



# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

## Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии



18(2)

2023



ISSN 2410-6593 (Print)  
ISSN 2686-7575 (Online)

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine  
Chemical  
Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

Тонкие химические технологии =  
Fine Chemical Technologies  
Том 18, № 2, 2023

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =  
Fine Chemical Technologies  
Vol. 18, No. 2, 2023

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2>  
[www.finechem-mirea.ru](http://www.finechem-mirea.ru)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593>

**Тонкие химические технологии =  
Fine Chemical Technologies  
2023, том 18, № 2**

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, биохимию и биотехнологию, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

**Учредитель и издатель**

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»  
119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Периодичность: один раз в два месяца.

Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

**Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ.**

**Индексируется:**

SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts,  
РИНЦ (Science Index), RSCI,  
Ulrich's International Periodicals Directory

**Главный редактор:**

**Тимошенко Андрей Всеволодович** – д.т.н., к.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, [timoshenko@mirea.ru](mailto:timoshenko@mirea.ru)

**Заместитель главного редактора:**

**Фомичёв Валерий Вячеславович** – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, [fomichev@mirea.ru](mailto:fomichev@mirea.ru)

**Выпускающий редактор:**

**Дураков Сергей Алексеевич** – к.х.н., доцент, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, [durakov@mirea.ru](mailto:durakov@mirea.ru)

**Редакция:**

Зав. редакцией к.т.н. Г.Д. Середина  
Научные редакторы д.х.н., проф. Т.М. Буслаева  
д.х.н., проф. А.А. Ищенко  
д.т.н., проф. В.Ф. Корнюшко  
д.т.н., проф. А.В. Марков  
д.х.н., проф. Ю.П. Мирошников  
д.х.н., проф. В.А. Тверской  
Компьютерная верстка Л.Г. Семерня  
119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119.  
Тел.: +7 (499) 600-80-80 (#31288)  
E-mail: [seredina@mirea.ru](mailto:seredina@mirea.ru)

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. СМИ зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: **36924**

**ISSN 2410-6593 (Print)  
ISSN 2686-7575 (Online)**

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =  
Fine Chemical Technologies  
2023, Vol. 18, No. 2**

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including theoretical bases of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, biochemistry and biotechnology, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

**Founder and Publisher**

Federal State Budget  
Educational Institution of Higher Education  
“MIREA – Russian Technological University”  
78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.  
Publication frequency: bimonthly.  
The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

**The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation.**

**The journal is indexed:**

SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI,  
Ulrich's International Periodicals Directory

**Editor-in-Chief:**

**Andrey V. Timoshenko** – Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, [timoshenko@mirea.ru](mailto:timoshenko@mirea.ru)

**Deputy Editor-in-Chief:**

**Valery V. Fomichev** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, [fomichev@mirea.ru](mailto:fomichev@mirea.ru)

**Executive Editor:**

**Sergey A. Durakov** – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, [durakov@mirea.ru](mailto:durakov@mirea.ru)

**Editorial staff:**

Managing Editor Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina  
Science editors Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva  
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko  
Dr. Sci. (Eng.), Prof. Valery F. Kornushko  
Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov  
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Yuri P. Miroshnikov  
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Vladimir A. Tverskoy  
Desktop publishing Larisa G. Semernya  
86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russian Federation.  
Phone: +7 (499) 600-80-80 (#31288)  
E-mail: [seredina@mirea.ru](mailto:seredina@mirea.ru)

The registration number ПИ № ФС 77-74580 was issued in December 14, 2018 by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media of Russia

The subscription index of *Pressa Rossii*: **36924**

## Редакционная коллегия

**Блохин Андрей Викторович** – д.х.н., профессор Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>, [blokhin@bsu.by](mailto:blokhin@bsu.by).

**Верёвкин Сергей Петрович** – д.т.н., профессор Университета г. Росток, Росток, Германия. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>, [Sergey.verevkin@uni-rostock.de](mailto:Sergey.verevkin@uni-rostock.de).

**Жижин Константин Юрьевич** – член-корр. Российской академии наук (РАН), д.х.н., профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, [kyuzhizhin@igic.ras.ru](mailto:kyuzhizhin@igic.ras.ru).

**Иванов Игорь Владимирович** – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, [ivanov\\_i@mirea.ru](mailto:ivanov_i@mirea.ru).

**Кардона Карлос Ариэль** – PhD, профессор Национального университета Колумбии, Манисалес, Колумбия. Scopus Author ID 7004278560, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, [ccardonaal@unal.edu.co](mailto:ccardonaal@unal.edu.co).

**Койфман Оскар Иосифович** – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Российская Федерация. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, [president@isuct.ru](mailto:president@isuct.ru).

**Крут'ко Эльвира Тихоновна** – д.т.н., профессор Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь. Scopus Author ID 6602297257, [ela\\_krutko@mail.ru](mailto:ela_krutko@mail.ru).

**Мирошников Анатолий Иванович** – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, член Президиума РАН, председатель Президиума Пушкинского научного центра РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, [aiv@ibch.ru](mailto:aiv@ibch.ru).

**Музафаров Азиз Мансурович** – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, [aziz@ineos.ac.ru](mailto:aziz@ineos.ac.ru).

## Editorial Board

**Andrey V. Blokhin** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Belarusian State University, Minsk, Belarus. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>, [blokhin@bsu.by](mailto:blokhin@bsu.by).

**Sergey P. Verevkin** – Dr. Sci. (Eng.), Professor, University of Rostock, Rostock, Germany. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>, [Sergey.verevkin@uni-rostock.de](mailto:Sergey.verevkin@uni-rostock.de).

**Konstantin Yu. Zhizhin** – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Chem.), Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, [kyuzhizhin@igic.ras.ru](mailto:kyuzhizhin@igic.ras.ru).

**Igor V. Ivanov** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, [ivanov\\_i@mirea.ru](mailto:ivanov_i@mirea.ru).

**Carlos A. Cardona** – PhD (Eng.), Professor, National University of Columbia, Manizales, Colombia. Scopus Author ID 7004278560, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, [ccardonaal@unal.edu.co](mailto:ccardonaal@unal.edu.co).

**Oskar I. Koifman** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, [president@isuct.ru](mailto:president@isuct.ru).

**Elvira T. Krut'ko** – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus. Scopus Author ID 6602297257, [ela\\_krutko@mail.ru](mailto:ela_krutko@mail.ru).

**Anatolii I. Miroshnikov** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the RAS, Member of the Presidium of the RAS, Chairman of the Presidium of the RAS Pushchino Research Center, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, [aiv@ibch.ru](mailto:aiv@ibch.ru).

**Aziz M. Muzafarov** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, [aziz@ineos.ac.ru](mailto:aziz@ineos.ac.ru).

**Новаков Иван Александрович** – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, [president@vstu.ru](mailto:president@vstu.ru).

**Озерин Александр Никифорович** – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, [ozerin@ispm.ru](mailto:ozerin@ispm.ru).

**Пакканен Тапани** – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия.  
Scopus Author ID 7102310323, [tapani.pakkanen@uef.fi](mailto:tapani.pakkanen@uef.fi).

**Помбейро Армандо** – академик Академии наук Лиссабона, PhD, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института университета Лиссабона, Португалия.  
Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, [pombeiro@ist.utl.pt](mailto:pombeiro@ist.utl.pt).

**Пышный Дмитрий Владимирович** – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, [pyshnyi@niboch.nsc.ru](mailto:pyshnyi@niboch.nsc.ru).

**Сигов Александр Сергеевич** – академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, [sigov@mirea.ru](mailto:sigov@mirea.ru).

**Тойкка Александр Матвеевич** – д.х.н., профессор, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 6603464176, Researcher ID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, [a.toikka@spbu.ru](mailto:a.toikka@spbu.ru).

**Трохимчук Анджеј** – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша.  
Scopus Author ID 7003604847, [andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl](mailto:andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl).

**Тсivadze Аслан Юсупович** – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, [tsiv@phyche.ac.ru](mailto:tsiv@phyche.ac.ru).

**Ivan A. Novakov** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation.  
Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, [president@vstu.ru](mailto:president@vstu.ru).

**Alexander N. Ozerin** – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation.  
Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, [ozerin@ispm.ru](mailto:ozerin@ispm.ru).

**Tapani A. Pakkanen** – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland.  
Scopus Author ID 7102310323, [tapani.pakkanen@uef.fi](mailto:tapani.pakkanen@uef.fi).

**Armando J.L. Pombeiro** – Academician at the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, President of the Center for Structural Chemistry of the Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal.  
Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, [pombeiro@ist.utl.pt](mailto:pombeiro@ist.utl.pt).

**Dmitrii V. Pyshnyi** – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation.  
Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, [pyshnyi@niboch.nsc.ru](mailto:pyshnyi@niboch.nsc.ru).

**Alexander S. Sigov** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation.  
Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, [sigov@mirea.ru](mailto:sigov@mirea.ru).

**Alexander M. Toikka** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation.  
Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, [a.toikka@spbu.ru](mailto:a.toikka@spbu.ru).

**Andrzej W. Trochimczuk** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland.  
Scopus Author ID 7003604847, [andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl](mailto:andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl).

**Aslan Yu. Tsivadze** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation.  
Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, [tsiv@phyche.ac.ru](mailto:tsiv@phyche.ac.ru).

**СОДЕРЖАНИЕ**

**CONTENTS**

**Теоретические основы  
химической технологии**

*Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А.,  
Тимошенко А.В.*

Применение схем неадиабатической  
экстрактивной ректификации с предварительным  
отделением азеотропообразующих компонентов  
для разделения смеси ацетон–толуол–*n*-бутанол

83

*Колесникова И.Н., Лобанов Н.В., Лобанов В.Н.,  
Шшишков И.Ф.*

Исследование равновесной структуры  
молекулы 3,4-дицианофуросана

98

**Синтез и переработка полимеров  
и композитов на их основе**

*Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д.,  
Пыхтин А.А.*

Проектирование структуры и составов  
стойких к горению полимерных  
композиционных материалов с наполнителями-  
антипиренами на основе гидроксида магния

109

**Theoretical Bases  
of Chemical Technology**

*Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A.,  
Timoshenko A.V.*

Application of diabatic extractive distillation  
schemes with preliminary separation  
of azeotropic components for separation  
of acetone–toluene–*n*-butanol mixture

*Kolesnikova I.N., Lobanov N.V., Lobanov V.N.,  
Shishkov I.F.*

Quantum chemical research of the molecular  
structure of 3,4-dicyanofuroxan

**Synthesis and Processing of Polymers  
and Polymeric Composites**

*Brekhova K.A., Simonov-Emel'yanov I.D.,  
Pykhtin A.A.*

Projection of structure and compositions  
of resistance to burning polymer composite  
materials with flame retardants  
based on magnesium hydroxide

*Васильев И.Ю.*

Биокомпозиционные материалы на основе  
полиэтилена и амфифильного полимерного  
металлокомплекса железа

123

*Vasilyev I.Yu.*

Biocomposite materials  
based on polyethylene and amphiphilic  
polymer-iron metal complex

**Аналитические методы в химии  
и химической технологии**

*Ищенко А.А., Лазов М.А., Миронова Е.В.,  
Путин А.Ю., Ионов А.М., Стороженко П.А.*

Анализ наночастиц и наноматериалов  
методом рентгеновской фотоэлектронной  
спектроскопии

135

**Analytical Methods in Chemistry  
and Chemical Technology**

*Ischenko A.A., Lazov M.A., Mironova E.V.,  
Putin A.Yu., Ionov A.M., Storozhenko P.A.*

Analysis of nanoparticles and nanomaterials  
using X-ray photoelectron  
spectroscopy

---

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

---

**THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

---

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-83-97>



УДК 660:51.001.57+66

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Применение схем неадиабатической экстрактивной  
ректификации с предварительным отделением  
азеотропообразующих компонентов для разделения смеси  
ацетон–толуол–*n*-бутанол**

**П.С. Клаузнер<sup>✉</sup>, Д.Г. Рудаков, Е.А. Анохина, А.В. Тимошенко**

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия*

<sup>✉</sup> Автор для переписки, e-mail: [klauzner@mirea.ru](mailto:klauzner@mirea.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Исследование энергетической эффективности применения неадиабатической экстрактивной ректификации при разделении смеси ацетон–толуол–*n*-бутанол с диметилформамидом в качестве разделяющего агента в схеме с предварительным отделением азеотропообразующих компонентов.

**Методы.** В качестве основного метода исследования применялось математическое моделирование с использованием программного комплекса Aspen Plus V. 12. Моделирование парожидкостного равновесия производилось по уравнению локальных составов Non-Random Two Liquid. Параметрическая оптимизация неадиабатических схем проводилась по критерию приведенных энергетических затрат.

**Результаты.** На основе схемы экстрактивной ректификации смеси ацетон–толуол–*n*-бутанол с предварительным отделением азеотропообразующих компонентов было рассмотрено пять вариантов организации схем неадиабатической ректификации, как с использованием компрессора для достижения необходимой температуры потоков, так и без него.

**Выводы.** Показано, что применение неадиабатической экстрактивной ректификации в схеме разделения смеси ацетон–толуол–*n*-бутанол с диметилформамидом с предварительным отделением азеотропообразующих компонентов позволяет снизить приведенные энергетические затраты на 8.9–43.5%, при этом максимальное снижение энергозатрат достигается в схеме с использованием для обогрева колонны отделения азеотропообразующих компонентов верхних паровых потоков двух других колонн.

**Ключевые слова:** экстрактивная ректификация, теплоинтеграция, неадиабатическая ректификация, энергосбережение

**Для цитирования:** Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Применение схем неадиабатической экстрактивной ректификации с предварительным отделением азеотропообразующих компонентов для разделения смеси ацетон–толуол–*n*-бутанол. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(2):83–97. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-83-97>

## RESEARCH ARTICLE

# Application of diabatic extractive distillation schemes with preliminary separation of azeotropic components for separation of acetone–toluene–*n*-butanol mixture

Pavel S. Klauzner<sup>✉</sup>, Danila G. Rudakov, Elena A. Anokhina, Andrey V. Timoshenko

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>✉</sup>Corresponding author, e-mail: klauzner@mirea.ru

### Abstract

**Objectives.** The study aims to investigate the effectiveness of the use of various options for organizing the process of diabatic distillation in the separation of a mixture of acetone–toluene–*n*-butanol by extractive distillation using dimethylformamide as an entrainer in a scheme with preliminary separation of azeotropic components.

**Methods.** As the main research method, mathematical modeling in the Aspen Plus V. 12 software package was used. As a model for describing vapor–liquid equilibrium, the local composition Non-Random Two Liquid equation model was used. Parametric optimization of diabatic schemes was carried out according to the criterion of reduced energy costs.

**Results.** Based on the scheme for extractive distillation of an acetone–toluene–*n*-butanol mixture with preliminary separation of azeotropic components, five options for organizing diabatic distillation schemes were considered, both with and without use of a compressor to reach a required flows temperature.

**Conclusion.** It is shown that the use of diabatic schemes in the extractive distillation of a acetone–toluene–*n*-butanol mixture with dimethylformamide makes it possible to diminish the reduced energy costs by 8.9–43.5%. Meanwhile the maximum reduction in energy consumption is achieved in a scheme where upper vapor flows of two other columns are used to heat the azeotropic components separating column.

**Keywords:** extractive distillation, heat integration, diabatic distillation, energy saving

**For citation:** Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Application of diabatic extractive distillation schemes with preliminary separation of azeotropic components for separation of acetone–toluene–*n*-butanol mixture. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(2):83–97 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-83-97>

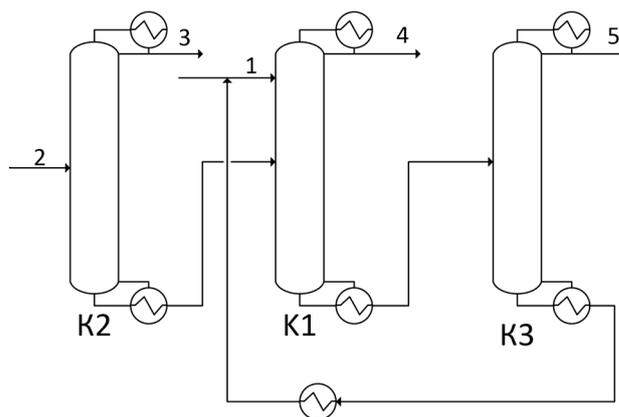
## ВВЕДЕНИЕ

Метод экстрактивной ректификации (ЭР) применяется в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза для разделения неидеальных смесей. Использование ЭР в крупнотоннажных процессах сопряжено со значительным энергопотреблением, что делает снижение энергетических затрат на ее проведение важной задачей. Как и в случае обычной ректификации, для этого могут быть использованы различные методы, в том числе внутренняя [1–3] и внешняя [4–6] теплоинтеграция, а также их сочетание [7–9].

Один из методов, позволяющий снижать энергетические затраты в процессе ЭР, заключается в применении схем неадиабатической ректификации, в которых осуществляется внешний подвод (или отвод) теплоты на тарелки колонн за счет интеграции тепла потоков между различными аппаратами схемы. Схемы неадиабатической ректификации обладают рядом преимуществ перед другими вариантами организации теплоинтеграции [10], однако особенности и закономерности их применения в ЭР в настоящее время практически не изучены.

В предыдущей работе [11] нами была проведена оценка энергоэффективности применения неадиабатической ректификации в схеме ЭР смеси ацетон–толуол–*n*-бутанол с диметилформамидом (ДМФА), в которой разделяющий агент используется в первой колонне схемы. На основе данной схемы, было предложено четыре схемы неадиабатической ректификации, две из которых оказались работоспособными без повышения давления паровых потоков в компрессорах, а в двух других для обеспечения необходимой для теплообмена разности температур требовалось применять сжатие потоков в компрессоре. Было показано, что за счет организации неадиабатического процесса приведенные энергетические затраты снижаются на 11–17%, при этом схемы неадиабатической ректификации с компрессором в рассматриваемом случае не имеют существенных преимуществ по энергоэффективности по сравнению со схемами без компрессора.

Цель данной работы заключается в синтезе схем неадиабатической ректификации на основе другого варианта традиционной схемы ЭР смеси ацетон–толуол–*n*-бутанол с ДМФА – схемы с предварительным выделением азеотропообразующих компонентов (рис. 1) – и оценке их энергетической эффективности.



**Рис. 1.** Схема ЭР смеси ацетон–толуол–*n*-бутанол с разделяющим агентом ДМФА с предварительным выделением азеотропообразующих компонентов. Здесь и далее: K1 – колонна ЭР; K2 – колонна выделения ацетона; K3 – колонна регенерации разделяющего агента; 1 – разделяющий агент ДМФА; 2 – исходная смесь; 3 – ацетон; 4 – толуол; 5 – *n*-бутанол.

**Fig. 1.** Scheme of extractive distillation of the acetone–toluene–*n*-butanol mixture with dimethylformamide (DMF) as the entrainer with preliminary separation of azeotropic components. Hereinafter: K1 – extractive distillation column, K2 – acetone–toluene separation column, K3 – entrainer regeneration column; 1 – entrainer (DMF); 2 – feed; 3 – acetone; 4 – toluene; 5 – *n*-butanol.

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование и определение оптимальных параметров схем выполняли в программном комплексе *Aspen Plus v.12.1* (*Aspen Technology*, США). В качестве исходных данных для разработки схем неадиабатической ректификации использовали результаты оптимизации традиционной схемы ЭР исследуемой смеси (рис. 1), полученные в диссертации Е.А. Анохиной<sup>1</sup>. Для описания парожидкостного равновесия в системе ацетон–толуол–*n*-бутанол с ДМФА применяли уравнение локальных составов Non-Random Two Liquid (NRTL) с параметрами, опубликованными Е.А. Анохиной.

Как и в предыдущей нашей работе [11], расчеты схем проводили на 1000 кг/ч исходной смеси, содержащий 71.3 мас. % ацетона, 14.7 мас. % толуола и 14.0 мас. % *n*-бутанола. Температура потока питания – 61.8 °С, давление – 101.3 кПа. Давление верха колонн было принято равным 101.3 кПа, рассматривались колонны с теоретическими

<sup>1</sup> Анохина Е.А. *Экстрактивная ректификация в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками*: дис. ... д-ра техн. наук. М. 2020. 549 с. [Anokhina E.A. *Extractive distillation in complexes with partially coupled heat and material flows*. Dr. Sci. Thesis (Eng.). Moscow, 2020. 549 p. (in Russ.).]

тарелками. Расчеты выполнялись в проектно-проверочном варианте с закрепленным качеством продуктовых потоков, которое было задано таким же, как и в работе [11] и диссертации Е.А. Анохиной, а именно: концентрация ацетона и *n*-бутанола 99.5 мас. %, концентрация толуола 99.6 мас. %, концентрация ДМФА 99.99 мас. %. Оптимальные рабочие параметры традиционной схемы из двух-отборных колонн приведены в табл. 1.

Для практической реализации схем неадиабатической ректификации необходимо обеспечить достаточную для обеспечения движущей силы теплообмена разность температуры потока, теплоту которого предполагается использовать (источник тепла), и температуры на тарелках отгонной секции

колонн, в которые это тепло направлено (приемник тепла). Как и в предыдущей нашей работе [11], при моделировании схем разность температур  $\Delta T$  между источником и приемником тепла принимали равной не менее 10 °С. Для оценки принципиальной возможности реализации схем неадиабатической ЭР с заданными параметрами теплообмена и предварительного выбора необходимой степени сжатия  $E_{comp}$  в компрессоре был проведен анализ температурных профилей всех колонн традиционной схемы, которые представлены на рис. 2.

