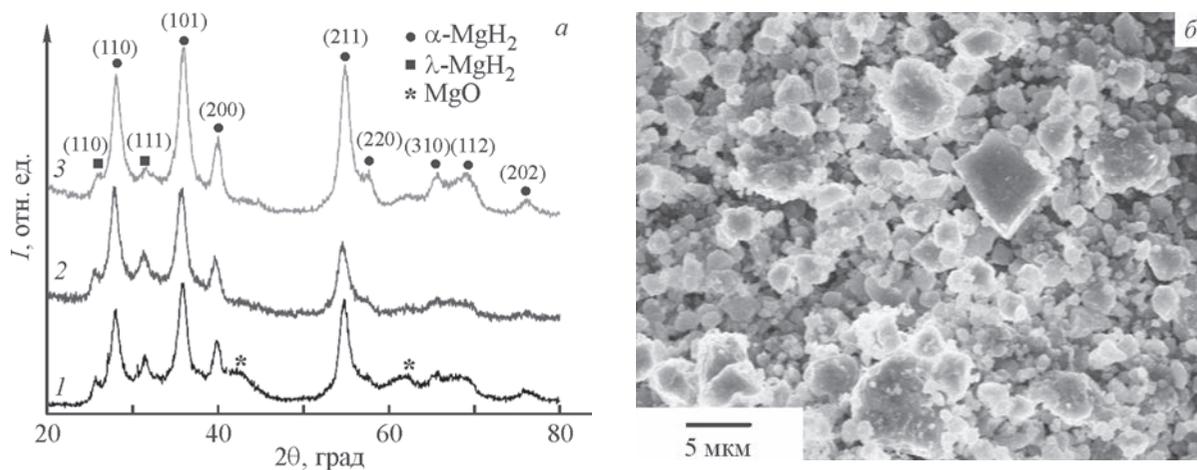


Рис. 1. Дифрактограммы: 1 —  $\text{MgH}_2$ , 2 — композита  $\text{MgH}_2$  с графеноподобным материалом, 3 — композита  $\text{MgH}_2$  с никель-графеновым материалом (а); микрофотография композита  $\text{MgH}_2$  с никель-графеновым материалом, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (б).

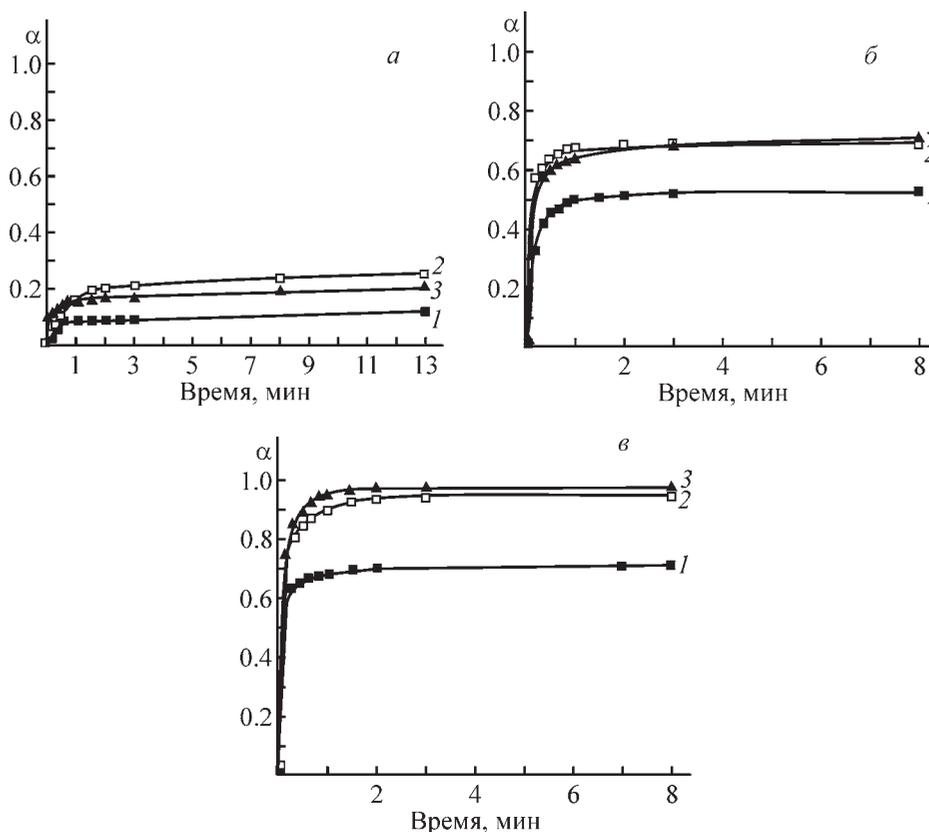


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени в реакции  $\text{MgH}_2$  (1), композитов  $\text{MgH}_2$  с графеноподобным (2) и никель-графеновым материалами (3) с водой (а), 0.1 М (б) и 0.3 М (в) раствором лимонной кислоты.