Как можно видеть, наиболее высокие температуры наблюдаются на тарелках укрепляющих секций колонн К1 и К3. Температура на тарелках укрепляющей секции колонны К2 значительно

**Таблица 1.** Оптимальные рабочие параметры схемы ЭР с предварительным выделением азеотропообразующих компонентов (см. сноску 1)

**Table 1.** Optimal operating parameters of extractive distillation scheme with preliminary separation of azeotropic components (Footnote 1)

Параметры Parameters	К1	К2	К3
$N_{total}$	45	18	44
$N_F$	35	10	9
$N_S$	20	–	–
$Q_{reb}$ , кВт $Q_{reb}$ , kW	92.3	153.1	107.1
$Q_{cond}$ , кВт $Q_{cond}$ , kW	78.3	146.3	107.1
$R$	4.4	0.44	3.7
$T_{cond}$ , °C	110.3	56.2	117.8
$T_{reb}$ , °C	142.0	105.9	151.8
$S$ , кг/ч $S$ , kg/h	395.3	–	–
$T_S$ , °C	100	–	–
$Q_{total}$ , кВт $Q_{total}$ , kW	352.6		

*Примечание:* К1 – колонна ЭР; К2 – колонна выделения ацетона; К3 – колонна регенерации разделяющего агента;  $N_{total}$  – суммарное число тарелок в колонне;  $N_F$  – номер тарелки питания в колонне;  $N_S$  – номер тарелки с разделяющим агентом в колонне;  $Q_{reb}$  – тепловая нагрузка кипятильника;  $Q_{cond}$  – тепловая нагрузка конденсатора;  $R$  – флегмовое число;  $T_{cond}$  – температура конденсатора;  $T_{reb}$  – температура кипятильника;  $S$  – расход разделяющего агента;  $T_S$  – температура разделяющего агента;  $Q_{total}$  – суммарная тепловая нагрузка.

*Note:* K1 is the extractive distillation column; K2 is the acetone separation column; K3 is the entrainer regeneration column;  $N_{total}$  is the total number of plates in a column;  $N_F$  is the feed plate number in a column;  $N_S$  is the number of the plate with the entrainer in a column;  $Q_{reb}$  is the reboiler heat duty;  $Q_{cond}$  is the condenser heat duty;  $R$  is the reflux ratio;  $T_{cond}$  is the condenser temperature;  $T_{reb}$  is the reboiler temperature;  $S$  is the entrainer flow rate;  $T_S$  is the entrainer temperature;  $Q_{total}$  is the total heat duty.

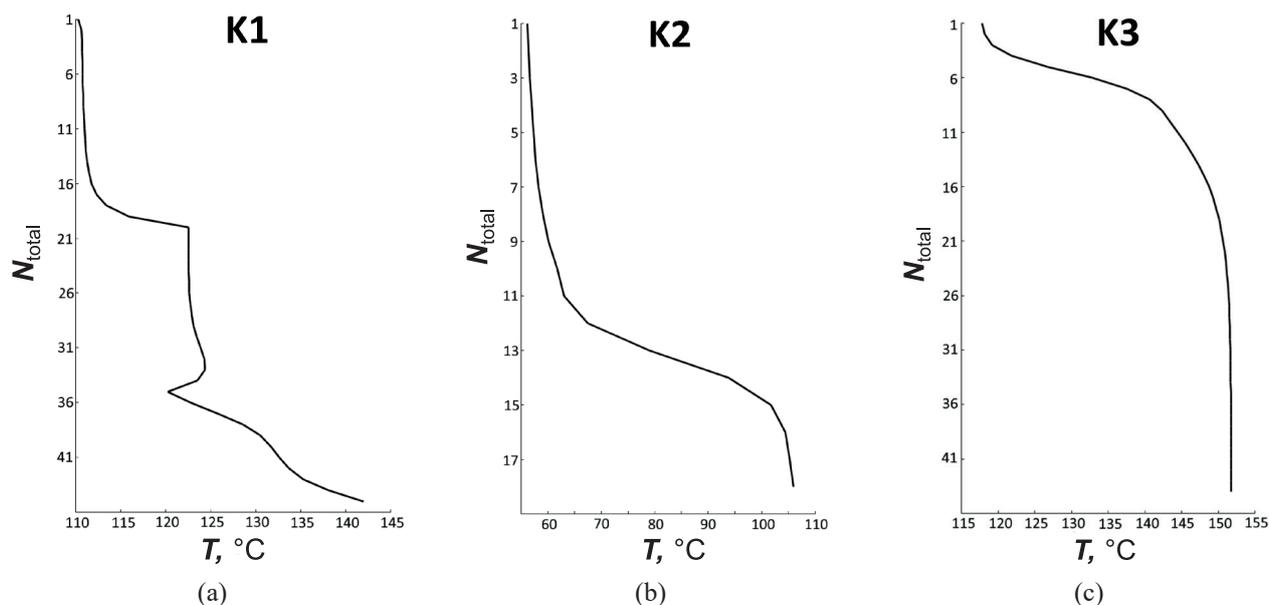


Рис. 2. Температурные профили колонн традиционной схемы ЭР:

(а) колонна K1, (б) колонна K2, (с) колонна K3.

Fig. 2. Temperature profiles of columns of conventional extractive distillation scheme:

(a) column K1, (b) column K2, (c) column K3.

ниже, поэтому для обеспечения переноса тепла в неадиабатических схемах рассматривали только верхние потоки пара колонн K1 и K3. Таким образом, на основе анализа профилей можно предложить пять вариантов схем неадиабатической ректификации (рис. 3):

Схема I (рис. 3а). Для обогрева колонны K2 используется верхний паровой поток колонны K3. При этом температуры потока достаточно, чтобы обеспечить подвод тепла к любой тарелке отгонной секции колонны K2 без дополнительного сжатия.

Схема II (рис. 3б). Обогрев колонны K2 обеспечивается за счет использования верхнего парового потока колонны K1. В этом случае подвод тепла без применения компрессора возможен на тарелки с 11-й по 14-ю.

Схема III (рис. 3с). Обогрев колонны K2 осуществляется одновременно с использованием паровых потоков колонн K1 и K3.

Схема IV (рис. 3д). Для обогрева колонны K3 применяется верхний поток пара колонны K1. В данном случае для обеспечения заданной разности температур  $\Delta T$  между источником и приемником тепла необходимо использовать компрессор со степенью сжатия не менее 2.4.

Схема V (рис. 3е). Для обогрева колонны K1 применяется верхний поток пара колонны K3. В данном случае для обеспечения движущей силы теплообмена также необходимо сжатие потока в компрессоре со степенями сжатия  $1.6 \leq E_{\text{comp}} \leq 2.2$ . При  $E_{\text{comp}} > 2.2$  возможна подача тепла в кипятильник

колонны K1 и, таким образом, реализация адиабатической схемы с тепловым насосом.

Отметим, что в схемах с компрессором перед ним установлен предварительный подогреватель для предотвращения возможной кавитации. Тепловая нагрузка на предварительный подогреватель обозначена  $Q_{\text{PH}}$ .

Сопоставление схем неадиабатической ректификации с традиционной схемой ЭР проводили по критерию приведенных энергетических затрат ( $Q_{\text{cons}}$ ), которые рассчитывали по формуле, предложенной авторами [12]:

$$Q_{\text{cons}} = Q_{\text{total}} + 3W_{\text{comp}}, \quad (1)$$

где  $Q_{\text{total}}$  – суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн, кВт, а  $W_{\text{comp}}$  – потребляемая компрессором мощность, кВт.

Корректное сопоставление схем предполагает сравнение их энергопотребления при оптимальном для каждой из них наборе рабочих параметров. Оптимальные параметры традиционной схемы ЭР определены в диссертации Е.А. Анохиной (сноска 1) и представлены в табл. 1.

Критерием оптимизации неадиабатических схем являлись приведенные энергетические затраты  $Q_{\text{cons}}$ , параметрами оптимизации – положение тарелки подвода тепла к отгонной секции колонны  $N_{\text{HE}}$ , количество подводимого тепла  $Q_{\text{HE}}$  и степень сжатия

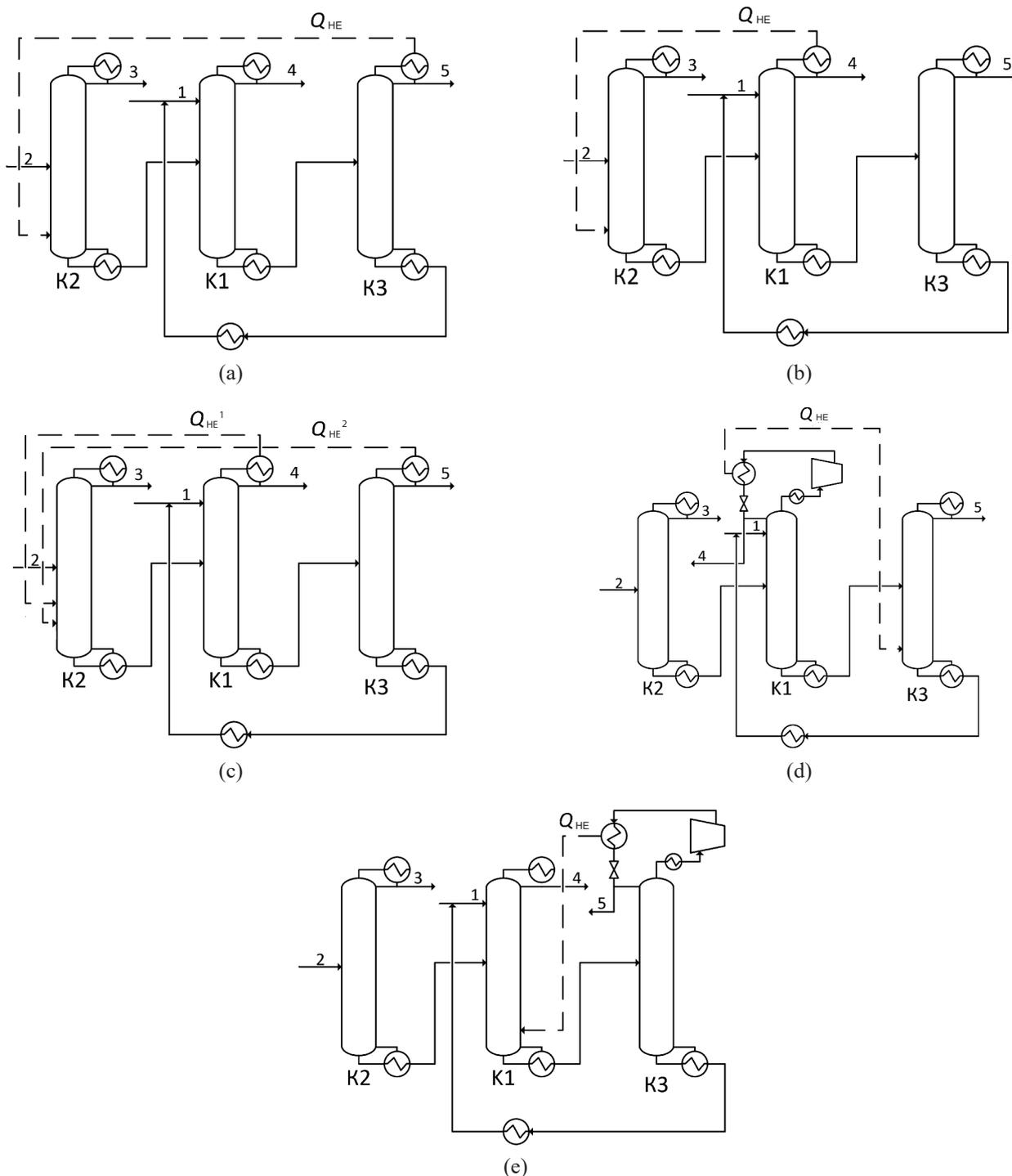


Рис. 3. Неадиабатические схемы ЭР: (а) Схема I, (б) Схема II, (с) Схема III, (д) Схема IV, (е) Схема V.

Fig. 3. Diabatic extractive distillation schemes: (a) Scheme I, (b) Scheme II, (c) Scheme III, (d) Scheme IV, (e) Scheme V.

в компрессоре  $E_{comp}$ , необходимая для обеспечения принятого значения  $\Delta T$ . При этом процедура оптимизации имела некоторые особенности для каждой из рассматриваемых схем.

Как уже указывалось, температуры потока, выходящего сверху колонны K3 ( $T_{cond} = 117.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в Схеме I достаточно, чтобы обеспечить подвод тепла к любой из тарелок отгонной секции колонны K2. При этом может быть использована

вся теплота, отдаваемая этим потоком при полной конденсации, 107.2 кВт. Таким образом, для данной схемы единственным параметром оптимизации является положение тарелки подвода тепла  $N_{HE}$ . Результаты, отражающие поиск оптимального положения  $N_{HE}$ , представлены в табл. 2.

Видно, что чем ближе к кипятильнику расположена тарелка подвода тепла  $N_{HE}$ , тем меньше флегмовое число и нагрузка на кипятильник колонны.

**Таблица 2.** Зависимость параметров колонны К2 неадиабатической Схемы I от положения тарелки подвода тепла  $N_{HE}$   
**Table 2.** Dependence of the parameters of column K2 for diabatic Scheme I on the position of the heat supply stage  $N_{HE}$

$N_{HE}$	$\frac{Q_{HE}, \text{кВт}}{Q_{HE}, \text{kW}}$	$\frac{Q_{reb}^{K2}, \text{кВт}}{Q_{reb}^{K2}, \text{kW}}$	$R^{K2}$
11	107.2	57.18	0.56
12	107.2	53.38	0.52
13	107.2	51.16	0.52
14	107.2	49.52	0.48
15	107.2	48.20	0.47
16	107.2	47.16	0.46
17	107.2	46.39	0.45

*Примечание:*  $N_{HE}$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменнике;  $Q_{HE}$  – тепловая нагрузка теплообменника; К2 – колонна выделения ацетона;  $Q_{reb}^{K2}$  – тепловая нагрузка кипятильника в К2;  $R^{K2}$  – флегмовое число в К2.

*Note:*  $N_{HE}$  is the heat supply plate number in the heat exchanger;  $Q_{HE}$  is the exchanger heat duty; К2 is the acetone separation column;  $Q_{reb}^{K2}$  is the reboiler heat duty in К2;  $R^{K2}$  is the reflux ratio in К2.

**Таблица 3.** Оптимальные рабочие параметры неадиабатической Схемы I  
**Table 3.** Optimal operation parameters for diabatic Scheme I

Параметры Parameters	К1	К2	К3
$N_{total}$	45	18	44
$N_{HE}$	–	17	–
$\frac{Q_{reb}, \text{кВт}}{Q_{reb}, \text{kW}}$	92.3	46.4	107.1
$R$	4.4	0.45	3.7
$\frac{Q_{HE}, \text{кВт}}{Q_{HE}, \text{kW}}$	–	107.2	–
$\frac{Q_{cons}, \text{кВт}}{Q_{cons}, \text{kW}}$	245.8		

*Примечание:*  $N_{total}$  – суммарное число тарелок в колонне;  $N_{HE}$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменнике;  $Q_{reb}$  – тепловая нагрузка кипятильника;  $R$  – флегмовое число;  $Q_{HE}$  – тепловая нагрузка теплообменника;  $Q_{cons}$  – приведенные энергозатраты схемы с теплоинтеграцией.

*Note:*  $N_{total}$  is the total number of plates in the column;  $N_{HE}$  is the heat supply plate number in the heat exchanger;  $Q_{reb}$  is the reboiler heat duty;  $R$  is the reflux ratio;  $Q_{HE}$  is the exchanger heat duty;  $Q_{cons}$  is the reduced energy consumption in the scheme with thermal integration.

Наиболее эффективным оказывается подвод тепла к нижней (17-й) тарелке колонны. Оптимальные рабочие параметры Схемы I представлены в табл. 3.

Аналогичным образом выполнялась оптимизация Схемы II, с той лишь разницей, что температуры верхнего парового потока колонны К1 ( $T_{cond} = 110.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) достаточно только для подвода тепла к тарелкам отгонной секции колонны К2

с 11-й по 14-ю. Результаты определения оптимального положения  $N_{HE}$  в колонне К2 Схемы II представлены в табл. 4, а оптимальные рабочие параметры неадиабатической Схемы II – в табл. 5.

Для Схемы III необходимо определить оптимальные положения двух тарелок подвода тепла –  $N_{HE}^1$  (от колонны К1) и  $N_{HE}^2$  (от колонны К3) – в колонну К2, а также количество подведенной

**Таблица 4.** Зависимость параметров колонны K2 неадиабатической Схемы II от положения тарелки подвода тепла  $N_{HE}$   
**Table 4.** Dependence of the parameters of column K2 for diabatic Scheme II on the position of the heat supply stage  $N_{HE}$

$N_{HE}$	$\frac{Q_{HE}, \text{кВт}}{Q_{HE}, \text{kW}}$	$\frac{Q_{reb}^{K2}, \text{кВт}}{Q_{reb}^{K2}, \text{kW}}$	$R^{K2}$
11	78.3	80.27	0.50
12	78.3	77.95	0.48
13	78.3	76.93	0.47
14	78.3	76.29	0.46

*Примечание:*  $N_{HE}$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменнике;  $Q_{HE}$  – тепловая нагрузка теплообменника; K2 – колонна выделения ацетона;  $Q_{reb}^{K2}$  – тепловая нагрузка кипятильника в K2;  $R^{K2}$  – флегмовое число в K2.

*Note:*  $N_{HE}$  is the heat supply plate number in the heat exchanger;  $Q_{HE}$  is the exchanger heat duty; K2 is the acetone separation column;  $Q_{reb}^{K2}$  is the reboiler heat duty in K2;  $R^{K2}$  is the reflux ratio in K2.

**Таблица 5.** Оптимальные рабочие параметры неадиабатической Схемы II  
**Table 5.** Optimal operation parameters for diabatic Scheme II

Параметры Parameters	K1	K2	K3
$N_{total}$	45	18	44
$N_{HE}$	–	14	–
$\frac{Q_{reb}, \text{кВт}}{Q_{reb}, \text{kW}}$	92.3	76.3	107.1
$R$	4.4	0.46	3.7
$\frac{Q_{HE}, \text{кВт}}{Q_{HE}, \text{kW}}$	–	78.3	–
$\frac{Q_{cons}, \text{кВт}}{Q_{cons}, \text{kW}}$	275.7		

*Примечание:*  $N_{total}$  – суммарное число тарелок в колонне;  $N_{HE}$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменнике;  $Q_{reb}$  – тепловая нагрузка кипятильника;  $R$  – флегмовое число;  $Q_{HE}$  – тепловая нагрузка теплообменника;  $Q_{cons}$  – приведенные энергозатраты схемы с теплоинтеграцией.

*Note:*  $N_{total}$  is the total number of plates in the column;  $N_{HE}$  is the heat supply plate number in the heat exchanger;  $Q_{reb}$  is the reboiler heat duty;  $R$  is the reflux ratio;  $Q_{HE}$  is the exchanger heat duty;  $Q_{cons}$  is the reduced energy consumption in the scheme with thermal integration.

теплоты, передаваемой от парового потока колонны K1 ( $Q_{HE}^1$ ) и парового потока колонны K3 ( $Q_{HE}^2$ ). Результаты оптимизации приведены в табл. 6.

Можно видеть, что количество тепла, выделяемое при полной конденсации паровых потоков, при положении  $N_{HE}^2 = 16$  или  $N_{HE}^2 = 17$  оказывается даже избыточным, и при реализации такой схемы дополнительный подвод тепла в кипятильник колонны K2 не требуется. При этом наименьшие значения флегмового числа в колонне K2 наблюдаются при  $N_{HE}^1 = 13$  и  $N_{HE}^2 = 17$ . Оптимальные рабочие параметры Схемы III представлены в табл. 7.

В Схеме IV (рис. 3d) температуры верхнего парового потока колонны K1 ( $T_{cond} = 110.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) недостаточно для обеспечения обогрева отгонной секции колонны K3. Для достижения необходимой разности температур требуется повышать давление потока в компрессоре. Таким образом, для данной схемы необходимо определять оптимальное положение тарелки  $N_{HE}$  и оптимальное значение степени сжатия в компрессоре  $E_{comp}$ . Из формулы (1) следует, что минимальное значение приведенных энергетических затрат ( $Q_{cons}$ ) будет достигаться при минимальном  $W_{comp}$ , а, соответственно, при минимальной  $E_{comp}$ , при которой обеспечивается необходимая разность

**Таблица 6.** Результаты поиска оптимальных рабочих параметров неадиабатической Схемы III  
**Table 6.** Results of the search for optimal operating parameters of the diabatic Scheme III

$N_{HE}^1$	$N_{HE}^2$	$\frac{Q_{HE}^1, \text{кВт}}{Q_{HE}^1, \text{kW}}$	$\frac{Q_{HE}^2, \text{кВт}}{Q_{HE}^2, \text{kW}}$	$R^{K2}$	$\frac{Q_{reb}^{K2}, \text{кВт}}{Q_{reb}^{K2}, \text{kW}}$
11	11	78.3	107.2	0.92	27.91
	12	78.3	107.2	0.87	22.80
	13	78.3	107.2	0.82	17.67
	14	78.3	107.2	0.76	11.95
	15	78.3	107.2	0.70	5.25
	16	68.6	107.2	0.59	0.00
	17	54.0	107.2	0.47	0.00
12	11	78.3	107.2	0.87	23.25
	12	78.3	107.2	0.86	22.17
	13	78.3	107.2	0.81	17.04
	14	78.3	107.2	0.76	11.29
	15	78.3	107.2	0.69	4.49
	16	66.0	107.2	0.57	0.00
	17	52.6	107.2	0.46	0.00
13	11	78.3	107.2	0.83	18.55
	12	78.3	107.2	0.82	17.45
	13	78.3	107.2	0.81	16.47
	14	78.3	107.2	0.75	10.70
	15	78.3	107.2	0.68	3.80
	16	64.7	107.2	0.56	0.00
	17	51.9	107.2	0.45	0.00
14	11	78.3	107.2	0.78	13.32
	12	78.3	107.2	0.76	12.15
	13	78.3	107.2	0.75	11.11
	14	78.3	107.2	0.74	10.15
	15	78.3	107.2	0.68	3.13
	16	63.2	107.2	0.54	0.00
	17	51.3	107.2	0.49	0.00

*Примечание:*  $N_{HE}^1$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменнике в колонну K2 от колонны K1;  $N_{HE}^2$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменнике в колонну K2 от колонны K3;  $Q_{HE}^1$  – тепловая нагрузка теплообменника от парового потока колонны K1;  $Q_{HE}^2$  – тепловая нагрузка теплообменника от парового потока колонны K3; K2 – колонна выделения ацетона;  $Q_{reb}^{K2}$  – тепловая нагрузка кипятильника в K2;  $R^{K2}$  – флегмовое число в K2.

*Note:*  $N_{HE}^1$  is the heat supply plate number in the heat exchanger to column K2 from column K1;  $N_{HE}^2$  is the heat supply plate number in the heat exchanger to column K2 from column K3;  $Q_{HE}^1$  is the exchanger heat duty from the steam flow of column K1;  $Q_{HE}^2$  is the exchanger heat duty from the steam flow of column K3; K2 is the acetone separation column;  $Q_{reb}^{K2}$  is the reboiler heat duty in K2;  $R^{K2}$  is the reflux ratio in K2.

Таблица 7. Оптимальные рабочие параметры неадиабатической Схемы III  
 Table 7. Optimal operation parameters for diabatic Scheme III

Параметры Parameters	K1	K2	K3
$N_{total}$	45	18	44
$N_{HE}^1$	–	13	–
$N_{HE}^2$	–	17	–
$Q_{reb}$ , кВт $Q_{reb}$ , kW	92.3	0	107.1
$R$	4.4	0.45	3.7
$Q_{HE}^1$ , кВт $Q_{HE}^1$ , kW	–	51.9	–
$Q_{HE}^2$ , кВт $Q_{HE}^2$ , kW	–	107.2	–
$Q_{cons}$ , кВт $Q_{cons}$ , kW	199.4		

Примечание:  $N_{total}$  – суммарное число тарелок в колонне;  $N_{HE}^1$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменнике в колонну K2 от колонны K1;  $N_{HE}^2$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменнике в колонну K2 от колонны K3;  $Q_{reb}$  – тепловая нагрузка кипятильника;  $R$  – флегмовое число;  $Q_{HE}^1$  – тепловая нагрузка теплообменника от парового потока колонны K1;  $Q_{HE}^2$  – тепловая нагрузка теплообменника от парового потока колонны K3;  $Q_{PH}$  – тепловая нагрузка в предподогревателе;  $E_{comp}$  – степень сжатия компрессора;  $W_{comp}$  – потребляемая мощность компрессора;  $Q_{cons}$  – приведенные энергозатраты схемы с теплоинтеграцией.

Note:  $N_{total}$  is the total number of plates in the column;  $N_{HE}^1$  is the heat supply plate number in the heat exchanger to column K2 from column K1;  $N_{HE}^2$  is the heat supply plate number in the heat exchanger to column K2 from column K3;  $Q_{reb}$  is the reboiler heat duty;  $R$  is the reflux ratio;  $Q_{HE}^1$  is the exchanger heat duty from the steam flow of column K1;  $Q_{HE}^2$  is the exchanger heat duty from the steam flow of column K3;  $Q_{PH}$  is the heat duty in the preheater;  $E_{comp}$  is the compressor compression ratio;  $W_{comp}$  is the compressor power consumption;  $Q_{cons}$  is the reduced energy consumption in the scheme with heat integration.

Таблица 8. Результаты поиска оптимальных рабочих параметров неадиабатической Схемы IV  
 Table 8. Results of the search for optimal operating parameters of the diabatic Scheme IV

$E_{comp}$	$W_{comp}$ , кВт $W_{comp}$ , kW	$N_{HE}$	$Q_{HE}$ , кВт $Q_{HE}$ , kW	$Q_{reb}^{K3}$ , кВт $Q_{reb}^{K3}$ , kW	$Q_{PH}$ , кВт $Q_{PH}$ , kW	$Q_{cons}$ , кВт $Q_{cons}$ , kW
2.4	9.0	10	71.4	99.7	4.5	131.2
2.5	9.5	12	71.3	96.2	4.5	129.2
2.6	9.9	14	71.0	92.9	4.5	127.1
2.7	10.3	15	70.9	91.3	4.9	127.1
2.8	10.8	43	70.9	36.8	5.2	74.4

Примечание:  $E_{comp}$  – степень сжатия компрессора;  $W_{comp}$  – потребляемая мощность компрессора;  $N_{HE}$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменнике;  $Q_{HE}$  – тепловая нагрузка теплообменника; K3 – колонна ЭР;  $Q_{reb}^{K3}$  – тепловая нагрузка кипятильника K3;  $Q_{PH}$  – тепловая нагрузка в предподогревателе;  $Q_{cons}$  – приведенные энергозатраты схемы с теплоинтеграцией.

Note:  $E_{comp}$  is the compressor compression ratio;  $W_{comp}$  is the compressor power consumption;  $N_{HE}$  is the heat supply plate number in the heat exchanger;  $Q_{HE}$  is the exchanger heat duty; K3 is the extractive distillation column;  $Q_{reb}^{K3}$  is the reboiler heat duty in K3;  $Q_{PH}$  is the heat duty in the preheater;  $Q_{cons}$  is the reduced energy consumption in the scheme with thermal integration.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

температур между источником и приемником тепла. При этом минимальное значение  $E_{comp}$  зависит от положения тарелки подвода тепла. Результаты оптимизации Схемы IV приведены в табл. 8.

Интересно отметить, что при повышении  $E_{comp}$  от 2.4 до 2.7 диапазон тарелок в исчерпывающей секции, к которым возможен подвод тепла в колонне К3, увеличивается плавно, а при  $E_{comp} = 2.8$  наблюдается резкий скачок, и подвод тепла становится возможен уже к любой тарелке отгонной секции колонны. Вероятно, это связано с особенностью профиля температур по высоте колонны К3 (рис. 2с), в отгонной части которой существует зона, где температура по высоте колонны практически не изменяется. Оптимальные рабочие параметры Схемы IV представлены в табл. 9.

Аналогичным образом проводилась оптимизация Схемы V. Результаты представлены в табл. 10 и 11.

В табл. 12 представлены значения приведенных энергозатрат для традиционной схемы ЭР из двухотборных колонн и полученных на ее основе схем неадиабатической ЭР. Снижение приведенных энергозатрат  $\Delta Q_{cons}$  рассчитывали по формуле (2):

$$\Delta Q_{cons} = (Q_{total} - Q_{cons}) / Q_{total} \times 100\%, \quad (2)$$

где  $Q_{total}$  – суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн традиционной схемы ЭР, а  $Q_{cons}$  – приведенные энергозатраты схемы неадиабатической ректификации.

Из табл. 12 видно, что наибольшее снижение энергозатрат по сравнению с традиционной схемой обеспечивают неадиабатические Схемы I, II и III, в которых отсутствуют компрессоры. При этом энергоэффективность Схемы I выше, чем Схемы II,

Таблица 9. Оптимальные рабочие параметры неадиабатической Схемы IV  
Table 9. Optimal operation parameters for diabatic Scheme IV

Параметры Parameters	K1	K2	K3
$N_{total}$	45	18	44
$N_{HE}$	–	–	43
$Q_{reb}$ , кВт $Q_{reb}$ , kW	92.3	153.1	36.8
$R$	4.4	0.44	3.7
$Q_{HE}$ , кВт $Q_{HE}$ , kW	–	–	70.9
$Q_{PH}$ , кВт $Q_{PH}$ , kW	5.2	–	–
$E_{comp}$	2.8	–	–
$W_{comp}$ , кВт $W_{comp}$ , kW	10.8	–	–
$Q_{cons}$ , кВт $Q_{cons}$ , kW	319.8		

Примечание:  $N_{total}$  – суммарное число тарелок в колонне;  $N_{HE}$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменник;  $Q_{reb}$  – тепловая нагрузка кипятильника;  $R$  – флегмовое число;  $Q_{HE}$  – тепловая нагрузка теплообменника;  $Q_{PH}$  – тепловая нагрузка в предподогревателе;  $E_{comp}$  – степень сжатия компрессора;  $W_{comp}$  – потребляемая мощность компрессора;  $Q_{cons}$  – приведенные энергозатраты схемы с теплоинтеграцией.

Note:  $N_{total}$  is the total number of plates in the column;  $N_{HE}$  is the heat supply plate number in the heat exchanger;  $Q_{reb}$  is the reboiler heat duty;  $R$  is the reflux ratio;  $Q_{HE}$  is the exchanger heat duty;  $Q_{PH}$  is the heat duty in the preheater;  $E_{comp}$  is the compressor compression ratio;  $W_{comp}$  is the compressor power consumption;  $Q_{cons}$  is the reduced energy consumption in the scheme with thermal integration.

**Таблица 10.** Результаты поиска оптимальных рабочих параметров неадиабатической Схемы V  
**Table 10.** Results of the search for optimal operating parameters of the diabatic Scheme V

$E_{\text{comp}}$	$W_{\text{comp}}$ , кВт $W_{\text{comp}}$ , kW	$N_{\text{HE}}$	$Q_{\text{HE}}$ , кВт $Q_{\text{HE}}$ , kW	$Q_{\text{reb}}^{\text{K1}}$ , кВт $Q_{\text{reb}}^{\text{K1}}$ , kW	$Q_{\text{PH}}$ , кВт $Q_{\text{PH}}$ , kW	$Q_{\text{cons}}$ , кВт $Q_{\text{cons}}$ , kW
1.6	1.1	37	10.8	89.3	0.2	92.8
1.7	1.3	38	12.4	87.4	0.3	91.6
1.8	1.4	39	14.4	85.4	0.3	89.9
1.9	2.0	42	27.9	71.7	0.5	78.2
2.0	3.1	43	40.1	59.6	0.7	69.6
2.2	4.0	44	44.3	50.1	0.9	63.0

*Примечание:*  $E_{\text{comp}}$  – степень сжатия компрессора;  $W_{\text{comp}}$  – потребляемая мощность компрессора;  $N_{\text{HE}}$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменнике;  $Q_{\text{HE}}$  – тепловая нагрузка теплообменника; K1 – колонна ЭР;  $Q_{\text{reb}}^{\text{K1}}$  – тепловая нагрузка кипятильника K1;  $Q_{\text{PH}}$  – тепловая нагрузка в предподогревателе;  $Q_{\text{cons}}$  – приведенные энергозатраты схемы с теплоинтеграцией.

*Note:*  $E_{\text{comp}}$  is the compressor compression ratio;  $W_{\text{comp}}$  is the compressor power consumption;  $N_{\text{HE}}$  is the heat supply plate number in the heat exchanger;  $Q_{\text{HE}}$  is the exchanger heat duty; K1 is the extractive distillation column;  $Q_{\text{reb}}^{\text{K1}}$  is the reboiler heat duty in K1;  $Q_{\text{PH}}$  is the heat duty in the preheater;  $Q_{\text{cons}}$  is the reduced energy consumption in the scheme with thermal integration.

**Таблица 11.** Оптимальные рабочие параметры неадиабатической Схемы V  
**Table 11.** Optimal operation parameters for diabatic Scheme V

Параметры Parameters	K1	K2	K3
$N_{\text{total}}$	45	18	44
$N_{\text{HE}}$	44	–	–
$Q_{\text{reb}}$ , кВт $Q_{\text{reb}}$ , kW	50.1	153.1	107.1
$R$	4.4	0.44	3.7
$Q_{\text{HE}}$ , кВт $Q_{\text{HE}}$ , kW	44.3	–	–
$Q_{\text{PH}}$ , кВт $Q_{\text{PH}}$ , kW	–	–	0.9
$E_{\text{comp}}$	–	–	2.2
$W_{\text{comp}}$ , кВт $W_{\text{comp}}$ , kW	–	–	4.0
$Q_{\text{cons}}$ , кВт $Q_{\text{cons}}$ , kW	323.2		

*Примечание:*  $N_{\text{total}}$  – суммарное число тарелок в колонне;  $N_{\text{HE}}$  – номер тарелки подвода тепла в теплообменник;  $Q_{\text{reb}}$  – тепловая нагрузка кипятильника;  $R$  – флегмовое число;  $Q_{\text{HE}}$  – тепловая нагрузка теплообменника;  $Q_{\text{PH}}$  – тепловая нагрузка в предподогревателе;  $E_{\text{comp}}$  – степень сжатия компрессора;  $W_{\text{comp}}$  – потребляемая мощность компрессора;  $Q_{\text{cons}}$  – приведенные энергозатраты схемы с теплоинтеграцией.

*Note:*  $N_{\text{total}}$  is the total number of plates in the column;  $N_{\text{HE}}$  is the heat supply plate number in the heat exchanger;  $Q_{\text{reb}}$  is the reboiler heat duty;  $R$  is the reflux ratio;  $Q_{\text{HE}}$  is the exchanger heat duty;  $Q_{\text{PH}}$  is the heat duty in the preheater;  $E_{\text{comp}}$  is the compressor compression ratio;  $W_{\text{comp}}$  is the compressor power consumption;  $Q_{\text{cons}}$  is the reduced energy consumption in the scheme with thermal integration.

**Таблица 12.** Энергетическая эффективность различных вариантов схем ЭР  
**Table 12.** Energy efficiency of various variants of extractive distillation schemes

Параметры Parameters	Схема Scheme					
	Традиц. Convent.	I	II	III	IV	V
$Q_{total}$ , кВт $Q_{total}$ , kW	352.6	245.8	275.7	199.4	282.2	304.5
$W_{comp}$ , кВт $W_{comp}$ , kW	0	0	0	0	10.8	4.0
$Q_{cons}$ , кВт $Q_{cons}$ , kW	352.6	245.8	275.7	199.4	319.8	323.2
$\Delta Q_{cons}$ , %	0	30.3	21.8	43.5	9.3	8.9

*Примечание:*  $Q_{total}$  – суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн традиционной схемы;  $W_{comp}$  – потребляемая мощность компрессора;  $Q_{cons}$  – приведенные энергозатраты схемы с теплоинтеграцией;  $\Delta Q_{cons}$  – снижение приведенных энергозатрат схемы с теплоинтеграцией.

*Note:*  $Q_{total}$  is total energy costs in reboilers of the columns in the conventional scheme;  $W_{comp}$  is the compressor power consumption;  $Q_{cons}$  is the reduced energy consumption in the heat integration scheme;  $\Delta Q_{cons}$  is the decrease in the reduced energy consumption in the heat integration scheme.

поскольку при конденсации парового потока колонны К3 выделяется большее количество тепла, чем при конденсации парового потока колонны К1, и за счет этого энергопотребление в кипятильнике колонны К2 в Схеме I снижается в 3.3 раза, а в Схеме II – только в 2 раза по сравнению с традиционной схемой. Максимальное снижение приведенных энергозатрат достигается в Схеме III: в этой схеме не требуется дополнительный подвод тепла к кипятильнику колонны К2 ( $Q_{reb}^{K2} = 0$ ), поскольку паровые потоки, выходящие сверху колонн К1 и К3 полностью обеспечивают ее обогрев, при этом сжатие паровых потоков с применением компрессора для повышения их температуры также не требуется. Энергоэффективность Схем IV и V существенно меньше, чем Схем I–III, несмотря на то, что энергопотребление в кипятильнике колонны К3 Схемы IV снижается в 2.9 раза, а в кипятильнике колонны К1 Схемы V – в 1.8 раза по сравнению с энергопотреблением соответствующих колонн традиционной схемы. Это связано как с наличием компрессоров в Схемах IV и V, так и с тем, что доля колонны К1 и колонны К3 в суммарных энергозатратах традиционной Схемы 2 составляет 26.2 и 30.4%, соответственно, а доля колонны К2 – 43.4%, поэтому снижение энергозатрат в кипятильниках этих колонн вносит меньший вклад в снижение энергопотребления Схемы 2, чем снижение энергозатрат в кипятильнике колонны К2.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на базе традиционной схемы ЭР смеси ацетон–толуол–*n*-бутанол с предварительным отделением азеотропообразующих компонентов синтезировано пять вариантов схем с теплоинтеграцией колонн за счет неадиабатической ректификации. Определены оптимальные параметры указанных схем по критерию приведенных энергетических затрат. Установлено, что схемы неадиабатической ЭР характеризуются на 8.9–43.5% меньшими приведенными энергозатратами, чем традиционная схема из двухотборных колонн. При этом наибольшее снижение энергопотребления достигается в схеме неадиабатической ректификации, в которой для обогрева колонны отделения азеотропообразующих компонентов используются паровые потоки, выходящие сверху двух других колонн: колонны ЭР и колонны регенерации ДМФА.

### Благодарности

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания РТУ МИРЭА, тема № 0706-2020-0020.*

### Acknowledgments

*The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, the state assignment for RTU MIREA, No. 0706-2020-0020.*

### Вклад авторов

**П.С. Клаузнер** – планирование и проведение исследований, анализ материалов исследований, написание текста статьи;

**Д.Г. Рудаков** – проведение исследований, анализ материалов исследований;

**Е.А. Анохина** – руководство и научное консультирование;

**А.В. Тимошенко** – формулировка научной концепции работы, общее руководство.

### Authors' contributions

**P.S. Klauzner** – planning and conducting research, analyzing research materials, writing the manuscript;

**D.G. Rudakov** – conducting research, analyzing research materials;

**E.A. Anokhina** – management and scientific consulting;

**A.V. Timoshenko** – formulation of the scientific concept, general management.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Wang C., Guang C., Cui Y., Wang C., Zhang Z. Compared novel thermally coupled extractive distillation sequences for separating multi-azeotropic mixture of acetonitrile/benzene/methanol. *Chem. Eng. Res. Des.* 2018;136:513–528. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.06.017>

2. Yang A., Sy Y, Chien I.L., Jin S., Yan C., Wei S., Shen W., *et al.* Investigation of an energy-saving double-thermally coupled extractive distillation for separating ternary system benzene/toluene/cyclohexane. *Energy*. 2019;186:115756. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.086>

3. Anokhina E.A., Timoshenko A.V., Akishin A.Y., Remizova A.V. Benzene purification from thiophene using dimethylformamide as an entrainer in thermally coupled extractive distillation columns. *Chem. Eng. Res. Des.* 2019;146:391–403. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.003>

4. You X., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V. Improved design and efficiency of the extractive distillation process for acetone–methanol with water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(1):491–501. <https://doi.org/10.1021/ie503973a>

5. You X., Gu J., Peng C., Rodriguez-Donis I., Liu H. Optimal design of extractive distillation for acetic acid dehydration with *N*-methyl acetamide. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2017;120:301–316. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.025>

6. You X., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V. Reducing process cost and CO<sub>2</sub> emissions for extractive distillation by double-effect heat integration and mechanical heat pump. *Appl. Energy*. 2016;166:128–140. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.028>

7. Клаузнер П.С., Рудаков Д.С., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Применение схем с частично связанными тепловыми и материальными потоками и тепловых насосов для снижения энергетических затрат на экстрактивную ректификацию смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с диметилформамидом. *Теор. основы хим. технологии*. 2020;54(3):276–285. <https://doi.org/10.31857/S0040357120030070>

[Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Use of Partially Thermally Coupled Distillation Systems and Heat Pumps for Reducing the Energy Consumption in the Extractive Distillation of an Isobutanol–Isobutyl Acetate Mixture Using Dimethylformamide. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020;54(3):397–406. <https://doi.org/10.1134/S0040579520030070>]

[Original Russian Text: Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Use of Partially Thermally Coupled Distillation Systems and Heat Pumps for Reducing the Energy Consumption in the Extractive Distillation of an Isobutanol–Isobutyl Acetate Mixture Using Dimethylformamide. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2020;54(3):276–285. <https://doi.org/10.31857/S0040357120030070>]

8. Xu Y., Li J., Ye Q., Li Y. Design and optimization for the separation of tetrahydrofuran/isopropanol/water using heat pump assisted heat-integrated extractive distillation. *Sep. Purif. Technol.* 2021;277:119498. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119498>

9. Jana A.K. Performance analysis of a heat integrated column with heat pumping. *Sep. Purif. Technol.* 2019;209:18–25. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.011>

10. Nova-Rincón A., Ramos M.A., Gómez J.M. Simultaneous optimal design and operation of a diabatic extractive distillation column based on exergy analysis. *Int. J. Exergy*. 2015;17(3):287–312. <https://doi.org/10.1504/IJEX.2015.070500>

11. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Оценка энергетической эффективности схем неадиабатической ректификации смеси ацетон – толуол – *n*-бутанол с использованием экстрактивного агента в первой колонне. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(1):7–20. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-7-20>

[Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Energy efficiency of diabatic distillation schemes for an acetone–toluene–*n*-butanol mixture with an entrainer in the first column. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(1):7–20 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-7-20>]

12. Aurangzeb Md., Jana A.K. Vapor recompression with interboiler in a ternary dividing wall column: Improving energy efficiency and savings, and economic performance. *Appl. Therm. Eng.* 2018;147:1009–1023. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.11.008>

**Об авторах:**

**Клаузнер Павел Сергеевич**, к.т.н., ассистент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: klauzner@mirea.ru. ResearcherID AAJ-7842-2021, SPIN-код РИНЦ 6922-6509, <https://orcid.org/0000-0001-5844-549X>

**Рудаков Данила Григорьевич**, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: rudakov@mirea.ru. Scopus Author ID 37018548000, ResearcherID M-5241-2014, SPIN-код РИНЦ 2366-9449, <https://orcid.org/0000-0002-9892-7909>

**Анохина Елена Анатольевна**, д.т.н., профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: anokhina.ea@mail.ru. Scopus Author ID 6701718055, ResearcherID E-5022-2016, SPIN-код РИНЦ 8161-7762

**Тимошенко Андрей Всеволодович**, д.т.н., профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: timoshenko@mirea.ru. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, SPIN-код РИНЦ 5687-7930, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>

**About the authors:**

**Pavel S. Klauzner**, Cand. Sci. (Eng.), Assistant, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: klauzner@mirea.ru. ResearcherID AAJ-7842-2021, RSCI SPIN-code 6922-6509, <https://orcid.org/0000-0001-5844-549X>

**Danila G. Rudakov**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: rudakov@mirea.ru. Scopus Author ID 37018548000, ResearcherID M-5241-2014, RSCI SPIN-code 2366-9449, <https://orcid.org/0000-0002-9892-7909>

**Elena A. Anokhina**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: anokhina.ea@mail.ru. Scopus Author ID 6701718055, ResearcherID E-5022-2016, RSCI SPIN-code 8161-7762

**Andrey V. Timoshenko**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: timoshenko@mirea.ru. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, RSCI SPIN-code 5687-7930, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>

*Поступила: 13.09.2022; получена после доработки: 26.11.2022; принята к опубликованию: 23.03.2023.  
The article was submitted: September 13, 2022; approved after reviewing: November 26, 2022; accepted for publication: March 23, 2023.*

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

## THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-98-108>



УДК 544.144.22

### НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Исследование равновесной структуры молекулы 3,4-дицианофуросана

И.Н. Колесникова<sup>1</sup>, Н.В. Лобанов<sup>1,2,3,✉</sup>, В.Н. Лобанов<sup>2</sup>, И.Ф. Шишков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, 125412 Россия

<sup>3</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [lnw94@yandex.ru](mailto:lnw94@yandex.ru)

### Аннотация

**Цели.** Определение равновесных параметров молекулы 3,4-дицианофуросана посредством оптимизации геометрии молекулы методами квантовой химии, проверка адекватности используемых методов, а также сопоставление полученных результатов с данными рентгенодифракционного анализа (РСА) и газовой электронографии (ГЭ) родственных соединений.