$\alpha$  достигает 0.25 и 0.21 соответственно. Добавка графеноподобного/никель-графенового материала в процессе механохимического синтеза  $\text{MgH}_2$  способствует увеличению степени превращения в реакции гидролиза в 1.8–2 раза (рис. 2, а). В [16] отмечалась

одинаковая реакционная способность  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций  $\text{MgH}_2$  по отношению к воде, поэтому высокое содержание  $\gamma$ -модификации  $\text{MgH}_2$  в композитах с графеноподобным/никель-графеновым материалом не является определяющим фактором в повышении

их активности. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с увеличением количества дефектов и уменьшением размера частиц в процессе механохимического синтеза за счет добавок графеноподобного/никель-графенового материала, которые способны стабилизировать субмикрометровые частицы  $MgH_2$  и препятствовать их агломерации.

Лимонная кислота  $[HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2COOH]$  является трехосновной, хорошо растворимой в воде (133 г в 100 г воды) органической кислотой, константы диссоциации для первой, второй и третьей ступеней при 25°C составляют  $7.4 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.8 \cdot 10^{-5}$  и  $4.0 \cdot 10^{-7}$  соответственно.\* Для исследования особенностей взаимодействия  $MgH_2$  с лимонной кислотой были определены рН растворов после проведения реакции при различном соотношении реагентов. Так, при мольном соотношении  $MgH_2$ :лимонная кислота, равном 3:2, после окончания реакции наблюдалось образование осадка  $Mg(OH)_2$ , а рН раствора составил 8.7 (рН исходного раствора лимонной кислоты — 1.2). После взаимодействия  $MgH_2$  с водным раствором лимонной кислоты при мольном соотношении 1:1 и 1:2 образование осадка  $Mg(OH)_2$  не наблюдалось, а рН конечного раствора составил 3.5 и 2.6 соответственно.

В течение первых 10 с взаимодействия  $MgH_2$  с 0.1 М раствором лимонной кислоты достигается максимальная скорость реакции, при этом  $\alpha$  составляет 0.33. Спустя 2 мин взаимодействия  $\alpha$  возрастает до 0.52 и в дальнейшем не зависит от времени. Зависимости  $\alpha$  от времени реакции раствора лимонной кислоты с композитами  $MgH_2$ /графеноподобный материал и  $MgH_2$ /никель-графеновый материал имеют схожий вид, однако реакции характеризуются более высокой скоростью на начальном этапе взаимодействия и большим выходом водорода по сравнению с  $MgH_2$ . Спустя 10 с взаимодействия  $\alpha$  составляет 0.52, а через 2 мин с начала проведения реакции достигает 0.68. Увеличение концентрации лимонной кислоты до 0.3 моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> (соответствует мольному соотношению  $MgH_2$ :лимонная кислота = 1:1) приводит к увеличению выхода водорода и скорости реакции при взаимодействии с механохимически синтезированными  $MgH_2$  и композитами  $MgH_2$  с графеноподобным и никель-графеновым материалами. Так, спустя 10 с реакции с  $MgH_2$  степень превращения составляет 0.59, а через 2 мин достигает 0.70. Степени превращения при взаимодействии 0.3 моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> раствора лимонной кислоты с композитами  $MgH_2$ /графенопо-

добный материал и  $MgH_2$ /никель-графеновый материал имеют схожие значения: 0.75 и 0.76 после 10 с и 0.95 и 0.98 после 2 мин соответственно. Увеличение скорости реакции и выхода водорода при введении в  $Mg$  графеноподобного/никель-графенового материала наряду с увеличением количества дефектов и стабилизацией субмикрометровых частиц  $MgH_2$  может быть связано с образованием буферного раствора цитрат магния/лимонная кислота, который способен поддерживать требуемый для полного завершения реакции рН, предотвращая образование пассивирующего слоя  $Mg(OH)_2$  на поверхности частиц  $MgH_2$ .