**Методы.** Квантовохимические расчеты методами B3LYP, MP2 и CCSD(T) с базисными наборами 6-31G(d,p), cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ.

**Результаты.** Уточнена равновесная молекулярная структура 3,4-дицианофуросана с помощью квантово-химических расчетов в программе Gaussian09. Проведено сравнение геометрических параметров со структурой данного соединения в твердой фазе и с рядом родственных соединений в газовой и твердой фазе. Теоретически установлено, что равновесная структура молекулы дицианофуросана

на является плоской и имеет симметрию  $C_s$ . Установлено, что структура свободной молекулы дицианофуросана в зависимости от фазы различается. Методы CCSD(T) и B3LYP точнее описывает молекулярную структуру дицианофуросана по сравнению с методом MP2. Выявлена закономерность, согласно которой увеличение базиса, как правило, приводит к лучшему согласованию геометрии независимо от функционала.

**Выводы.** Проведенные расчеты хорошо согласуются с литературными данными, а также результатами совместного анализа методами ГЭ и РСА. Влияние циано-заместителей на геометрию кольца наблюдается в сравнении с литературными данными для молекулы дицианофуросана. Для рассматриваемой молекулы лучше использовать метод B3LYP/aug-cc-pVTZ. Значения геометрических параметров, полученные этим методом, лучше согласуются со структурой в газовой фазе. Расхождения с экспериментальными результатами РСА могут быть обусловлены взаимодействиями в кристаллической структуре. Различия в геометрических параметрах, полученных на основе разных функционалов и базисов, делают эту молекулу интересной для проведения экспериментального структурного исследования методами ГЭ или микроволновой спектроскопии, что позволит в будущем найти оптимальные методы и базисы для получения геометрических параметров молекул класса фуросанов.

**Ключевые слова:** равновесная структура, молекулярная структура, оксодиазолы, фуросаны, квантово-химические исследования

**Для цитирования:** Колесникова И.Н., Лобанов Н.В., Лобанов В.Н., Шишков И.Ф. Исследование равновесной структуры молекулы 3,4-дицианофуросана. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(2):98–108. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-98-108>

## RESEARCH ARTICLE

# Quantum chemical research of the molecular structure of 3,4-dicyanofuroxan

Inna N. Kolesnikova<sup>1</sup>, Nikolay V. Lobanov<sup>1,2,3,✉</sup>, Valery N. Lobanov<sup>2</sup>, Igor F. Shishkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University (Faculty of Chemistry), Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

<sup>3</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: [lnw94@yandex.ru](mailto:lnw94@yandex.ru)

### Abstract

**Objectives.** The study set out to determine the equilibrium parameters of the 3,4-dicyanofuroxan molecule by means of molecule geometry optimization by quantum chemistry methods, verify the adequacy of the methods used, and compare the obtained results with X-ray diffraction analysis (XRD) and gas electron diffraction (GED) data.

**Methods.** Quantum chemical calculations were carried out using B3LYP, MP2, and CCSD(T) methods with 6-31G(d,p), cc-pVTZ, and aug-cc-pVTZ basis sets.

**Results.** The equilibrium molecular structure of 3,4-dicyanofuroxan was refined by means of quantum chemical calculations using the Gaussian09 program. The geometrical parameters were compared with the structure of this compound in the solid phase and a number of related compounds in gas and solid phases. It was theoretically established that the planar

equilibrium structure of the dicyanofuroxan molecule has  $C_s$  symmetry. The structure of the free dicyanofuroxan molecule was found to differ depending on the phase. The B3LYP and CCSD(T) methods describe the molecular structure of dicyanofuroxan more accurately than the MP2 method. A regularity was revealed, according to which an increase in the basis, as a rule, leads to a better agreement of the geometry, regardless of the functional.

**Conclusions.** The calculations performed are in good agreement with the literature data and results of joint analysis by GED and XRD. The effect of cyano substituents on the ring geometry is observed in comparison with the literature data for the dicyanofuroxan molecule. For the molecule in question, it is better to use the B3LYP/aug-cc-pVTZ method. The values of geometric parameters obtained by this method are in better agreement with the structure in the gas phase. The discrepancies with the experimental XRD results may be due to interactions in the crystal structure. Differences in the geometric parameters obtained on the basis of different functionals and bases make this molecule interesting for experimental structural studies using GED or microwave spectroscopy, which will permit the identification of optimal methods and bases for obtaining the geometric parameters of furoxan class molecules.

**Keywords:** equilibrium structure, molecular structure, oxadiazoles, furoxans, quantum chemical studies

**For citation:** Kolesnikova I.N., Lobanov N.V., Lobanov V.N., Shishkov I.F. Quantum chemical research of the molecular structure of 3,4-dicyanofuroxan. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(2):98–108 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-98-108>

## ВВЕДЕНИЕ

Класс оксодиазолов, как один из наиболее перспективных в создании энергоемких соединений, оказался в центре внимания исследователей в первые десятилетия XXI века [1] благодаря сочетанию необычных термохимических характеристик этого класса – высокой энтальпии образования и термической стабильности. Наличие активного кислорода в оксодиазоле и N-оксодиазоле также увеличивает энергоемкость молекулы [2]. Кроме того, химические свойства оксодиазолов позволяют легко вводить группы, содержащие высокоэнергетические связи, увеличивающие суммарную энергию молекулы.

3,4-дициано-1,2,5-оксодиазол-2-оксид (3,4-дицианофуросан, ДЦФО) – соединение, применяемое для решения многих актуальных задач. Вещество является интермедиатом в органическом синтезе высокоэнергетических материалов [3], используется в системах химического поджига (самопроизвольно загорается при контакте с компонентами ракетного топлива [4], обладает

фармакологической и биологической активностью (сосудорасширяющее средство) [5]. Кроме того, производные ДЦФО обладают антималярийной активностью [6] и проявляют себя как коагулянты и ферменты.

Впервые ДЦФО синтезирован группой ученых в 1925 г. [7]. Впоследствии было предложено еще несколько вариантов получения ДЦФО в 1962, 1975, 2001 и 2019 гг. [3–5, 8]. Наиболее надежным долгое время был синтез 1962 г. [8], однако группа ученых из Мэриленда в 2019 г. предприняла успешную попытку воспроизводимого, экономичного, безопасного и высокоэффективного метода получения ДЦФО, впервые получив кристалл вещества и подтвердив результат с помощью рентгеновской дифракции на монокристалле [5].

В то время уже была исследована структура нитросодержащих производных фуросанов в газовой фазе, таких как 3-метил-4-нитро- и 4-метил-3-нитрофуросан, методом газовой электронографии (ГЭ) и квантово-химических расчетов [9]. Также с использованием этих же методов был

исследован ряд пиридинов, содержащих циано-группу [10–12].

Молекула ДЦФО достаточно давно находится в поле зрения исследователей: в 1996 г. была предпринята первая попытка оптимизации геометрии вещества с помощью программного пакета Gaussian-92 методами расчета Хартри–Фока (HF), обменно-корреляционного 3-х параметрического функционала плотности Бекке–Ли–Янга–Парра (V3LYP) и функционала плотности, основанного на теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) с базисным набором 6-31G(d,p)<sup>1</sup> (HF/6-31G(d,p), V3LYP/6-31G(d,p) и MP2/6-31G(d,p)) [13]. Год спустя полученные данные расчетов этого вещества сопоставили с результатами ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии [14].

В 2012 г. было проведено исследование с использованием программного пакета Gaussian 09. Однако авторы ограничились уровнем теории V3LYP/сс-pVTZ, в то время как представляют интерес расчеты на основе этих методов с различными базисами [15].

Цель данной работы – определить равновесную структуру молекулы ДЦФО, проведя оптимизацию геометрии молекулы методами квантовой химии V3LYP, MP2 с базисами 6-31G(d,p), сс-pVTZ<sup>2</sup> и aug-сс-pVTZ<sup>3</sup> в программе Gaussian 09, осуществить расчет на уровне теории CCSD(T)<sup>4</sup> с базисом 6-31G(d,p), проверить адекватность используемых методов, а также сопоставить полученные результаты с данными рентгеноструктурного анализа (РСА) и ГЭ для родственных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты проводили с использованием комплекса программ Gaussian 09 [16] методом теории функционала плотности с функционалом V3LYP [17, 18] и теории

<sup>1</sup> 6-31G(d,p) – валентно расщепленный базисный набор с добавлением поляризационных функций d-типа на каждый атом от Li до Ca и поляризационных функций p-типа на каждый легкий атом (H, He). [6-31G(d,p) is a valence-split basis set with addition of d-type polarization functions for each atom from Li to Ca and p-type polarization functions for each light atom (H, He).]

<sup>2</sup> сс-pVTZ – тройной-дзета корреляционно-согласованный базисный набор. [сс-pVTZ is a triple-zeta correlation consistent basis set.]

<sup>3</sup> aug-сс-pVTZ – расширенная версия предыдущего базисного набора с добавленными диффузными функциями. [aug-сс-pVTZ is an augmented version of the previous basis set with added diffuse features.]

<sup>4</sup> CCSD(T) – coupled cluster single-double and perturbative triple. [CCSD(T) is a coupled cluster single-double and perturbative triple method.]

возмущений MP2 [19] с корреляционно согласованными базисными наборами 6-31G(d,p) [20], сс-pVTZ [21] и aug-сс-pVTZ [22]. Также проведен расчет методом CCSD(T) [23] с базисными набором 6-31G(d,p). Для определения равновесной структуры ДЦФО выполнена полная оптимизация геометрии и расчет частот колебаний. Номера атомов в молекуле ДЦФО приведены на рисунке.

Оптимизированные декартовы координаты ДЦФО с помощью функционалов CCSD(T)/6-31G(d,p), V3LYP/6-31G(d,p) и MP2/сс-pVTZ представлены в приложении (табл. S1, S2 и S3).

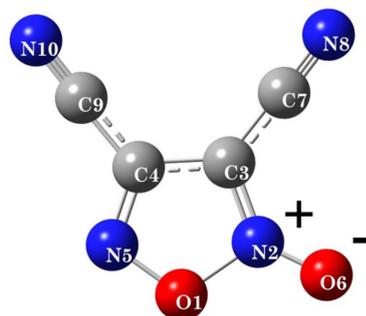


Рис. Номера атомов в молекуле ДЦФО.

Fig. Atom numbering in the 3,4-dicyanofuroxan molecule.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из табл. 1 следует, что расчеты методом V3LYP/aug-сс-pVTZ несколько лучше воспроизводят длины связей C–N и C=O ДЦФО, чем расчеты методом MP2 с этим же базисным набором (особенно при сравнении с последними экспериментальными данными для кристалла [4]). Это утверждение верно и для некоторых валентных углов. Расчеты методами квантовой химии показывают, что молекула ДЦФО является плоской и обладает симметрией  $C_s$ . РСА выявил, что в твердой фазе присутствуют 2 формы, параметры которых в случае длин связей отличаются.

Равновесная структура, рассчитанная методом V3LYP/aug-сс-pVTZ, имеет хорошее сходство с твердой фазой, определенной РСА. Расхождения между данными составляют не более 0.01 Å для длин связей, а значения валентных углов отличаются не более чем на 1°. Две молекулы кристаллической фазы в отличие от газовой фазы являются неплоскими, однако отклонение от плоскости не превышает 4° (табл. 1). Сравнение равновесной структуры ДЦФО со структурой в кристаллической фазе показывает сходство значений длин связей циклов оксодиазола с максимальным отклонением, не превышающим 0.02 Å

Таблица 1. Молекулярные параметры ДЦФО  
Table 1. Molecular parameters of 3,4-dicyanofuroxan

Параметр Parameter	B3LYP			MP2			CCSD(T) /6-31G(d,p)	PCA[4] / XRD[4]	
	/6-31G(d,p)	/cc-pVTZ	/aug-cc-pVTZ	/6-31G(d,p)	/cc-pVTZ	/aug-cc-pVTZ		1	1A
r <sub>e</sub> (O1-N2)	1.475	1.472	1.470	1.651	1.552	1.567	1.479	1.458(2)	1.453(3)
r <sub>e</sub> (N2-C3)	1.345	1.340	1.339	1.357	1.354	1.353	1.346	1.336(3)	1.346(3)
r <sub>e</sub> (C3-C4)	1.430	1.425	1.426	1.408	1.403	1.403	1.426	1.404(3)	1.396(3)
r <sub>e</sub> (C4-N5)	1.314	1.306	1.306	1.345	1.337	1.338	1.320	1.301(3)	1.296(3)
r <sub>e</sub> (O1-N5)	1.351	1.346	1.347	1.311	1.314	1.312	1.369	1.366(3)	1.356(3)
r <sub>e</sub> (N2-O6)	1.205	1.195	1.196	1.201	1.194	1.194	1.215	1.204(2)	1.205(3)
r <sub>e</sub> (C3-C7)	1.410	1.405	1.406	1.414	1.408	1.409	1.420	1.418(3)	1.427(3)
r <sub>e</sub> (C4-C9)	1.425	1.420	1.421	1.422	1.417	1.417	1.434	1.430(3)	1.422(4)
r <sub>e</sub> (C7-N8)	1.163	1.152	1.152	1.185	1.174	1.175	1.174	1.135(3)	1.133(3)
r <sub>e</sub> (C9-N10)	1.161	1.150	1.150	1.185	1.174	1.174	1.173	1.136(3)	1.127(4)
A(O1-N2-C3)	105.2	105.2	105.2	100.2	102.1	101.8	105.5	105.4(2)	105.0(2)
A(N2-C3-C4)	106.9	106.9	106.9	110.5	109.0	109.4	107.0	107.2(2)	107.2(2)
A(C3-C4-N5)	111.5	111.4	111.4	112.5	111.6	111.6	112.1	112.2(2)	111.9(2)
A(O1-N5-C4)	107.3	107.6	107.6	109.2	108.2	108.4	106.8	106.7(2)	107.4(2)
A(N2-O1-N5)	109.1	108.9	108.9	107.6	109.0	108.8	108.7	108.5(2)	108.5(2)
A(O1-N2-O6)	119.1	119.0	119.0	120.8	119.9	120.0	119.0	118.4(2)	118.0(2)
A(C3-N2-O6)	135.7	135.8	135.8	138.9	138.0	138.2	135.5	136.2(2)	137.0(2)
A(N2-C3-C7)	122.2	122.2	122.3	119.6	120.3	120.2	121.6	121.8(2)	121.6(2)
A(C4-C3-C7)	131.0	130.9	130.8	129.9	130.6	130.3	131.4	131.0(2)	131.0(2)
A(C3-C4-C9)	126.5	126.7	126.7	126.1	126.6	126.5	126.5	126.3(2)	127.4(2)
A(C3-C7-N8)	179.1	179.0	179.0	179.8	179.7	179.7	179.1	178.8	178.9
A(C4-C9-N10)	178.6	178.3	178.2	178.5	178.4	178.1	178.4	177.9	178.0

Таблица 1. Окончание  
Table 1. Continued

Параметр Parameter	B3LYP		MP2		CCSD(T)	PCA[4] / XRD[4]		
	/6-31G(d,p)	/cc-pVTZ	/aug-cc-pVTZ	/6-31G(d,p)		/cc-pVTZ	/aug-cc-pVTZ	1
A(N5-C4-C9)	121.9	121.9	121.9	121.3	121.4	121.8	121.4(2)	120.7(2)
D(O1-N2-C3-C4)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3
D(N2-O1-N5-C4)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.6
D(C3-C4-N5-O1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.6	-0.4
D(O1-N2-C3-C7)	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	177.5	175.9
D(C7-C3-C4-C9)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.5	-3.8

*Примечание:* Кристаллическая ячейка ДЦФО состоит из двух независимых молекул 1 и 1А.  $r_e(O1-N2)$  – равновесная длина связи между соответствующими атомами.  $A(O1-N2-C3)$  – величина угла между соответствующими атомами.  $D(O1-N2-C3-C4)$  – величина двугранного угла между соответствующими атомами. Длины связей даны в Å. Величины углов указаны в градусах. XRD – X-ray diffraction.

*Note:* The DCFO crystal cell consists of two independent molecules 1 and 1A.  $r_e(O1-N2)$  is the equilibrium bond length between the corresponding atoms.  $A(O1-N2-C3)$  is the value of the angle between the corresponding atoms.  $D(O1-N2-C3-C4)$  is the value of the dihedral angle between the corresponding atoms. Bond lengths are given in angstroms. The angles are given in degrees. XRD – X-ray diffraction.

и  $2^\circ$  в длинах связей и величинах валентных углов соответственно. Это указывает на то, что метод B3LYP, скорее всего, лучше предсказывает строение ДЦФО в газовой фазе. Однако из-за разного агрегатного состояния этих структур их различия могут быть связаны с эффектами межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

Молекулярная структура ДЦФО относительно хорошо описывается методом B3LYP/aug-cc-pVTZ: функционал дает наибольшее соответствие для большинства значений длин связей по сравнению с методом MP2/cc-pVTZ. Самые большие различия наблюдаются для связи O1-N2: ее длина в 1.458(4) Å, уточненная по данным PCA, коррелирует с длиной, определенной методом B3LYP/aug-cc-pVTZ (1.470 Å), и не совпадает при использовании метода MP2/cc-pVTZ (1.552 Å). Такая же ситуация наблюдается с длиной связи O1-N5: в соответствии с PCA ее значение равно 1.366(5) Å, что близко к значению, определенному B3LYP/aug-cc-pVTZ (1.347 Å), и заметно отличается от результатов MP2/cc-pVTZ (1.314 Å). Наихудшие соответствия дает MP2/6-31G(d,p): там отличие для длин связей достигает 0.1 Å.

Метод CCSD(T)/6-31G(d,p) адекватно описывает структуру молекулы: большинство длин связей коррелирует с экспериментом (рассчитанная длина связи O1-N2 равна 1.480 Å, а уточненная PCA составляет 1.458(4) Å). Длина связи O1-N5, рассчитанная методом CCSD(T)/6-31G(d,p) и полученная PCA, совпадает с высокой точностью (1.369 и 1.366(5) Å соответственно).

В данной работе также проведено сравнение структурных параметров ДЦФО с геометрией родственных соединений, а именно 3-метил-4-нитрофуросаном и 4-метил-3-нитрофуросаном, определенной методом ГЭ в работе [12].

Из табл. 2 видно, что ДЦФО близок по параметрам к 3-метил-4-нитрофуросану: для большинства длин связей отличие составляет не более 0.08 Å, углы же отличаются не более чем на  $2^\circ$ – $3^\circ$ . Самые заметные отклонения у связей C3-C7 (0.082 Å), N2-O6 (0.019 Å), C3-C4 (0.012 Å). Среди углов наибольшее несоответствие у N2-C3-C4 ( $2.3^\circ$ ) и C3-C4-N5 ( $2.5^\circ$ ). Ситуация меняется при переходе к 4-метил-3-нитрофуросану. Углы, в основном, не совпадают, при том, что длины только двух связей C3-C4 и N2-O6 близки по своим значениям (разница составляет менее 0.009 Å). Возможно, столь сильные отличия (0.03–0.10 Å) связаны с влиянием заместителей.

В целом можно утверждать, что при сравнении результатов расчетов методами B3LYP и MP2 с базисными наборами 6-31G(d,p), cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ наблюдается тенденция к лучшему совпадению вычисленных молекулярных параметров

**Таблица 2.** Сравнение структурных параметров ДЦФО, 3-метил-4-нитрофуросана и 4-метил-3-нитрофуросана  
**Table 2.** Comparison of structural parameters of dicyanofuroxan, 3-methyl-4-nitrofuoxan, and 4-methyl-3-nitrofuoxan

Параметр Parameter	ДЦФО B3LYP/aug-cc-pVTZ Dicyanofuroxan B3LYP/aug-cc-pVTZ	3-метил-4-нитрофуросан ГЭ [12] 3-methyl-4-nitrofuoxan GED [12]	4-метил-3-нитрофуросан ГЭ [12] 4-methyl-3-nitrofuoxan GED [12]
$r_e(O1-N2)$	1.470	1.462(9)	1.382(6)
$r_e(N2-C3)$	1.339	1.333(9)	1.307(6)
$r_e(C3-C4)$	1.426	1.414(9)	1.422(6)
$r_e(C4-N5)$	1.306	1.304(9)	1.340(6)
$r_e(O1-N5)$	1.347	1.354(9)	1.429(6)
$r_e(N2-O6)$	1.196	1.215(9)	1.205(6)
$r_e(C3-C7)$	1.406	1.488(9)	1.488(6)
$A(O1-N2-C3)$	105.2	107.2(5)	107.5(3)
$A(N2-C3-C4)$	106.9	104.6(5)	109.2(3)
$A(C3-C4-N5)$	111.4	113.9(5)	109.2(3)
$A(O1-N5-C4)$	107.6	106.1(10)	104.7(4)
$A(N2-O1-N5)$	108.9	108.1(10)	109.4(5)
$A(O1-N2-O6)$	119.0	118.1(6)	118.6(3)
$A(N2-C3-C7)$	122.3	121.2(5)	121.1(3)

*Примечание:* длины связей даны в Å; величины углов – в градусах, ГЭ – газовая электронография.  
*Note:* bond lengths are given in Å; angles are in degrees. GED – gas electron diffraction.