Ранее [18] сообщалось, что при взаимодействии  $MgH_2$  с раствором лимонной кислоты степень превращения, близкая к 1, достигается при мольном соотношении  $MgH_2$ :лимонная кислота = 1:2. Это приводит к существенным ограничениям при практическом применении, поскольку для производства 1 м<sup>3</sup> водорода (н.у.) необходимо 0.587 кг  $MgH_2$  и 8.574 кг лимонной кислоты. Использование композитов  $MgH_2$  с графеноподобным/никель-графеновым материалом позволяет получать водород с выходом 95–98% при мольном соотношении  $MgH_2$ :лимонная кислота = 1:1. Таким образом, при применении композитов, описанных в работе, для генерации водорода с высоким выходом необходимо в 2 раза меньше лимонной кислоты. Это значительно увеличивает возможность их практического применения, например, при создании мобильных автономных систем для генерации и компримирования водорода.

Получать и компримировать водород можно, используя стандартную аппаратуру: электролизер и компрессор, но такая схема непригодна для устройств, работающих в полевых условиях и требующих мобильных источников получения и компримирования водорода. Поэтому существует множество способов и устройств для решения вышеуказанной задачи, основанных на применении водород-генерирующих материалов, к которым предъявляются следующие требования: дешевизна, безопасность хранения и доступность [19, 20]. В ходе работы была разработана технология для получения компримированного водорода, которая может быть использована в автономных мобильных установках для генерации водорода под высоким давлением с последующей его заправкой в баллоны и использованием для питания топливных элементов, обеспечивающих работу беспилотных летательных аппаратов, телекоммуникационного оборудования, компьютерной техники и других автономных объектов электропотребления. Получение компримированного водорода заключается в проведении химической реакции водород-генерирующего мате-

\* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 251.

риала, в качестве которого могут быть использованы Mg, MgH<sub>2</sub> или описанные выше композиты MgH<sub>2</sub> с графеноподобным/никель-графеновым материалом, с жидким реагентом — раствором лимонной кислоты — в замкнутом объеме. Разработанное техническое решение включает устройство для получения компримированного водорода (рис. 3), в котором обеспечивается раздельное хранение водород-генерирующего материала в реакторе 1 и раствора лимонной кислоты в резервуаре 6. После открытия крана 4 раствор кис-

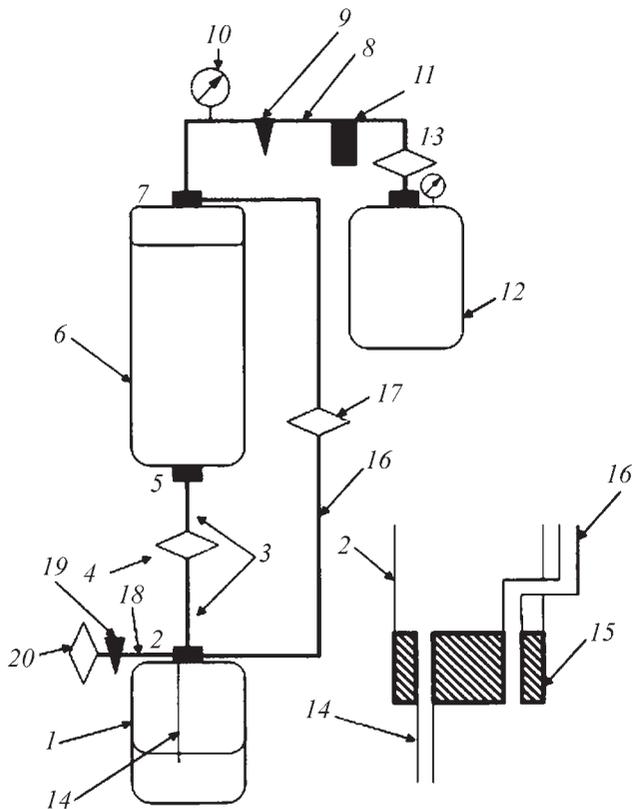


Рис. 3. Устройство для получения компримированного водорода.

1 — реактор, 2 — штуцер-дозатор, 3 — трубка для соединения реактора и резервуара, 4 — кран для отделения резервуара от реактора, 5 — штуцер для соединения резервуара с краном, 6 — резервуар, 7 — штуцер для соединения резервуара и газоотводной трубки с системой очистки водорода, 8 — трубка для соединения элементов системы очистки водорода, 9 — предохранительный клапан системы очистки водорода, 10 — датчик давления, 11 — фильтрующие элементы, 12 — заправляемый баллон, 13 — кран заправляемого баллона, 14 — трубка для подачи жидкого реагента, 15 — уплотнение штуцера-дозатора, 16 — газоотводная трубка, 17 — кран газоотводной трубки, 18 — трубка системы сброса избыточного давления, 19 — предохранительный клапан системы сброса избыточного давления, 20 — кран системы сброса избыточного давления.