с экспериментальными значениями. Видно, что увеличение базиса, как правило, приводит к лучшему согласованию геометрии независимо от выбранного функционала (табл. 3).

Также авторами проведено сопоставление длин связи C–N между ДЦФО и рядом цианопиридинов, данные для которых получены двумя независимыми методами (табл. 4).

**Таблица 3.** Сравнение избранных структурных параметров дицианофуросана при расчете различными методами квантовой химии  
**Table 3.** Comparison of dicyanofuroxan selected parameters during various quantum chemical calculations

Метод / Method	$r_e(O1-N2)$ , Å	$r_e(O1-N5)$ , Å
PCA [4] / XRD [4]	1.458(2)	1.366(3)
B3LYP/6-31G(d,p)	1.475	1.351
B3LYP/cc-pVTZ	1.472	1.346
B3LYP/aug-cc-pVTZ	1.470	1.347
MP2/6-31G(d,p)	1.651	1.311
MP2/cc-pVTZ	1.552	1.314
MP2/aug-cc-pVTZ	1.567	1.312
CCSD(T)/6-31G(d,p)	1.480	1.369

**Таблица 4.** Сравнение длин связей C–N в ряду ДЦФО – 2-цианопиридин – 3-цианопиридин – 4-цианопиридин  
**Table 4.** Comparison of bond lengths C–N in dicyanofuroxan – 2-cyanopyridine – 3-cyanopyridine – 4-cyanopyridine series

ДЦФО (B3LYP/aug-cc-pVTZ) Dicyanofuroxan (B3LYP/aug-cc-pVTZ)		2-цианопиридин [10] 2-cyanopyridine [10]		3-цианопиридин [11] 3-cyanopyridine [11]		4-цианопиридин [12] 4-cyanopyridine [12]	
		ГЭ GED	РСА XRD	ГЭ GED	РСА XRD	ГЭ GED	РСА XRD
$r_c(\text{C7-N8}), \text{Å}$	1.152	1.158(5)	1.1452(8)	1.157(2)	1.1499(12)	1.159(3)	1.1370(8)
$r_c(\text{C9-N10}), \text{Å}$	1.150						
$r_c(\text{C4-C9}), \text{Å}$	1.421	1.445(3)	1.448(2)	1.432(2)	1.4303(12)	1.438(3)	1.439(8)
$r_c(\text{C3-C7}), \text{Å}$	1.406						

Длина связи C–N ДЦФО очень схожа с длинами связей соответствующих цианопиридинов. Разброс значений не превышает 1%, что может считаться хорошим показателем и свидетельствовать о том, что выбранный метод и базис достаточно хорошо описывают рассматриваемую молекулу.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уточнена равновесная структура молекулы ДЦФО оптимизацией свободной геометрии методами квантовой химии. Проверена адекватность используемых методов сравнением полученных результатов с упоминаемыми в литературе. Полученные результаты сопоставлены с данными РСА для молекулы в кристаллической фазе.

Получены равновесные геометрические структурные параметры, характеризующие молекулу ДЦФО (результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2). Результаты согласуются с аналогичными параметрами родственных соединений.

Отметим, что, хотя структурные сравнения твердого ДЦФО с моделированием свойств молекулы в газовой фазе между центрами максимальной электронной плотности несколько затруднены, можно сказать, что, в основном, исследуемые структуры довольно схожи. Данные, полученные в ходе РСА, коррелируют с соответствующими геометрическими параметрами остова ДЦФО, рассчитанными методом B3LYP/aug-cc-pVTZ (длина связи  $r_c(\text{O1-N2})$  1.458(2) и 1.470 Å; длина связи  $r_c(\text{O1-N5})$  1.366(3) и 1.347 Å; длина связи  $r_c(\text{N2-C3})$  1.336(3) и 1.339 Å).

### ПРИЛОЖЕНИЕ

**Таблица S1.** Декартовы координаты атомов в молекуле дицианофуроксана, полученные на уровне теории CCSD(T)/6-31G(d,p)

**Table S1.** Cartesian coordinates of atoms in the DCFO molecule obtained at the level of the CCSD(T)-31G(d,p) theory

№	Symbol	X	Y	Z
1	O	1.0630	-1.6922	0.0
2	N	1.4296	-0.2798	0.0
3	C	0.2732	0.3759	0.0
4	C	-0.7800	-0.5742	0.0
5	N	-0.2976	-1.7930	0.0
6	O	2.5878	0.0245	0.0
7	C	0.2018	1.7728	0.0
8	N	0.1196	2.9355	0.0
9	C	-2.1677	-0.3032	0.0
10	N	-3.3028	-0.0472	0.0

**Table S2.** Декартовы координаты атомов в молекуле дицианофуросана, полученные на уровне теории B3LYP/6-31G(d,p)

**Table S2.** Cartesian coordinates of atoms in the DCFO molecule obtained at the level of the B3LYP/6-31G(d,p) theory

№	Symbol	X	Y	Z
1	O	-1.81695	-0.83540	0.0
2	N	-1.34222	0.56103	0.0
3	C	0.0	0.47737	0.0
4	C	0.32868	-0.91407	0.0
5	N	-0.74964	-1.66405	0.0
6	O	-2.15078	1.45395	0.0
7	C	0.82413	1.62158	0.0
8	N	1.51834	2.55455	0.0
9	C	1.63809	-1.47669	0.0
10	N	2.71587	-1.90832	0.0

**Table S3.** Декартовы координаты атомов в молекуле дицианофуросана, полученные на уровне теории MP2/cc-pVTZ

**Table S3.** Cartesian coordinates of atoms in the DCFO molecule obtained at the level of the MP2/cc-pVTZ theory

№	Symbol	X	Y	Z
1	O	-1.81233	-0.89477	0.0
2	N	-1.34771	0.58627	0.0
3	C	0.0	0.46095	0.0
4	C	0.33496	-0.90095	0.0
5	N	-0.75514	-1.67493	0.0
6	O	-2.15711	1.46346	0.0
7	C	0.81982	1.60597	0.0
8	N	1.50816	2.55741	0.0
9	C	1.64067	-1.45056	0.0
10	N	2.73510	-1.87474	0.0

### Вклад авторов

**И.Н. Колесникова** – общее руководство, постановка задач исследования, проведение квантово-химических расчетов, написание текста статьи;

**Н.В. Лобанов** – анализ литературных источников, написание текста статьи, проведение квантово-химических расчетов, оформление библиографии и иллюстративных материалов;

**В.Н. Лобанов** – концептуализация материалов, консультации при проведении исследования, редактирование статьи;

**И.Ф. Шишков** – общее руководство, постановка задач исследования, редактирование статьи.

**N.V. Lobanov** – analysis of literature sources, writing the text of the article, performing quantum chemical calculations, preparing bibliography and illustrative materials;

**V.N. Lobanov** – conceptualization of materials, consultations during the research, and editing of the article;

**I.F. Shishkov** – general guidance, setting research tasks, and editing the article.

*Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.*

*The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

### Authors' contributions

**I.N. Kolesnikova** – general management, setting research tasks, performing quantum-chemical calculations, and writing the text of the article;

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Мельникова С.Ф., Целинский, И.В. Производные 1,2,5-оксадиазола как энергонасыщенные соединения. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2013;21(47):25–29. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/proizvodnye-1-2-5-oksadiazola-kak-energonasyschennye-soedineniya> (дата обращения: 09.12.2022).  
[Mel'nikova S.F., Tselinskii I.V. 1,2,5-Oxadiazoles as energetic compounds. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta) = Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. 2013;2 (47):25–29 (in Russ.). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/proizvodnye-1-2-5-oksadiazola-kak-energonasyschennye-soedineniya> (accessed December 09, 2022).]
2. Шарнин Г.П., Фаляхов И.Ф., Юсупова Л.М., Ларионова О.А. Химия энергоемких соединений. Кн. 2. N-, O-нитросоединения, фуроксаны, фуразаны, азиды, diazосоединения: учебное пособие. Казань: КНИТУ; 2011. 376 с. ISBN 978-5-7882-1200-5  
[Sharnin G.P., Falyakhov I.F., Yusupova L.M., Larionova O.A. *Khimiya energoemkikh soedinenii*. Кн. 2. N-, O-nitrosoedineniya, furoksany, furazany, azidy, diazosoedineniya: uchebnoe posobie (Chemistry of Energy-Intensive Substances. V. 2. N-, O-Nitrocompounds, Furoxanes, Furazanes, Azides, Diazocompounds). Kazan: KNITU; 2011. 376 p. (in Russ.). ISBN 978-5-7882-1200-5]
3. Grundmann C., Nickel G.W., Bansal R.K. Nitriloxide, XVIII<sup>1</sup> Das Tetramere der Knallsäure (Isocyanilsäure) und seine Derivate. (*Justus Liebigs Annalen der Chemie*) *Eur. J. Org. Chem.* 1975;19(6):1029–1050. <https://doi.org/10.1002/jlac.197519750602>
4. Johnson E.C., Bukowski E.J., Sausa R.C., Sabatini J.J. Safer and Convenient Synthesis of 3,4-Dicyanofuroxan. *Org. Process Res. Dev.* 2019;23(6):1275–1279. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00186>
5. Mel'nikova T.M., Novikova T.S., Khmel'nitskii L.I., Sheremetev A.B. Novel synthesis of 3,4-dicyanofuroxan. *Mendeleev Commun.* 2001;11(1):30–31. <https://doi.org/10.1070/MC2001v011n01ABEH001369>
6. Mott B.T., Cheng K.C.-C., Guha R., et al. A furoxan–amodiaquine hybrid as a potential therapeutic for three parasitic Diseases. *Med. Chem. Commun.* 2012;3(12):1505–1511. <https://doi.org/10.1039/C2MD20238G>
7. Wieland H. Die Polymerisation der Knallsäure. Isocyanilsäure und Erythro-cyanilsäure. VII. Mitteilung über die Knallsäure. (*Justus Liebigs Annalen der Chemie*) *Eur. J. Org. Chem.* 1925;444(1):7–40. <https://doi.org/10.1002/jlac.19254440103>
8. Parker C.O., Emmons W.D., Rolewicz H.A., McCallum K.S. Chemistry of dinitroacetonitrile: Preparation and properties of dinitroacetonitrile and its salts. *Tetrahedron.* 1962;17(1–2):79–87. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)99006-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99006-4)
9. Belyakov A.V., Oskorbin A.A., Losev, V.A., Rykov A.N., Shishkov I.F., Fershtat L.L., Larin A.A., Kuznetsov V.V., Makhova N.N. The equilibrium molecular structure of 3-methyl-4-nitro- and 4-methyl-3-nitrofuroxans by gas-phase electron diffraction and coupled cluster calculations. *J. Molec. Str.* 2020;1222:128856. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128856>
10. Vogt N., Khaikin L.S., Rykov A.N., et al. The equilibrium molecular structure of 2-cyanopyridine from combined analysis of gas-phase electron diffraction and microwave data and results of *ab initio* calculations. *Struct. Chem.* 2019;30:1699–1706. <https://doi.org/10.1007/s11224-019-01393-y>
11. Khaikin L.S., Vogt N., Rykov A.N., Grikina O.E., Vogt J., Kochikov I.V., Ageeva E.S., Shishkov I.F. The equilibrium molecular structure of 3-cyanopyridine according to gas-phase electron diffraction and microwave data and the results of quantum-chemical calculations. *Mendeleev Commun.* 2018;28(3):236–238. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.05.002>
12. Khaikin L.S., Vogt N., Rykov A.N., et al. The equilibrium molecular structure of 4-cyanopyridine according to a combined analysis of gas-phase electron diffraction and microwave data and coupled-cluster computations. *Russ. J. Phys. Chem.* 2018;92(10):1970–1974. <https://doi.org/10.1134/S0036024418100102>
13. Pasinszki T., Ferguson G., Westwood N.P.C. Geometric and electronic structure of dicyanofuroxan by experiment and theory. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1996;(2):179–185. <https://doi.org/10.1039/P29960000179>
14. Pasinszki T., Westwood N.P.C. Substituted oximes and furoxans as precursors to unstable nitrile oxides. Electronic and geometric structures by ultraviolet photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy and *ab initio* calculations. *J. Mol. Struct.* 1997;408–409:161–169. [https://doi.org/10.1016/s0022-2860\(96\)09631-7](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(96)09631-7)
15. Vass G., Dzsotján D., Lajgut G.G., Pasinszki T. Photoelectron spectroscopic investigation of the electronic structure of furoxans. *Eur. Chem. Bull.* 2012;1(1–2):22–26. URL: [https://www.epa.oszk.hu/02200/02286/00001/pdf/EPA02286\\_European\\_Chemical\\_Bulletin\\_2012\\_01-02\\_Vass\\_Dzsotjan\\_Lajgut\\_etal.pdf](https://www.epa.oszk.hu/02200/02286/00001/pdf/EPA02286_European_Chemical_Bulletin_2012_01-02_Vass_Dzsotjan_Lajgut_etal.pdf)
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta Jr. J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2016. URL: <https://gaussian.com/g09citation/> (accessed December 09, 2022).
17. Becke D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.* 1988;38(6):3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
18. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988;37(2):785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
19. Møller C., Plesset M.S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* 1934;46(7):618–622. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>
20. Petersson A., Bennett A., Tensfeldt T.G., Al-Laham M.A., Shirley W.A., Mantzaris J. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. *J. Chem. Phys.* 1988;89(4):2193–2218. <https://doi.org/10.1063/1.455064>
21. Dunning Jr. T.H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1989;90(2):1007–1023. <https://doi.org/10.1063/1.456153>

22. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. Electron-Affinities of the first-row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions. *J. Chem. Phys.* 1992;96(9):6796–6806. <https://doi.org/10.1063/1.462569>

23. Barnes E.C., Petersson G.A., Montgomery J.A. Jr., Frisch M.J. Martin M.L.J. Unrestricted Coupled Cluster and Brueckner Doubles Variations of W1 Theory. *J. Chem. Theory Comput.* 2009;5(10):2687–2693. <https://doi.org/10.1021/ct900260g>

#### Об авторах:

**Колесникова Инна Николаевна**, к.х.н., старший научный сотрудник, старший преподаватель, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1). E-mail: [i\\_n\\_kolesnikova@mail.ru](mailto:i_n_kolesnikova@mail.ru). Scopus Author ID 35727242600, ResearcherID L-8003-2016, <https://orcid.org/0000-0003-3513-3770>

**Лобанов Николай Валерьевич**, аспирант кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); младший научный сотрудник, лаборатория теплофизических баз данных (Термоцентр им. В.П. Глушко), ФГБУН Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13); инженер, научно-исследовательская лаборатория электронографии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1). E-mail: [lnw94@yandex.ru](mailto:lnw94@yandex.ru). <https://orcid.org/0000-0001-5172-746X>

**Лобанов Валерий Николаевич**, ведущий инженер, лаборатория теплофизических баз данных (Термоцентр им. В.П. Глушко), ФГБУН Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13). E-mail: [lnwk@yandex.ru](mailto:lnwk@yandex.ru). <https://orcid.org/0000-0002-9822-973X>

**Шишков Игорь Фёдорович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник, заведующий научно-исследовательской лабораторией электронографии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1). E-mail: [igormg@mail.ru](mailto:igormg@mail.ru). Scopus Author ID 6701850450, ResearcherID B-2528-2015, <https://orcid.org/0000-0002-1132-1905>

#### About the authors:

**Inna N. Kolesnikova**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Senior Lecturer, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia). E-mail: [i\\_n\\_kolesnikova@mail.ru](mailto:i_n_kolesnikova@mail.ru). Scopus Author ID 35727242600, ResearcherID L-8003-2016, <https://orcid.org/0000-0003-3513-3770>

**Nikolay V. Lobanov**, Postgraduate Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia); Junior Researcher, Thermophysical Databases Laboratory (V.P. Glushko Thermocenter), Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (13, Izhorskaya ul., Moscow, 125412); Engineer, Gas Electron Diffraction Scientific Laboratory, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia). E-mail: [lnw94@yandex.ru](mailto:lnw94@yandex.ru). <https://orcid.org/0000-0001-5172-746X>

**Valery N. Lobanov**, Leading Engineer, Thermophysical Databases Laboratory (V.P. Glushko Thermocenter), Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (13, Izhorskaya ul., Moscow, 125412). E-mail: [lnwk@yandex.ru](mailto:lnwk@yandex.ru). <https://orcid.org/0000-0002-9822-973X>

**Igor F. Shishkov**, Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Head of the Gas Electron Diffraction Scientific Laboratory, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia). E-mail: [igormg@mail.ru](mailto:igormg@mail.ru). Scopus Author ID 6701850450, ResearcherID B-2528-2015, <https://orcid.org/0000-0002-1132-1905>

*Поступила: 22.12.2022; получена после доработки: 28.02.2023; принята к опубликованию: 23.03.2023.  
The article was submitted: December 22, 2022; approved after reviewing: February 28, 2023; accepted for publication: March 23, 2023.*

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ  
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**  
**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS  
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-109-122>

УДК 678.021



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Проектирование структуры и составов стойких  
к горению полимерных композиционных материалов  
с наполнителями-антипиренами на основе гидроксида магния**

**К.А. Брехова<sup>✉</sup>, И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Пыхтин**

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий  
им. М. В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия*

<sup>✉</sup> Автор для переписки, e-mail: [kr-otaku@mail.ru](mailto:kr-otaku@mail.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Установить фундаментальные закономерности для проектирования составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с разными обобщенными и приведенными параметрами и типами дисперсной структуры с высокой стойкостью к горению, а также разработать алгоритм создания негорючих полимерных композитов с наполнителями-антипиренами.

**Методы.** Оценку формы, размера и распределения частиц по размерам для наполнителей-антипиренов всех марок определяли на сканирующем электронном микроскопе и методом лазерной дифракции. Согласно представленной классификации ДНПКМ по структурному принципу были получены стандартные образцы брусков для определения кислородного индекса (КИ) и категории стойкости к горению.

**Результаты.** Установлено, что для структуры ДНПКМ типа СНС-2 (средне-наполненная система) и ВНС (высоконаполненная система) при обобщенном параметре  $\Theta \leq 0.40$  об. д. достигается максимальная стойкость к горению (категория ПВ-0), а значение КИ возрастает в 2 раза (до ~40%) относительно полимерной матрицы.

**Выводы.** Показано, что для получения стойких к горению ДНПКМ (КИ = 40%, категория ПВ-0) на основе сэвилена с КИ = 20% и гидроксида магния (брусита), количество выделяющихся паров воды должно составлять не менее ~250 мл/г при разложении наполнителя-антипирена, а коксовый остаток ~32%. Представлен алгоритм расчета составов, обобщенных параметров и создания ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры и высокой стойкостью к горению.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, дисперсная структура, кислородный индекс, стойкость к горению, кабельная композиция, сэвилен, минеральные антипирены

*Для цитирования:* Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Проектирование структуры и составов стойких к горению полимерных композиционных материалов с наполнителями-антипиренами на основе гидроксида магния. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(2):109–122. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-109-122>

## RESEARCH ARTICLE

# Projection of structure and compositions of resistance to burning polymer composite materials with flame retardants based on magnesium hydroxide

Kristina A. Brekhova , Igor D. Simonov-Emel'yanov, Alexander A. Pykhtin

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

 Corresponding author, e-mail: kr-otaku@mail.ru

### Abstract

**Objectives.** To identify general principles for the design of dispersed-filled polymer composite materials (DFPCMs) with different generalized and reduced parameters, as well as types of disperse structure with high fire resistance; to develop an algorithm for the creation of non-combustible polymer composites with flame-retardant fillers.

**Methods.** Scanning electron microscopy and laser diffraction were used to assess the shape, size, and particle size distribution of flame retardants. According to the presented classification of DFPCMs by structural principle, standard bar samples were obtained to determine the oxygen index (OI) and the fire resistance category.

**Results.** For the MFS-2 (medium filled system) and HFS (high filled system) structure types, the maximum resistance to burning (category V-0) is achieved with a generalized parameter of  $\Theta \leq 0.40$  volume fractions; the OI value increases in 2 times (up to ~40%) in relation to the polymer matrix.

**Conclusions.** In order to obtain a flame retardant DFPCMs (OI = 40%, category V-0) based on ethylene vinyl acetate with OI = 20% and magnesium hydroxide (brucite), the amount of water vapor released during the decomposition of the flame-retardant filler should be at least ~250 mL/g with a coke residue ~32%. A developed algorithm for calculating compositions and generalized parameters for the creation of DFPCMs having a predetermined type of disperse structure and high resistance to burning is presented.

**Keywords:** composite materials, disperse structure, oxygen index, resistance to burning, cable composition, EVA, mineral flame retardants

**For citation:** Brekhova K.A., Simonov-Emel'yanov I.D., Pykhtin A.A. Projection of structure and compositions of resistance to burning polymer composite materials with flame retardants based on magnesium hydroxide. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(2):109–122 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-109-122>

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач практического материаловедения является создание негорючих полимерных и полимерных композиционных материалов (ПКМ) с повышенной стойкостью к горению и низкой токсичностью выделяемых при горении газообразных веществ.

Широкое применение дисперсно-наполненных ПКМ (ДНПКМ) в промышленности обусловлено в том числе большим количеством исследований веществ-антипиренов разной химической природы, благодаря которым были сформулированы конкретные условия для получения стойких к горению материалов со сниженной пожароопасностью [1–5].

Активное использование в качестве антипиренов получили галогенсодержащие вещества, которые при нагревании разлагаются с выделением атома галогена и подавляют процесс горения. Однако токсичность продуктов горения и отходов производства галогенсодержащих полимерных композиций, существенно загрязняющих окружающую среду, ограничивает их применение [6–11].

В качестве безгалогенных наполнителей-антипиренов наиболее востребованными оказались минеральные порошкообразные наполнители на основе гидроксидов металлов алюминия (Al), магния (Mg) и кальция (Ca), которые при разложении образуют пары воды. При этом эндотермическая реакция разложения наполнителя с выделением воды способствует охлаждению, изолированию доступа кислорода в зону горения и уменьшению газообмена на поверхности материала, а также снижению дымообразования [12]. Для получения стойких к горению ДНПКМ количество

минерального наполнителя-антипирена в них должно составлять по данным ряда работ [11–13] не менее ~45–60 мас. % (22–30 об. % при плотности ~2.5 г/см<sup>3</sup>).

Максимальное содержание  $\varphi_{\max}$  дисперсного наполнителя-антипирена, которое практически можно ввести в ПКМ на матрице любой природы, зависит от максимальной упаковки ( $k_{\text{уп}}$ ,  $\varphi_m$ ), размера ( $d$ ), формы ( $k_c$ ), фракционного состава и распределения частиц в объеме полимерной матрицы (ПМ).

Ниже приведены обобщенные значения максимального содержания ( $\varphi_m$ , об. д.) твердых дисперсных наполнителей с разными размерами частиц в ДНПКМ, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными [14]:

- наночастицы размером 1–100 нм —  $\varphi_{\max} \approx 0.05–0.20$  об. д.
- ультрадисперсные размером 0.1–1.0 мкм —  $\varphi_{\max} \approx 0.20–0.255$  об. д.
- субмикрочастицы размером 1.0–3.0 мкм —  $\varphi_{\max} \approx 0.255–0.35$  об. д.
- микрочастицы размером 3–10 мкм —  $\varphi_{\max} \approx 0.35–0.45$  об. д.
- макрочастицы размером 10–40 мкм —  $\varphi_{\max} \approx 0.45–0.62$  об. д.
- крупные частицы размером более 50 мкм —  $\varphi_{\max} \approx 0.62–0.64$  об. д.

Анализ приведенных данных показал, что для создания стойких к горению ДНПКМ можно использовать только крупные и макрочастицы наполнителей-антипиренов с размером более ~10 мкм или их смеси с наночастицами и микрочастицами [14]. При использовании частиц нано-, ультрадисперсных и субмикрочастиц необходимо применять

высокоэффективные диспергаторы, которые способствуют повышению параметра  $\phi_m$  и позволяют вводить антипирен в требуемом количестве (до ~50–60 мас. %).

К сожалению, данных об упаковке и максимальном содержании дисперсных наполнителей-антипиренов в ДНПКМ в научно-технической литературе практически не приводится и судить о структурообразовании в таких системах не представляется возможным.

Разработанные в последние годы новые модели, классификации и расчеты составов ДНПКМ с использованием обобщенных и приведенных параметров дисперсной структуры позволяют связать параметры и тип дисперсной структуры (разбавленные – РС, низко-наполненные – ННС, средне-наполненные – СНС, до предела текучести – СНС-1, с пределом текучести – СНС-2 и высоконаполненные – ВНС) с комплексом реологических, физико-механических, электрофизических, теплофизических и оптических характеристик [14], однако данные о стойкости к горению отсутствуют.

В работе [15] авторами впервые были рассмотрены вопросы воспламеняемости наливных полов из ДНПКМ с инертным наполнителем на основе диоксида кремния с диаметром 500 мкм и 160 мкм и приведена связь поверхностной плотности теплового потока ( $q$ ) с обобщенными параметрами и типом дисперсной структуры.

Целью настоящей работы является установление фундаментальных закономерностей для проектирования составов ДНПКМ с разными обобщенными и приведенными параметрами и типами дисперсной структуры с высокой стойкостью к горению, а также разработка алгоритма создания негорючих полимерных композитов с наполнителями-антипиренами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве примера для исследования использовали ДНПКМ для кабельной изоляции на основе сополимера этилена с винилацетатом – сэвилен марки 11306-075 (СЭВА), с показателем текучести расплава 8 г/10 мин (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия), и наполнители-антипирены из минерала брусита марки ЭкоПирен® (ЭП) на основе гидроксида магния  $Mg(OH)_2$  (ООО «РГХО», Россия).

Форму, размер и распределение частиц по размерам для наполнителей-антипиренов всех марок определяли на сканирующем электронном микроскопе фирмы *Hosokawa-Alpine* (Германия) и с помощью лазерного анализатора *Malvern Mastersizer 2000* (*Malvern Panalytical*, Великобритания).

В табл. 1 приведены основные характеристики дисперсных наполнителей-антипиренов (бруситов) различных марок ЭкоПирен®.

На рис. 1 показана структура дисперсного порошка наполнителя-антипирена марки ЭкоПирен®.

Как видно из рис. 1, частицы гидроксида магния обладают чешуйчатым строением с коэффициентом формы  $k_c \approx 5$  [14]. При изучении микрофотографии (рис. 1) не удается определить коэффициент формы частиц антипирена с необходимой точностью, поскольку их форма зачастую отлична от пластинчатой. Исследованные дисперсные наполнители-антипирены марки ЭкоПирен® характеризуются достаточно широким распределением частиц по размерам. Форму, размер, распределение частиц по размерам и максимальное содержание наполнителя-антипирена в ПМ при построении структуры ДНПКМ учитывает параметр  $\phi_{max}$  (об. д.), который можно определить с помощью специальных экспериментальных методик [16].

**Таблица 1.** Характеристики наполнителей-антипиренов на основе гидроксида магния (брусита) разных марок и различными размерами частиц

**Table 1.** Characteristics of flame retardants based on magnesium hydroxide (brucite) of various EcoPiren® (EP) grades and particle sizes

Марка наполнителя-антипирена Flame-retardant filler	Интервал изменения размера частиц, мкм Particle size change interval, $\mu m$	Средний диаметр частиц $d_{cp}$ , мкм Average particle diameter $d_{av}$ , $\mu m$	Удельная поверхность $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г Specific surface area $S_s$ , м <sup>2</sup> /g
ЭП 2СА / EP 2SA	0.6–5.0	2.5	3.50
ЭП 3.5 / EP 3.5	1–10	5.0	2.63
ЭП 5.5 / EP 5.5	1–9	10.0	2.06
ЭП 10R / EP 10R	2–47	24.0	1.60
ЭП 20R / EP 20R	2–89	45.0	1.23

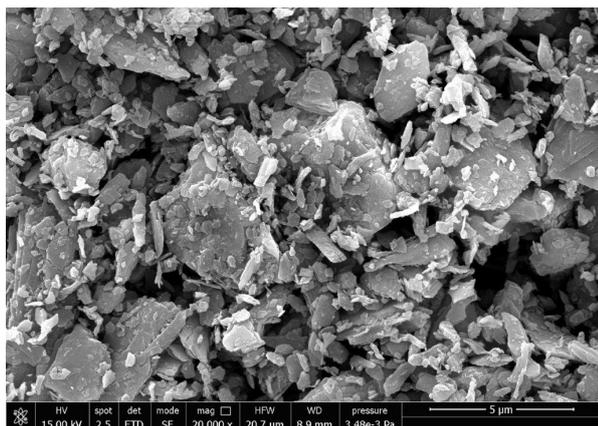


Рис. 1. Структура частиц наполнителя-антипирена марки ЭП 3.5.

Fig. 1. Structure of the particles of the EP 3.5 flame-retardant filler.

Значение параметра  $\varphi_{\max}$  для всех марок исследованных наполнителей-антипиренов (бруситов) ЭкоПирен® приведены в табл. 2.

Из приведенных данных следует, что для всех исследованных наполнителей-антипиренов определять параметр  $\varphi_{\max}$  по насыпной плотности не корректно.

Максимальное содержание наполнителя-антипирена в ДНПКМ ( $\varphi_{\max} \sim 0.62$  об. д.) достигается для макрочастиц – марок ЭП-10R и ЭП-20R с размером частиц 25 и 45 мкм соответственно. С уменьшением размера частиц до 2.5 мкм  $\varphi_{\max}$  уменьшается до 0.25 об. д. (ЭП 2СА).

Проектирование дисперсной структуры разных типов и с различными обобщенными параметрами, а также составов ДНПКМ на основе СЭВА и

наполнителей-антипиренов разных марок ЭкоПирен® проводили согласно разработанному ранее алгоритму [14].

Содержание дисперсного наполнителя-антипирена ( $\varphi_n$ ) с известным параметром  $\varphi_{\max}$ , которое обеспечивает формирование в ДНПКМ заданного типа структуры (классификация по обобщенному параметру  $\Theta$ ), рассчитывали по формуле (1) [14]:

$$\varphi_n = (1 - \Theta) \times \varphi_{\max}, \text{ об. д.} \quad (1)$$

где  $\Theta$  – доля ПМ для формирования прослоек между частицами наполнителя в ДНПКМ.

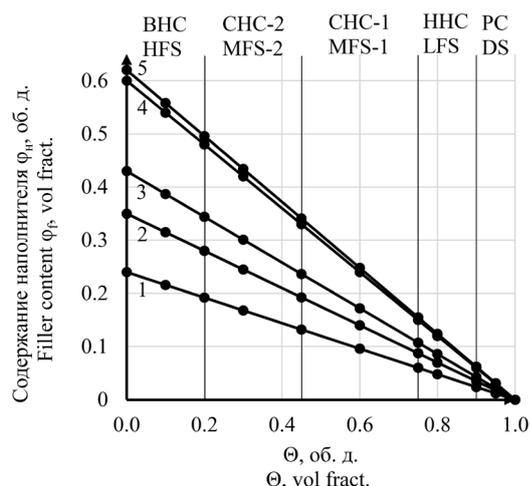
На рис. 2 представлены зависимости  $\varphi_n = f(\Theta)$  для проектирования составов ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры на основе СЭВА и наполнителей-антипиренов разных марок ЭкоПирен®.

Представленные данные по составам ДНПКМ показывают, что при использовании наполнителей-антипиренов с размером частиц 2.5–10 мкм (марки ЭП 2СА с  $\varphi_{\max} = 0.25$  об. д., ЭП 3.5 с  $\varphi_{\max} = 0.35$  об. д. и ЭП 5.5 с  $\varphi_{\max} = 0.43$  об. д.) практически не удается ввести достаточное количество дисперсного наполнителя (до ~60 мас. %) для получения стойких к горению материалов [14].

В работе [17] было показано, что количество выделяющихся паров воды из наполнителя-антипирена (брусита) зависит от диаметра частиц и достигает своего максимального значения ( $V_{\text{H}_2\text{O}} \sim 430$  мл/г) при диаметре частиц более 10 мкм.

Таблица 2. Значения  $\varphi_{\max}$  для дисперсных порошков наполнителей-антипиренов различных марок ЭкоПирен®  
Table 2.  $\varphi_{\max}$  values for dispersed powders of flame-retardant fillers of various EP grades

№	Марка наполнителя-антипирена Flame-retardant filler	Диаметр частиц $d_{\text{cp}}$ , мкм Particle diameter $d_{\text{av}}$ , µm	$\varphi_{\max}$ , об. д. $\varphi_{\max}$ , vol fract.			
			По маслосемкости By oil capacity	По кривой уплотнения By the sealing graph	По трем концентрациям By three concentrations	По насыпной плотности By bulk density
1	ЭП 2СА / EP 2SA	2.5	0.27	0.24	0.23	0.157
2	ЭП 3.5 / EP 3.5	5.0	0.36	0.34	0.35	0.168
3	ЭП 5.5 / EP 5.5	10.0	0.47	0.43	0.42	0.195
4	ЭП 10R / EP 10R	25.0	0.61	0.6	0.59	0.231
5	ЭП 20R / EP 20R	45.0	0.63	0.62	0.61	0.291



**Рис. 2.** Зависимость содержания наполнителя-антипирена ( $\varphi_f$ ) в ДНПКМ от обобщенного параметра  $\Theta$  для различных марок ЭкоПирен®:

- 1 – ЭП 2СА ( $\varphi_{\max} = 0.25$ ), 2 – ЭП 3.5 ( $\varphi_{\max} = 0.35$ ),  
 3 – ЭП 5.5 ( $\varphi_{\max} = 0.43$ ), 4 – ЭП 10R ( $\varphi_{\max} = 0.60$ )  
 и 5 – ЭП 20R ( $\varphi_{\max} = 0.62$ ).

**Fig. 2.** Dependence of the flame-retardant filler content ( $\varphi_f$ ) in DFPCM on the generalized parameter  $\Theta$  for various EP grades:

- 1 – EP 2SA ( $\varphi_{\max} = 0.25$ ); 2 – EP 3.5 ( $\varphi_{\max} = 0.35$ );  
 3 – EP 5.5 ( $\varphi_{\max} = 0.43$ ); 4 – EP 10R ( $\varphi_{\max} = 0.60$ );  
 5 – EP 20R ( $\varphi_{\max} = 0.62$ ).

Учитывая максимальную упаковку ( $\varphi_{\max}$ ) и количество выделяющихся паров воды при разложении, для исследования влияния типа и параметров структуры и создания стойких к горению ДНПКМ был использован наполнитель-антипирен марки ЭП 10R ( $d_{\text{cp}} = 25$  мкм и  $\varphi_{\max} = 0.60$  об. д.).

Для проведения экспериментальных исследований были использованы следующие составы ДНПКМ с наполнителем-антипиреном марки ЭП 10R ( $d_{\text{cp}} = 25$  мкм,  $\varphi_{\max} = 0.60$  об. д.) и разными типами структур: PC с  $\Theta = 0.95$  об. д.,  $\varphi_n = 0.03$  об. д.; HHC с  $\Theta = 0.75$  об. д.,  $\varphi_n = 0.15$  об. д.; CHC-1 с  $\Theta = 0.60$  об. д.,  $\varphi_n = 0.24$  об. д. и с  $\Theta = 0.50$  об. д.,  $\varphi_n = 0.30$  об. д.; CHC-2 с  $\Theta = 0.45$  об. д.,  $\varphi_n = 0.33$  об. д. и с  $\Theta = 0.30$  об. д.,  $\varphi_n = 0.42$  об. д.; BHC с  $\Theta = 0.20$  об. д.,  $\varphi_n = 0.48$  об. д.

ДНПКМ на основе СЭВА и наполнителей-антипиренов марки ЭП 10R с разными типами дисперсной структуры получали смешением исходных компонентов на двухшнековом экструдере

LabTech LZ80/VS (Labtech Engineering, Таиланд), с диаметром шнека 16 мм при 200 °С и скорости вращения шнеков 150 об/мин.

Для определения кислородного индекса (КИ)<sup>1</sup> и категории стойкости к горению (метод Б)<sup>2</sup> из ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры методом литья под давлением получали стандартные образцы в виде бруска.

На термопластавтомате «ARBURG» (Германия) были отлиты образцы в виде стандартных брусков при давлении 50 МПа, температуре расплава 200 °С, температуры формы 30 °С, времени выдержки под давлением 5 с, времени охлаждения 24 с.

Испытания ДНПКМ с различными типами дисперсной структуры на стойкость к горению и определение кислородного индекса были проведены в Центре научно-технического отделения № 3 исследований и испытаний АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова» (Россия).

При определении стойкости к горению ДНПКМ фиксировали время горения и тления вертикально закрепленного образца-бруска, и по результатам испытаний материалу была присвоена категория стойкости к горению, параметры которой приведены в табл. 3.

Наибольшей стойкостью к горению характеризуются ДНПКМ категории ПВ-0. Образцам, которые не соответствуют представленным категориям стойкости к горению, присваивается категория – вне категории (ВН), что соответствует наименьшей стойкости к горению. Для исходной ПМ СЭВА были определены параметры горючести: КИ = 20.5% и категория стойкости к горению – ВН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по стойкости к горению и параметру КИ для всех исследованных образцов ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 с наполнителем-антипиреном марки ЭкоПирен® (ЭП 10R) приведены в табл. 4.

По результатам эксперимента самой высокой категорией стойкости к горению (ПВ-0) обладают ДНПКМ, с содержанием гидроксида магния марки ЭП 10R не менее ~ 0.36 об. д. (~ 0.59 мас. д.), что соответствует типам дисперсной структуры CHC-2 ( $\Theta \leq 0.40$  об. д.) и BHC ( $\Theta \leq 0.20$  об. д.).

<sup>1</sup> ГОСТ 21793-76. Государственный стандарт союза ССР. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса. М.: Государственный комитет стандартов совета министров СССР; 1976. [GOST 21793-76. Gosstandart of the USSR. Plastics. Method for determination of the oxygen index. Moscow: State committee for standards of the council of ministers of the USSR; 1976.]

<sup>2</sup> ГОСТ 28157-2018. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. М.: Стандартиформ; 2018. [GOST 28157-2018. Interstate standard. Plastics. Methods for determining the resistance to burning. Moscow: Standartinform; 2018.]

**Таблица 3.** Критерии категории стойкости к горению ДНПКМ  
**Table 3.** Criteria for the category of resistance to burning DFPCM

Показатели при испытании Test indicators	Категория стойкости к горению Category of resistance to burning		
	ПВ-0 V-0	ПВ-1 V-1	ПВ-2 V-2
Время горения после приложения пламени, не более, с Burning time after application of flame, no more than, s	10	30	30
Суммарное время горения 5 образцов после двукратного приложения пламени, с The total burning time of 5 samples after two-fold application of flame, s	50	250	250
Не горит и не тлеет до зажима Does not burn and smolder before clamping	+	+	+
Воспламенение гигроскопической ваты, находящейся в 300 мм от образца Ignition of hygroscopic cotton wool located 300 mm from the sample	–	–	+
Горение и тление образца после второго удаления пламени, не более, с Burning and smoldering of the sample after the second removal of the flame, no more than, s	30	60	60

Примечание: «+» – показатель достигнут; «–» – показать не достигается.

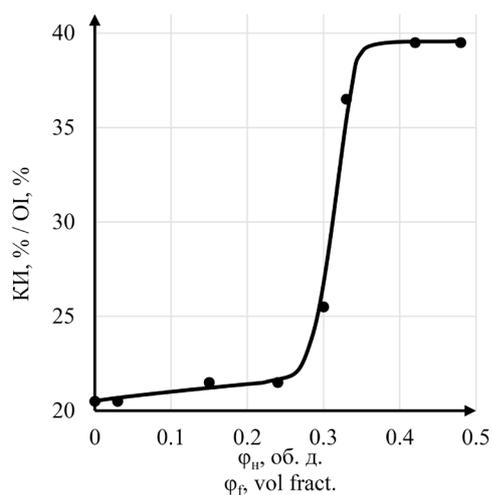
Note: “+” – the indicator is achieved; “–” – the indicator is not achieved.

**Таблица 4.** Тип структуры, обобщенные параметры, составы ДНПКМ на основе СЭВА + ЭП 10R и их стойкость к горению  
**Table 4.** Type of structure, generalized parameters, compositions of DFPCM based on EVA + EP 10R and their resistance to burning

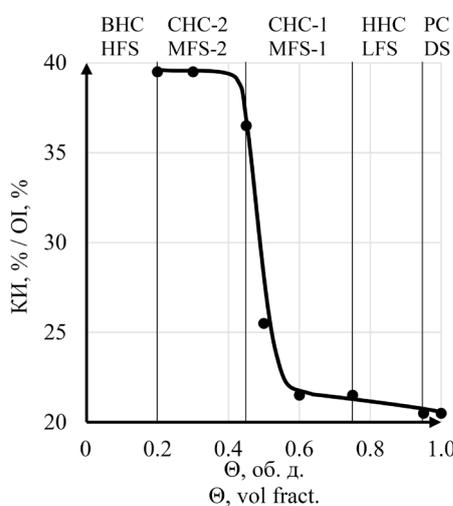
Состав ДНПКМ DFPCM composition	Тип структуры Type of structure	Θ, об. д. Θ, vol fract.	Содержание ЭП 10R (φ <sub>n</sub> ) EP 10R (φ <sub>p</sub> ) content		Категория стойкости к горению, ГОСТ 28157-2018 Category of resistance to burning GOST 28157-2018
			об. д. vol fract.	мас. д. wt fract.	
СЭВА 11306-075 EVA 11306-075	–	1.0	–		ВН (–)
СЭВА 11306-075 + ЭП 10R EVA 11306-075 + EP 10R	PC (DS)	0.95	0.03	0.07	ВН (–)
	ННС (LFS)	0.75	0.15	0.31	ВН (–)
	СНС-1 (MFS-1)	0.60	0.24	0.45	ПВ-2 (V-2)
		0.50	0.30	0.52	ПВ-2 (V-2)
	СНС-2 (MFS-2)	0.45	0.33	0.56	ПВ-1 (V-1)
		0.40	0.36	0.59	ПВ-0 (V-0)
		0.30	0.42	0.65	ПВ-0 (V-0)
	ВНС (HFS)	0.20	0.48	0.70	ПВ-0 (V-0)

Полимерные материалы с указанной категорией стойкости к горению допущены для изготовления электротехнических изделий в кабельной промышленности [18]. Согласно данным работы [18] и диссертации А.А. Фрика<sup>3</sup>, ДНПКМ, используемые в качестве электроизоляционных материалов, должны обладать КИ не менее ~32%.

На рис. 3 приведена зависимость КИ =  $f(\varphi_n)$ , а также впервые представлена зависимость КИ для ДНПКМ от обобщенного параметра  $\Theta$



(a)



(б)

**Рис. 3.** Зависимость КИ для ДНПКМ на основе СЭВА: (а) от содержания наполнителя-антипирена марки ЭП 10R, (б) от обобщенного параметра  $\Theta$ .

**Fig. 3.** OI dependence for DFPCM based on EVA: (a) on the EP 10R flame-retardant filler content, (b) on the generalized parameter  $\Theta$ .

<sup>3</sup> Фрик А.А. *Исследование и разработка пожаробезопасных кабелей с применением безгалогенных материалов*: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВНИИКП; 2016. 20 с. [Frik A.A. *Research and development of fire-resistant cables using halogen-free materials*: Cand. Sci. Thesis. Moscow: VNIKP; 2016. 20 p. (in Russ.)]

дисперсной структуры, которая позволяет связать тип дисперсной структуры с параметром КИ и стойкостью к горению. Следует отметить, что традиционная зависимость КИ от  $\varphi_n$  не позволяет провести классификацию ДНПКМ по структурному принципу (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС).