лоты начнет поступать в реактор 1 сначала по трубке для соединения реактора и резервуара 3, затем — по трубке для подачи жидкого реагента 14, закрепленной при помощи уплотнения штуцера-дозатора 15 в штуцере-дозаторе 2, а выделяющийся водород по газоотводной трубке 16, снабженной краном 17, — в резервуар 6. При необходимости остановить наполнение заправляемого баллона 12 требуется закрыть кран для отделения резервуара от реактора 4. При этом для предотвращения разрушения реактора 1 из-за высокого давления водорода, образовавшегося в результате взаимодействия водород-генерирующего материала с лимонной кислотой, поступившей в реактор до закрытия крана 4, предусмотрено наличие системы сброса избыточного давления, состоящей из трубки системы сброса избыточного давления 18, предохранительного клапана 19 и (или) крана системы сброса избыточного давления 20. В качестве реактора и резервуара можно использовать композитные или любые другие баллоны, материал которых инертен к реагентам и продуктам реакции.

Для демонстрации работы разработанного устройства были проведены испытания по заполнению водородом композитного баллона объемом 1 л до давления 100 атм (рис. 4). В реактор 1 емкостью 1 л помещали навеску Mg массой 148 г, а в резервуар для хранения жидкого реагента 6 — 1.6 л лимонной кислоты концентрацией 4 моль·л<sup>-1</sup>. После начала взаимодействия Mg с лимонной кислотой подключенный к устройству баллон постепенно заполнялся водородом до давления 100 атм, при этом скорость и

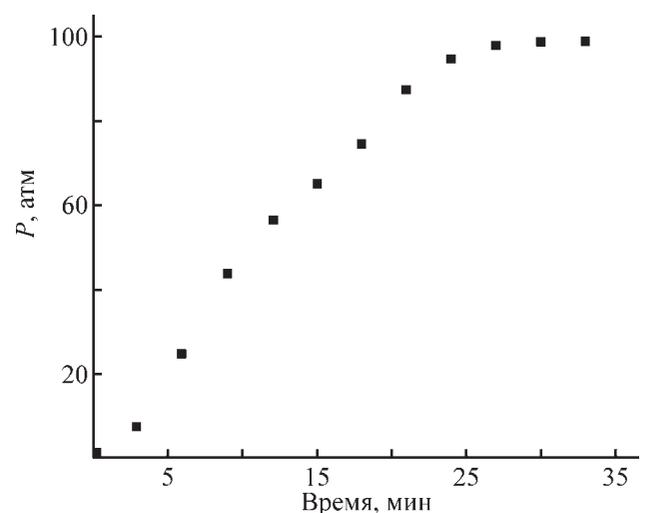


Рис. 4. Пример достижения давления 100 атм в процессе заполнения баллона водородом при помощи предлагаемого устройства.

полнота наполнения контролировались с помощью крана, соединяющего реактор 1 и резервуар 6.

Полное заполнение подключаемого баллона объемом 1 л до давления 100 атм достигается за 30 мин. Следует отметить, что невысокая скорость заполнения обусловлена контролируемым ограничением подачи лимонной кислоты в реактор из-за быстрого разогревания реакционной смеси, а также использованием в качестве водород-генерирующего материала Mg. Для увеличения скорости заполнения водорода необходимо обеспечить более эффективный теплообмен и применение описанных в статье композитов. Использование композитов MgH<sub>2</sub> с графеноподобным/никель-графеновым материалом также позволяет значительно снизить необходимое количество лимонной кислоты, что приведет к увеличению мобильности устройства.

### Выводы

Композиты MgH<sub>2</sub> с графеноподобным/никель-графеновым материалом могут быть использованы в качестве водород-генерирующих материалов, характеризующихся высокой скоростью выделения и большим выходом водорода.

Разработанный способ и созданное устройство могут быть использованы для заполнения баллонов компримированным водородом. Такое устройство обладает простой разборной конструкцией, функционирует без использования дополнительных источников энергии, позволяет получать водород и наполнять им один или несколько последовательно заправляемых баллонов до требуемого давления.