Зависимость КИ =  $f(\Theta)$  для ДНПКМ имеет S-образный вид и характерные области, которые соответствуют разным типам дисперсной структуры.

В области 1 значение КИ при введении ЭП 10R в СЭВА увеличивается всего на ~10% и составляет ~22%. Это типы структуры РС, ННС и СНС-1 (до  $\Theta \geq 0.60$  об. д.).

В области 2 наблюдается резкий скачок значения КИ с 22 до 37% при формировании ДНПКМ с типом структуры СНС-1 при  $\Theta \approx 0.60-0.45$  об. д.

В области 3 КИ достигает своего максимального значения – 40%, что связано с образованием структуры в ДНПКМ типа СНС-2 ( $\Theta < 0.40-0.30$  об. д.) и ВНС ( $\Theta \leq 0.20$  об. д.) и соответственно увеличением содержания наполнителя-антипирена (брусита).

Таким образом, для ДНПКМ на основе СЭВА с КИ = 20.5% и антипирена марки ЭП 10R можно достичь значения КИ в ~2 раза превышающего значения КИ, характерного для ненаполненной ПМ при создании дисперсной структуры типов СНС-2 и ВНС. При этом максимальное значение  $\Theta \approx 0.40$  об. д., содержание наполнителя-антипирена ЭП 10R  $\approx 0.36$  об. д. (0.59 мас. д.), а КИ  $\approx 40\%$  и категория стойкости к горению – ПВ-0.

При КИ  $\approx 32\%$  (рекомендация, приведенная в работе [18] и диссертации Фрика (сноска 3)) кабельная изоляция из ДНПКМ на основе СЭВА + ЭП 10R может иметь структуру типа СНС-1 с  $\Theta \approx 0.50$  об. д., а содержание наполнителя уменьшится и составит  $\varphi_n \approx 0.30$  об. д. (0.52 мас. д.).

Впервые приведены данные о влиянии типа дисперсной структуры на КИ и стойкость к горению для ДНПКМ на основе СЭВА и дисперсного наполнителя-антипирена, что позволяет целенаправленно проектировать составы с заданной стойкостью к горению.

Повышение значения КИ при введении в ПМ СЭВА наполнителя-антипирена марки ЭП 10R происходит в результате разложения гидроксида магния с выделением водяного пара. Пары воды и образование коксового остатка являются основными факторами повышения КИ и стойкости к горению ДНПКМ.

По данным термогравиметрического анализа (ТГА) [17] нами было определено количество выделяющихся паров воды из 1 г наполнителя-антипирена (брусита) марки ЭП 10R при разложении, которое составило ~425 мл/г, а также значение коксового остатка 32%.

На рис. 4 приведены зависимости объема паров воды, выделяющихся при разложении брусита в ДНПКМ от содержания наполнителя-антипирена и обобщенного параметра  $\Theta$ , который определяет тип дисперсной структуры ДНПКМ.

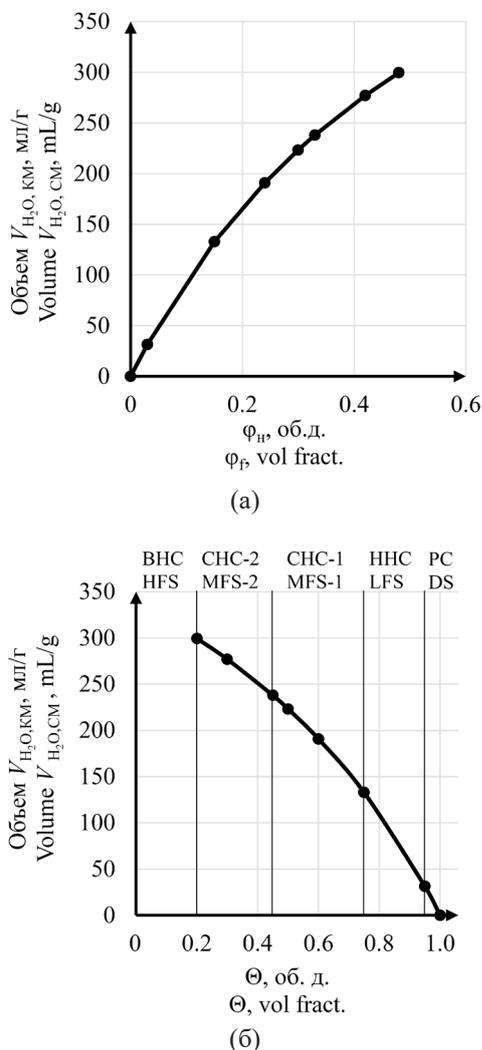


Рис. 4. Зависимость объема паров воды, выделяющихся при разложении брусита в ДНПКМ:

- (а) от содержания наполнителя-антипирена,
- (б) от обобщенного параметра  $\Theta$ .

Fig. 4. Dependence of the volume of water vapor released during the decomposition of brucite in DNPCM:

- (a) on the content of the flame-retardant filler,
- (b) on the generalized parameter  $\Theta$ .

Наблюдается общая закономерность: с увеличением содержания наполнителя-антипирена и уменьшением обобщенного параметра  $\Theta$  возрастает объем паров воды, который зависит от типа структуры ДНПКМ. Исходя из вышеописанного, можно сделать вывод о том, что чем больше в полимерном композиционном материале антипирена, в ходе реакции разложения которого выделяется вода, тем выше ее содержание в материале при горении.

Так как горение ДНПКМ происходит за счет экзотермической реакции деполимеризации СЭВА, то представляет интерес определить объем водяного пара, приходящегося на 1 г ПМ, необходимого для подавления процесса горения.

На рис. 5 приведены зависимости объема паров воды, выделяющихся при разложении брусита на грамм ПМ ( $V_{H_2O, PM}$ , мл/г) от содержания наполнителя-антипирена и обобщенного параметра  $\Theta$ , который определяет тип дисперсной структуры ДНПКМ.

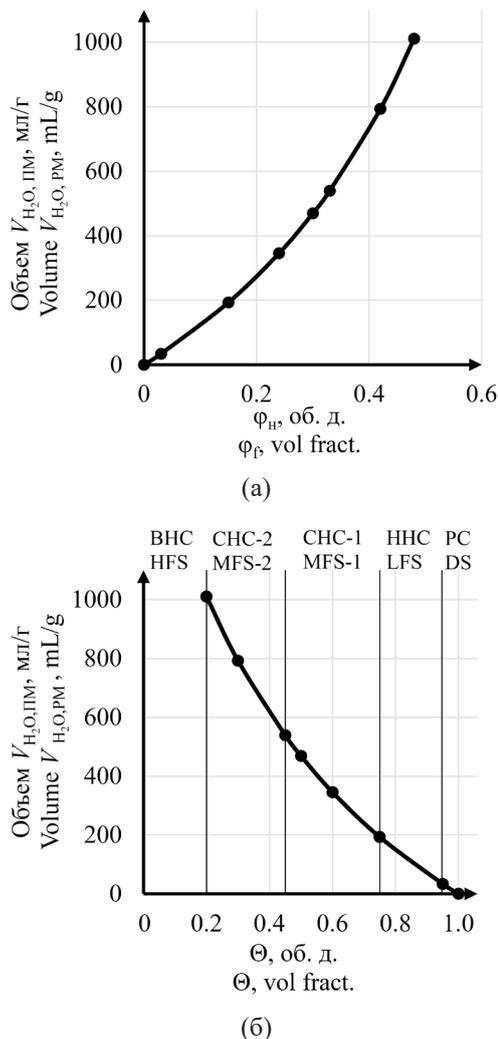


Рис. 5. Зависимость объема паров воды, выделяющихся при разложении брусита на 1 г ПМ:

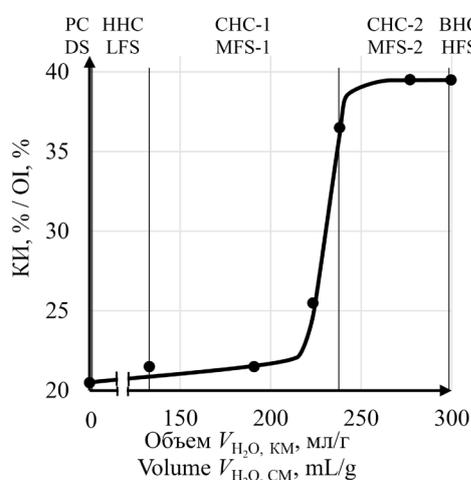
- (а) от содержания наполнителя-антипирена,
- (б) от обобщенного параметра  $\Theta$ .

Fig. 5. Dependence of the volume of water vapor released during the decomposition of brucite per 1 g of polymer matrix:

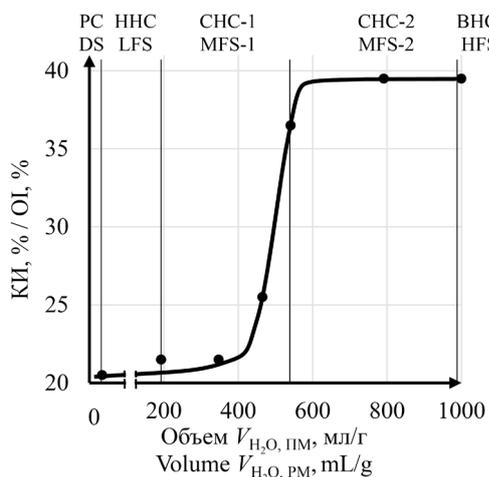
- (a) on the content of the flame-retardant filler,
- (b) on the generalized parameter  $\Theta$ .

Как видно из полученных данных, для получения ДНПКМ с высоким значением КИ (~40%) и с категорией ПВ-0 необходимо, чтобы содержание паров воды на 1 г ПМ составляло не менее 600 мл/г.

Полученные зависимости впервые позволили связать КИ ДНПКМ с объемом паров воды, выделяющихся при разложении наполнителя-антипирена ЭП 10R и типом дисперсной структуры (рис. 6).



(а)



(б)

**Рис. 6.** Зависимость КИ для ДНПКМ от объема паров воды, выделяющихся при разложении брусита марки ЭкоПирен®: (а) на 1 г ПКМ, (б) на 1 г ПМ.

**Fig. 6.** Dependence of the oxygenation index for DFPCM on the volume of water vapor released during the decomposition of EcoPiren® brucite: (a) by 1 g of PCM, (b) by 1 g of the polymer matrix.

Для типа структуры РС, ННС и СНС-1 до  $\Theta \geq 0.60$  об. д. КИ для ДНПКМ на основе СЭВА практически не увеличивается (с 20.5 до 22%). Резкое увеличение КИ (в ~2.0 раза) происходит при выделении более 220 мл/г паров воды в области изменения обобщенного параметра  $\Theta$  от 0.60 до 0.40 об. д., что соответствует переходу структуры типа СНС-1 в СНС-2 и ВНС. Максимальное значение КИ равное 40% для ДНПКМ на основе СЭВА достигается при  $\Theta \approx 0.40$  об. д. и выделении паров воды в количестве 250 мл/г и  $V_{H_2O,PM} = 600$  мл/г.

Далее с увеличением объема выделяющихся паров воды [более 250 (600) мл/г] значение КИ для ДНПКМ со структурой СНС-2 и ВНС практически остается постоянным.

Таким образом, оптимальное количество паров воды для создания ДНПКМ с высоким значением КИ и стойкостью к горению составляет  $V_{H_2O,КМ} \approx 250$  мл/г и  $V_{H_2O,ПМ} \approx 600$  мл/г, содержание наполнителя-антипирена 0.36 об. д., тип структуры – СНС-2 и ВНС ( $\Theta \leq 0.40$  об. д.).

Для рекомендованного в статье [18] и диссертации Фрика (см. сноску 3) значения КИ  $\approx 32\%$ , кабельная изоляция из ДНПКМ на основе СЭВА + ЭП 10R может иметь структуру типа СНС-1 с  $\Theta \approx 0.47$  об. д., а количество паров воды составлять  $V_{H_2O,КМ} \approx 230$  мл/г и  $V_{H_2O,ПМ} = 512$  мл/г.

В табл. 5 приведены обобщенные данные по КИ и стойкости к горению, а также характеристики ДНПКМ на основе СЭВА и гидроксида магния марки ЭП 10R ( $d_{cp} = 25$  мкм и  $\phi_{max} = 0.60$  об. д.) с разными типами дисперсной структуры.

Полученные результаты и новые модельные представления о дисперсной структуре позволяют проектировать тип структуры, составы ДНПКМ с максимальным значением КИ и высокой стойкостью к горению при известном значении  $\phi_{max}$ , коксового остатка и количества паров воды ( $V_{H_2O}$ ), выделяющейся из 1 г дисперсного наполнителя-антипирена.

В работе [19] показано, что экструзионные и литьевые ДНПКМ хорошо перерабатываются в изделия при выполнении условия  $\Theta \approx 0.50-0.60$  об. д. и формировании дисперсной структуры типа СНС-1 (до предела текучести).

Таким образом, для создания высокотехнологичных и стойких к горению экструзионных и литьевых ДНПКМ необходимо создать структуру типа СНС-1 с  $\Theta \approx 0.50-0.60$  об. д. и содержанием наполнителя-антипирена не менее 0.36 об. д.

Основная проблема увеличения обобщенного параметра  $\Theta$  до 0.50–0.60 об. д. при постоянном значении  $\phi_n$  (не менее 0.36 об. д.) связана с созданием нового дисперсного наполнителя-антипирена с заданным фракционным составом, у которого параметр упаковки  $\phi_{max}$  должен достигать значения 0.70–0.75 об. д. (возрастает с 0.60 до 0.75 об. д.). Однако эти вопросы в настоящей статье нами не рассматриваются.

Ниже приводится алгоритм проектирования составов ДНПКМ с использованием наполнителя-антипирена на основе СЭВА (КИ = 20.5%) и гидроксида магния (ЭкоПирен®) с высоким значением КИ и стойкостью к горению.

На основании проведенных исследований и установленных фундаментальных зависимостей можно предложить общий алгоритм для проектирования

**Таблица 5.** Параметры структуры и стойкость к горению ДНПКМ на основе СЭВА и ЭП 10R ( $d_{cp} = 25$  мкм,  $\varphi_{max} = 0.60$  об. д.)  
**Table 5.** Structure parameters and resistance to burning DFPCM based on EVA and EP 10R ( $d_{av} = 25$   $\mu$ m,  $\varphi_{max} = 0.60$  vol fract.)

Параметры Parameters	Тип дисперсной структуры ДНПКМ на основе СЭВА + ЭП 10R Types of DFPCM dispersed structure based on EVA + EP 10R								
	PC DF	ННС LFS	СНС-1 MFS-1			СНС-2 MFS-2			ВНС HFS
$\Theta$ , об. д. $\Theta$ , vol fract.	0.95	0.75	0.60	0.50	0.47	0.45	0.40	0.30	0.20
$\varphi_n$ , об. д. $\varphi_n$ , vol fract.	0.03	0.15	0.24	0.30	0.32	0.33	0.36	0.42	0.48
$\varphi_n$ , мас. д. $\varphi_n$ , wt fract.	0.07	0.31	0.45	0.52	0.55	0.56	0.59	0.65	0.70
$V_{H_2O, KM}$ , мл/г $V_{H_2O, CM}$ , mL/g	31.3	132.9	190.8	223.3	230.0	238.0	251.8	277.0	299.9
$V_{H_2O, PM}$ , мл/г $V_{H_2O, PM}$ , mL/g	33.7	192.6	346.9	465.2	512.2	540.9	614.1	791.4	999.7
КИ, % OI, %	21.5	21.5	21.5	25.5	32	36.5	39.5	40.0	40.0
Категория стойкости к горению Category of resistance to burning	ВН (-)	ВН (-)	ПВ-2 (V-2)	ПВ-2 (V-2)	ПВ-2 (V-2)	ПВ-1 (V-1)	ПВ-0 (V-0)	ПВ-0 (V-0)	ПВ-0 (V-0)

составов и заданного типа структуры ДНПКМ с наполнителями-антипиренами с высоким КИ и стойкостью к горению:

1. Выбор ПМ, определение КИ, стойкости к горению по ГОСТ и исследование методом ТГА.

2. Выбор наполнителя-антипирена, исследование методом дифференциального термического анализа и ТГА и определение основных характеристик: температуры начала разложения ( $T_n$ ), потерь 10% массы ( $T_{10}$ ), температуры окончания разложения ( $T_k$ ), температурного интервала разложения ( $\Delta T$ ), коксового остатка и объема паров воды, выделяющихся из 1 г наполнителя-антипирена ( $V_{H_2O}$ ).

3. Определение основных характеристик дисперсного наполнителя-антипирена: среднего диаметра частиц ( $d_{cp}$ ), коэффициента формы частиц ( $k_e$ ), удельной поверхности частиц ( $S_{уд}$ ), распределения частиц по размерам (гранулометрический состав), плотности и пористости.

4. Экспериментальное определение по известным методикам для наполнителя-антипирена параметра упаковки ( $k_{уп}$ ) и максимального содержания дисперсного наполнителя  $\varphi_{max}$  [17, 18].

5. Расчет значения обобщенного параметра  $\Theta$  для ДНПКМ при известном значении  $\varphi_{max}$  для наполнителя-антипирена при разном его содержании, при условии  $\varphi_n \leq \varphi_{max}$ , по формуле (2):

$$\Theta = (\varphi_{max} - f^3 \varphi_n) / \varphi_{max}, \quad (2)$$

где  $\Theta$  – доля ПМ для формирования прослойки между дисперсными частиц в ДНПКМ;

$\varphi_{max}$  – максимальное содержание дисперсного наполнителя;  $\varphi_n$  – содержание дисперсного наполнителя;  $f^3 = (1 + 2\delta/d)$  – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя ( $\delta$ ) к диаметру ( $d$ ) дисперсных частиц. Для крупных, макро и микрочастиц коэффициент  $f^3 \approx 1$ .

6. Классификация ДНПКМ по структурному принципу и определение типа дисперсной структуры ДНПКМ – РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС по значениям обобщенного параметра  $\Theta$  при разном содержании  $\varphi_n$ .

7. Расчет содержания наполнителя-антипирена ( $\varphi_{об.н}$ , об. д.) для каждого типа дисперсной структуры ДНПКМ по формуле (3):

$$\varphi_{об.н} = (1 - \Theta) \cdot \varphi_{max}. \quad (3)$$

8. Расчет содержания наполнителя-антипирена в массовых единицах ( $\varphi_{мас.н}$ , мас. д.) и определение составов для каждого типа дисперсной структуры ДНПКМ по формуле (4):

$$\varphi_{мас.н} = \frac{\varphi_{об.н}}{\varphi_{об.н} \left( 1 - \frac{\rho_n}{\rho_n} \right) + \frac{\rho_n}{\rho_n}} \text{ мас. д.}, \quad (4)$$

где  $\rho_n$  и  $\rho_n$  – плотность наполнителя-антипирена и ПМ.

9. Расчет объема выделяющихся паров воды ( $V_{H_2O, KM}$  и  $V_{H_2O, PM}$ ) при разложении наполнителя-антипирена в ДНПКМ с разными типами

структуры и содержанием наполнителя-антипирена по формулам (5) и (6):

$$V_{\text{H}_2\text{O,КМ}} = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \varphi_{\text{мас. н}}, \quad (5)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O,ПМ}} = V_{\text{H}_2\text{O}} / \varphi_{\text{мас. п}}, \quad (6)$$

где  $\varphi_{\text{мас. п}}$  – содержание ПМ в мас. д.

10. Определение оптимального состава и типа структуры ДНПКМ с высоким значением КИ и стойкости к горению (ПВ-0) при выполнении условий:

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2\text{O,КМ}} &\geq 250 \text{ мл/г,} \\ V_{\text{H}_2\text{O,ПМ}} &\geq 600 \text{ мл/г.} \end{aligned}$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены фундаментальные зависимости по КИ и стойкости к горению ДНПКМ на основе СЭВА с наполнителями-антипиренами на примере гидроксида магния (брусита) марки ЭкоПирен®, которые позволяют связать построение, тип и параметры дисперсной структуры с основными характеристиками стойкости к горению и КИ.

Показано, что введение гидроксида магния (брусита) в оптимальном количестве в СЭВА позволяет повысить КИ с 20.5 до 40% (~в 2 раза).

Установлено критическое содержание паров воды для максимального повышения значения КИ (до ~40%) для ДНПКМ, которое составляет не менее  $V_{\text{H}_2\text{O,КМ}} \approx 250$  мл/г и  $V_{\text{H}_2\text{O,ПМ}} \approx 600$  мл/г.

Максимальная стойкость к горению и КИ достигаются для ДНПКМ на основе СЭВА + ЭП 10R при обобщенном параметре  $\Theta \leq 0.40$  об. д. для типа структуры СНС-2 и содержания наполнителя-антипирена с  $\varphi_{\text{н}} = 0.36$  об. д. (0.59 мас. д.).