### Благодарности

При выполнении работы использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (мегагрант, соглашение №075-15-2022-1126).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Арбузов Артем Андреевич*, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1722-8322>

*Можжухин Сергей Александрович*

РИНЦ Author ID: 951634

*Лотоцкий Михаил Владимирович*, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8387-2856>

*Тарасов Борис Петрович*, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1062-3063>

### Список литературы

- [1] Liu Z., Zhong J., Leng H., Xia G., Yu X. Hydrolysis of Mg-based alloys and their hydrides for efficient hydrogen generation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 18988–19000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.063>
- [2] Abdelhamid H. N. A Review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 726–765. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186>
- [3] Agrawal T., Ajitkumar R., Prakash R., Nandan G. Sodium silicide as a hydrogen source for portable energy devices: A Review // *Mater. Today: Proc.* 2018. V. 5. P. 3563–3570. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.605>
- [4] Hiroi Sh., Hosokai S., Akiyama T. Ultrasonic irradiation on hydrolysis of magnesium hydride to enhance hydrogen generation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 1442–1447. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.093>
- [5] Kravchenko O. V., Sevastyanova L. G., Urvanov S. A., Bulychev B. M. Formation of hydrogen from oxidation of Mg, Mg alloys and mixture with Ni, Co, Cu and Fe in aqueous salt solutions // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 5522–5527. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.181>
- [6] Grosjean M.-H., Zidoune M., Huot J.-Y., Roué L. Hydrogen generation via alcoholysis reaction using ball-milled Mg-based materials // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. V. 31. P. 1159–1163. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.10.001>
- [7] Gan D., Liu Y., Zhang J., Zhang Y., Cao Ch., Zhu Y., Li L. Kinetic performance of hydrogen generation enhanced by AlCl<sub>3</sub> via hydrolysis of MgH<sub>2</sub> prepared by hydriding combustion synthesis // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 10232–10239. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.119>
- [8] Hiraki T., Hiroi S., Akashi T., Okinaka N., Akiyama T. Chemical equilibrium analysis for hydrolysis of magnesium hydride to generate hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 12114–12119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.012>

- [9] Pat. US 10239753 B2 (publ. 2019). Composite material for hydrolytically generating hydrogen, device for hydrolytically generating hydrogen, method for generating hydrogen, device for generating electric energy, and possible applications.
- [10] Pighin S. A., Urretavizcaya G., Bobet J.-L., Castro F. J. Nanostructured Mg for hydrogen production by hydrolysis obtained by MgH<sub>2</sub> milling and dehydriding // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 827. ID 154000. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154000>
- [11] Grosjean M.-H., Zidoune M., Roué L., Huot J.-Y. Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2006. V. 31. P. 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.01.001>
- [12] Tarasov B. P., Arbuzov A. A., Mozzhukhin S. A., Volodin A. A., Fursikov P. V., Lototskiy M. V., Yartys V. A. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 29212–29223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>
- [13] Лукашев Р. В., Яковлева Н. А., Клямкин С. Н., Тарасов Б. П. // *ЖНХ.* 2008. Т. 53. № 3. С. 389–396. <https://www.elibrary.ru/ijkqyh> [Lukashev R. V., Yakovleva N. A., Klyamkin S. N., Tarasov B. P. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. N 3. P. 343–349. <https://doi.org/10.1134/S0036023608030017>].
- [14] Сон В. Б., Шимкус Ю. Я., Можжухин С. А., Бочарников М. С., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П. Применение интерметаллидов (La,Ce)Ni<sub>5</sub> в системах водородного аккумулирования энергии // *ЖПХ.* 2020. Т. 93. № 9. С. 1332–1339. <https://doi.org/10.31857/S0044461820090108>
- [15] Son V. B., Shimkus Yu. Ya., Mozzhukhin S. A., Bocharnikov M. S., Fokina E. E., Tarasov B. P. Application of intermetallics (La,Ce)Ni<sub>5</sub> in hydrogen energy storage systems // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 9. P. 1380–1386. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090104>].
- [16] Пат. РФ 2660232 (опубл. 2018). Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения.
- [17] Tarasov B. P., Arbuzov A. A., Volodin A. A., Fursikov P. V., Mozzhukhin S. A., Lototskiy M. V., Yartys V. A. Metal hydride — Graphene composites for hydrogen based energy storage // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 896. ID 162881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162881>
- [18] Kushch S. D., Kuyunko N. S., Nazarov R. S., Tarasov B. P. Hydrogen-generating compositions based on magnesium // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. P. 1321–1325. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.115>
- [19] Pat. US 7037483 B2 (publ. 2006). Process for producing high-pressure hydrogen and system for producing high-pressure hydrogen.
- [20] Pat. US 8636961 B2 (publ. 2014). Fuels for hydrogen generating cartridges.