## Вклад авторов

**К.А. Брехова** – проведение экспериментальных исследований, обработка экспериментальных данных;

**И.Д. Симонов-Емельянов** – концепция исследования, обработка экспериментальных данных;

**А.А. Пыхтин** – корректировка концепции исследования.

## Authors' contributions

**K.A. Brekhova** – conducting experiments, processing experimental data;

**I.D. Simonov-Emel'yanov** – the research concept, processing experimental data;

**A.A. Pykhtin** – correction of the research concept.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Лапина А.Г. Основные способы и механизмы повышения огнетеплозащитной стойкости материалов. *Известия Волгоградского государственного технического университета (Известия ВолгГТУ). Серия: Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.* 2016;(4):46–60.
2. Начаркина А.В., Зеленина И.В., Валуева М.И., Барботько С.Л. Пожаробезопасность высокотемпературных углепластиков авиационного назначения (обзор). *Труды ВИАМ.* 2022; (113):134–150. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-7-134-150>

## REFERENCES

1. Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Lapina A.G. The main ways and mechanisms to improve fire- and heat resistance of materials. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Izvestiya VolgGTU) = Izvestia VSTU.* 2016;(4):46–60 (in Russ.).
2. Nacharkina A.V., Zelenina I.V., Valueva M.I., Barbotko S.L. Fire safety of high-temperature carbon fiber reinforced plastics for aviation purposes (review). *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM.* 2022;(7):134–150 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-7-134-150>

3. Барботко С.Л., Боченков М.М., Вольный О.С., Коробейничев О.П., Шмаков А.Г. Оценка эффективности антипиренов, перспективных для создания новых полимерных композиционных материалов, предназначенных для авиационной техники. *Труды ВИАМ*. 2021;2(96):20–29. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-0-2-20-29>
4. Гарашченко А.Н., Берлин А.А., Кульков А.А. Способы и средства обеспечения требуемых показателей пожаробезопасности конструкций из полимерных композитов (обзор). *Пожаровзрывобезопасность*. 2019;28(2):9–30. <https://doi.org/10.18322/PVB.2019.28.02.9-30>
5. Буравов Б.А., Бочкарев Е.С., Аль-Хамзави А., Тужиков О.О., Тужиков О.И. Современные тенденции в разработке антипиренов для полимерных композиций. Состав, свойства, применение. *Известия Волгоградского государственного технического университета (Известия ВолгГТУ)*. 2020;12(247):7–24. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2020-12-247-7-24>
6. Чижов М.А., Хайруллин Р.З. Токсичность продуктов горения полимерных материалов при введении в их состав антипиренов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2014;17(9):144–145.
7. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К., Кочнев А.М., Стоянов О.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В. Замедлители горения для полимеров. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012;15(7):71–86.
8. Агафонова А.И., Коваль Е.О., Майер Э.А. Композиции полипропилена пониженной горючести. *Известия Томского политехнического университета*. 2011;318(3):136–140.
9. Альмеева Л.Р., Тангатаров А.Ф. Хлорированные парафины как антипирены. *Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций*. 2015;1–1(6):50–53.
10. Зарипов И.И., Вихарева. И.Н., Буйлова Е.А., Берестова Т.В., Мазитова А.К. Добавки для понижения горючести полимеров. *Нанотехнологии в строительстве*. 2022;14(2):156–161. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-156-161>
11. Фомин Д.Л., Мазина Л.А., Дебердеев Т.Р., Ахметчин Э.С., Улитин Н.В. Пожаробезопасные свойства ПВХ-композиций при использовании некоторых бромсодержащих антипиренов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012;15(18):104–106.
12. Hornsby P.R., Watson C.L. A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide. *Polym. Degrad. Stab.* 1990;30(1):73–87. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90118-Q](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90118-Q)
13. Сватиков А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном. *Тонкие химические технологии*. 2018;13(6):35–41. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41>
14. Симонов-Емельянов И.Д. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу. *Клеи. Герметики. Технологии*. 2020;(1):8–13. <https://doi.org/10.31044/1813-7008-2020-0-1-8-13>
15. Константинова Н.И., Симонов-Емельянов И.Д., Шебеко А.Ю., Кривошапкина О.В., Смирнов Н.В. Структура и воспламеняемость полимерных композиционных покрытий для наливных полов. *Пластические массы*. 2019;(3–4):50–54. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-3-4-50-54>
3. Barbotko S.L., Bochenkov M.M., Volnyi O.S., Korobeinichev O.P., Shmakov A.G. Evaluation of the effectiveness of the fire retardants, promising for the creation of new polymer composite materials intended for aviation techniques. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2021;2(96):20–29 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-0-2-20-29>
4. Garashchenko A.N., Berlin A.A., Kulkov A.A. Methods and means for providing required fire-safety indices of polymer composite structures. *Pozharovzryvobezopasnost = Fire and Explosion Safety*. 2019;28(2):9–30 (in Russ.). <https://doi.org/10.18322/PVB.2019.28.02.9-30>
5. Buravov B.A., Bochkarev E.S., Al'-Khamzavi A., Tuzhikov O.O., Tuzhikov O.I. Modern trends in the development of antipyrone for polymer compositions. Composition, properties, application. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Izvestiya VolgGTU) = Izvestia VSTU*. 2020;12(247):7–24 (in Russ.). <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2020-12-247-7-24>
6. Chizhov M.A., Khairullin R.Z. Toxicity of combustion products of polymeric materials with the introduction of flame retardants into their composition. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*. 2014;17(9):144–145 (in Russ.).
7. Lomakin S.M., Zaikov G.E., Mikitaev A.K., Kochnev A.M., Stoyanov O.V., Shkodich V.F., Naumov S.V. Flame retardants for polymers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*. 2012;15(7):71–86 (in Russ.).
8. Agafonova A.I., Koval' E.O., Maier E.A. Low flammability polypropylene compositions. *Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2011;318(3):136–140 (in Russ.).
9. Al'meeva L.R., Tangatarov A.F. Chlorinated paraffins as flame retardants. *Sovremennye tekhnologii obespecheniya grazhdanskoj oborony i likvidatsii posledstviy chrezvychaynykh situatsii*. 2015;1–1(6):50–53 (in Russ.).
10. Zaripov I.I., Vikhareva. I.N., Builova E.A., Berestova T.V., Mazitova A.K. Additives to reduce the flammability of polymers. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2022;14(2):156–161 (in Russ.). <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-156-161>
11. Fomin D.L., Mazina L.A., Deberdeev T.R., Akhmetchin E.S., Ulitin N.V. Fireproof properties of PVC compositions when using some bromine-containing flame retardants. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*. 2012;15(18):104–106 (in Russ.).
12. Hornsby P.R., Watson C.L. A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide. *Polym. Degrad. Stab.* 1990;30(1):73–87. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90118-Q](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90118-Q)
13. Svatikov A.Yu., Simonov-Emelyanov I.D. The thermal stability of polymer cable compounds with a flame-retarding filler. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2018;13(6):35–41 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41>
14. Simonov-Emelyanov I.D. Classification of dispersion-filled polymer composite materials relative to lattice types and structural principle. *Klei. Germetiki. Tekhnologii = Adhesives. Sealants. Technologies*. 2020;(1):8–13 (in Russ.). <https://doi.org/10.31044/1813-7008-2020-0-1-8-13>

16. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслосмолкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах. *Клеи. Герметики. Технологии*. 2022;(3):18–24. <https://doi.org/10.31044/1813-7008-2022-0-3-18-24>

17. Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д. Наполнители-антипирены на основе гидроксида магния для полимерных материалов и влияние размера частиц на процесс дегидратации при высоких температурах. *Пластические массы*. 2022;(7–8):44–47. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-7-8-44-47>

18. Филина А.В., Комаристый А.С. Использование электроизоляционных материалов при изготовлении оболочек кабельных изделий и проводов. В сб.: *Проблемы и перспективы развития России: молодежный взгляд в будущее: сборник трудов 2-й Всероссийской научной конференции*. Курск: Университетская книга; 2019. С. 205–208.

19. Кречетов Д.Д., Ковалева А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при температурах переработки. *Пластические массы*. 2020;(9–10):19–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-19-22>

15. Konstantinova N.I., Simonov-Emelyanov I.D., Shebeko A.Yu, Krivoshapkina O.V., Smirnov N.V. The structure and inflammability of the polymer composite coatings for bulk floors. *Plasticheskie Massy*. 2019;(3–4):50–54 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-3-4-50-54>

16. Simonov-Emelyanov I.D., Kharlamova K.I., Dergunova E.R. Oil absorption of dispersed fillers and determination of maximum fillers fraction in polymer composite materials. *Klei. Germetiki. Tekhnologii = Adhesives. Sealants. Technologies*. 2022;(3):18–24 (in Russ.). <https://doi.org/10.31044/1813-7008-2022-0-3-18-24>

17. Brekhova K.A., Simonov-Emelyanov I.D. FMagnesium hydroxide-based flame-retardant fillers for polymer materials and the effect of particle size on the dehydration process at high temperatures. *Plasticheskie Massy*. 2022;(7–8):44–47 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-7-8-44-47>

18. Filina A.V., Komaristyi A.S. The use of electrical insulating materials in the manufacture of sheaths of cable products and wires. In: *Problems and Prospects of Russia's Development: A Youth Look into the Future: Proceedings of the 2nd All-Russian Scientific Conference*. Kursk: Universitetskaya kniga; 2019. P. 205–208 (in Russ.).

19. Krechetov D.D., Kovaleva A.N., Simonov-Emelyanov I.D. Rheological properties of dispersion-filled thermoplastics with different types of structures at various processing temperatures. *Plasticheskie Massy*. 2020;(9–10):19–22 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-19-22>

#### Об авторах:

**Брехова Кристина Алексеевна**, аспирант кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kr-otaku@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-3340-2490>

**Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: igor.simonov1412@gmail.com. Scopus Author ID 6603181099, SPIN-код РИНЦ 7313-3844, <https://orcid.org/0000-0002-6611-5746>

**Пыхтин Александр Алексеевич**, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: nanocntpolimer@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 2557-0070, <https://orcid.org/0000-0002-1988-2301>

#### About the authors:

**Kristina A. Brekhova**, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kr-otaku@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-3340-2490>

**Igor D. Simonov-Emel'yanov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: igor.simonov1412@gmail.com. Scopus Author ID 6603181099, RSCI SPIN-code 7313-3844, <https://orcid.org/0000-0002-6611-5746>

**Alexander A. Pykhtin**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: nanocntpolimer@gmail.com. RSCI SPIN-code 2557-0070, <https://orcid.org/0000-0002-1988-2301>

Поступила: 21.09.2022; получена после доработки: 17.10.2022; принята к опубликованию: 20.03.2023.  
The article was submitted: September 21, 2022; approved after reviewing: October 17, 2022; accepted for publication: March 20, 2023.

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ  
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**  
**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS  
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-123-134>



УДК 678

**НАУЧНАЯ СТАТЬЯ**

**Биокомпозиционные материалы на основе полиэтилена  
и амфифильного полимерного металлокомплекса железа**

**И.Ю. Васильев**✉

Московский политехнический университет, Москва, 107023 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [iljanaras@yandex.ru](mailto:iljanaras@yandex.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Получение и исследование свойств, а также способности к деградации полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), получаемых за счет введения экологически безопасной оксо-разлагающейся добавки (ОРД) на основе амфифильного полимерного металлокомплекса железа, ускоряющей процесс разложения полимеров.

**Методы.** ПКМ на основе ПЭНП и ОРД получали в лабораторных экструдерах в виде стренг, гранул и пленок. Термодинамические свойства определяли дифференциально-сканирующей калориметрией в интервале температур 20–130 °С. Для оценки эксплуатационных свойств (физико-механических характеристик) ПКМ определяли разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Способность к биоразложению ПКМ оценивали методом Штурма, определяя индекс биоразложения по количеству выделившегося CO<sub>2</sub> в результате жизнедеятельности микроорганизмов, а также путем компостирования, помещая ПКМ на полгода в биогаз. В процессе хранения определяли изменение физико-механических свойств, а также водопоглощение пленок. Способность ПКМ к фотохимической деградации определяли, подвергая образцы ультрафиолетовому излучению в отсутствие других источников света в течение 100 ч (эквивалентно приблизительно году экспозиции пленок в природных условиях). Внешний вид композиционных образцов после изъятия из биогаза определяли при помощи оптического микроскопа с увеличением ×50 в проходящем и отраженном свете.

**Результаты.** В процессе биоразложения методом компостирования до полугода физико-механические свойства снижаются, в среднем, на 40.6%, что связано со структурными изменениями, протекающими в композитах в процессе хранения в биогазуме: формированием более рыхлой структуры вследствие образования и продуцирования крупных кластеров микроорганизмов, влияющих на образование микротрещин, что приводит к стадии фрагментации полиэтиленовой матрицы и свидетельствует о протекании процесса биологической деструкции композиционных материалов. При этом водопоглощение композиционных образцов спустя 96 ч экспозиции изменилось на 63%. Индекс биоразлагаемости, определенный методом Штурма по истечении 28 суток барботирования, изменился на 82%, что свидетельствует об интенсивном протекании процесса биоразложения. Воздействие ультрафиолетового излучения в течение 96 ч показало полное разрушение ПКМ до образования мелких «хлопьев». Данный метод является наиболее эффективным для процесса разложения ПКМ на основе ПЭНП и ОРД.

**Выводы.** Исследование ПКМ, содержащих ОРД на основе амфифильного полимерного металлокомплекса железа, показало, что исследуемый наполнитель-модификатор можно рекомендовать для изготовления ПКМ с ускоренным сроком разложения.

**Ключевые слова:** биоразлагаемые композиции, полиэтилен, оксо-разлагающаяся добавка, амфифильный полимерный металлокомплекс железа, наполнитель, фотохимическая деструкция

*Для цитирования:* Васильев И.Ю. Биокомпозиционные материалы на основе полиэтилена и амфифильного полимерного металлокомплекса железа. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(2):123–134. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-123-134>

## RESEARCH ARTICLE

# Biocomposite materials based on polyethylene and amphiphilic polymer-iron metal complex

Илья Ю. Васильев<sup>✉</sup>

Moscow Polytechnic University, Moscow, 107023 Russia

<sup>✉</sup>Corresponding author, e-mail: [iljanaras@yandex.ru](mailto:iljanaras@yandex.ru)

### Abstract

**Objectives.** To obtain and study the properties including degradability of polymer composite materials (PCM) based on low-density polyethylene (LDPE) obtained by introducing an environmentally friendly additive comprising an oxo-decomposing additive (ODA) based on an amphiphilic polymer-iron metal complex, which accelerates the process of polymer degradation.

**Methods.** PCMs based on LDPE and ODA were produced by processing in laboratory extruders in the form of strands, granules, and films. Thermodynamic properties were determined by differential scanning calorimetry in the temperature range 20–130 °C. In order to assess the performance characteristics (physical and mechanical properties) of the PCM, tensile strength

and elongation at break were determined. The biodegradability of PCM was evaluated by Sturm's method, with the biodegradation index being determined by the amount of CO<sub>2</sub> gas released as a result of microorganism activity, as well as composting by placing the PCMs for six months in biohumus. Changes in physical and mechanical properties and water absorption of the films during storage were evaluated. The photochemical degradability of the PCM was determined by exposing it to ultraviolet radiation for 100 h (equivalent to approximately one year of exposure of the films under natural conditions). The appearance of the composite samples following removal from the biohumus was determined using an optical microscope with ×50 magnification in transmitted and reflected light.

**Results.** Following biodegradation by composting, the physical and mechanical properties of PCMs decrease by an average of 40.6%. This is related to the structural changes that occur in composites during storage in biohumus, i.e., the formation of a looser structure due to the development of large clusters of microorganisms that affect the formation of microcracks. It leads to the stage of fragmentation of the polyethylene matrix and indicates the progress of biological degradation of composites. In this case, the water absorption of the composite samples was 63% after 96 h of exposure. The biodegradability index determined by the Sturm method after 28 days of bubbling had changed by 82%, indicating an intensive biodegradation process. Exposure to ultraviolet radiation for 96 h resulted in the complete destruction of the PCMs, which turned into small "flakes." This method is the most effective for the degradation of LDPE- and ODA-based PCMs.

**Conclusions.** According to the results of the study of ODA-containing PCMs based on an amphiphilic polymer-iron metal complex, the tested filler-modifier can be recommended for the production of PCMs offering an accelerated degradation period.

**Keywords:** biodegradable compositions, polyethylene, oxo-decomposing additive, amphiphilic polymer-iron metal complex, filler, photochemical destruction

**For citation:** Vasilyev I.Yu. Biocomposite materials based on polyethylene and amphiphilic polymer-iron metal complex. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(2):123–134 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-123-134>

## ВВЕДЕНИЕ

Мировое производство синтетических пластмасс увеличивается с каждым годом. Полимерные материалы используют во многих отраслях легкой промышленности, и особенно в упаковочной индустрии [1]. Полимерные пленки, использованные для упаковки пищевых продуктов, пластиковую посуду, жесткую полимерную тару в большинстве случаев, используют одноразово и после применения утилизируют [2]. Такого рода «полимерный мусор» не разлагается в течение длительного времени и, накапливаясь на свалках или полигонах, загрязняет окружающую среду [3]. Одним из наиболее приемлемых и уже решаемых

способов устранения данной проблемы является создание и использование биоразлагаемых полимерных материалов на основе природных материалов, не причиняющих вреда окружающей среде и здоровью человека [4].

На сегодняшний день разработан новый подход к изготовлению биоразлагаемых полимерных материалов путем производства изделий, которые сохраняют физико-механические характеристики только в течение периода эксплуатации, а затем подвергаются физико-химическим, химическим, биологическим и деструктивным процессам под воздействием факторов окружающей среды, легко включаясь в процессы метаболизма природных биосистем [5–7].

Биоразлагаемые полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, способные разрушаться в присутствии активных биологических организмов и в соответствующих условиях. В активной среде биоразлагаемые полимеры претерпевают значительные структурные изменения молекулярной массы, а также механических характеристик, способствуя образованию питательной среды для роста микроорганизмов [8–10]. В таких средах обычно протекают процессы гидролиза и фотохимического разрушения биоразлагаемых полимеров. Материалы распадаются на компоненты, участвующие в естественном цикле: вода, углекислый газ, биомасса. Биоразлагаемые полимеры способны к биодеградации в течение короткого времени в отличие от традиционных полимеров, полученных из нефтехимического сырья [11–13].

Существует несколько подходов для создания биоразлагаемых материалов, среди них можно выделить следующие направления: использование природных полимеров, в частности полисахаридов. Авторы статей [14, 15] нашли применение нативному крахмалу и, модифицируя его в термопластичный крахмал [16], смешивали с полиэтиленом, получая биологически разрушаемые гибридные композиции [17], причем разработанные композиты характеризовались оптимальными физико-механическими свойствами и имели высокий индекс биоразложения [18–20].

Еще одним набирающим популярность направлением создания полимеров, способных к разложению, является технология введения в структуру полимеров молекул, содержащих в своем составе функциональные группы, способствующие ускоренному фото- или окси-разложению полимера [21]. Данный метод представляется наиболее простым и относительно дешевым способом решения части экологических проблем. Особенно важно, чтобы добавки, вводимые в полимер, были безопасны при использовании получаемых из композиции изделий [22]. Одним из главных требований, предъявляемых к биоразлагаемым полимерным материалам, является безвредность биоразлагаемых материалов для окружающей среды и человека, которая должна подтверждаться международными сертификатами на соответствие принятым в сфере компостирования и биодеградации международным нормам (EN 13432 – европейский стандарт, ASTM D 6400 – американский, Green PLA – японский) [23].

Желательно также, чтобы добавку можно было использовать для модификации ряда полимеров, поэтому для модификации полиэтилена в данной работе был выбран амфифильный полимер с комплексобразующими группами, способными

образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами металлов, в частности амфифильный полимерный металлокомплекс (АПМ) железа. По сравнению с солями металлов переходного ряда (Mn, Co, Cu, Ni, Fe) токсичность полимерных металлокомплексов значительно снижена [24]. Амфифильные полимеры, благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и электролитов, завоевали прочное положение во многих областях промышленности, науки, техники и медицины [25]. Большое значение имеет применение полимерных металлокомплексов в качестве активаторов разложения, вводимых в полимерные пленки, в силу их низкой токсичности, хорошей совместимости с гидрофобной матрицей полиолефинов и окислительной активности [26].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали:

- полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15803-020 производства ПАО «Казаньоргсинтез» (Россия), со средней молекулярной массой  $1.8 \cdot 10^4$  у.е.;
- оксо-разлагающуюся добавку (ОРД) на основе ПЭНП (50 мас. %) и АПМ (50 мас. %) (прооксиданты в виде карбоксилата железа);
- полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе полиэтилена и ОРД.

ПКМ получали на экструдере фирмы «МашиПласт» (Россия), оснащенном или стренговой, или плоскощелевой экструзионной головкой, при температурах по зонам экструдера от 100 (в зоне загрузки) до 125 °С (в зоне головки).

Температуру плавления композитов определяли по эндотермическому максимуму пика плавления с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 214 (PolymaNetzsch-Gerätebau GmbH, Германия) в интервале температур от 20 до 130 °С при скорости сканирования 5 град/мин и навеске образца  $10 \pm 1$  мг.

Физико-механические свойства образцов при растяжении определяли с помощью испытательной машины РМ-50 производства компании «МашиПласт» (Россия), оснащенной компьютерным интерфейсом с программным обеспечением «StretchTest». Разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma_p$ ) и относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_p$ ) ПКМ измеряли при нормальных условиях, согласно ГОСТ 14236-81<sup>1</sup>. Предел допускаемого значения

<sup>1</sup> ГОСТ 14236-81. Государственный стандарт Союза ССР. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. М.: Издательство стандартов, 1992. [GOST 14236-81. USSR State Standard. Polymer films. Tensile test method. Moscow: Izd. Standartov; 1992.]

погрешности измерения нагрузки не превышал  $\pm 1\%$ . Предельные отклонения по диаметру стренговых образцов и площадям поперечного сечения пленочных образцов составляли  $\pm 0.2$  мм и 2–3% соответственно. Среднее значение определяли по 3–5 измерениям. Испытания проводили при скорости деформации образцов 100 мм/мин. Образцы пленок для испытаний получали с помощью специального вырубного устройства, форма образцов соответствовала типу 1В (ENISO 527-3).

Для оценки динамики биоразложения ПКМ применяли метод компостирования. Образцы помещали в специальные лотки с биогумусом при температуре  $23 \pm 2$  °С и влажности  $70 \pm 10\%$  и выдерживали от месяца до полугода. Степень биоразложения полимерных композиций оценивали по изменению физико-механических свойств: разрушающему напряжению при растяжении и относительному удлинению при разрыве, согласно ГОСТ 54530-2011<sup>2</sup>.

При определении срока биоразложения использовали также и метод Штурма по ГОСТ 32433-2013<sup>3</sup>. Метод Штурма заключается в измерение скорости ассимиляции исследуемого материала в водном растворе в присутствии бактериальной микрофлоры, регистрируемой по скорости выделения углекислого газа в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Время экспозиции составляло 28 суток. Для оценки биоразложения использовали критерий скорости биоразложения, который определяли, как первую производную индекса биоразлагаемости ПКМ.

Определение воздействия ультрафиолетового излучения (УФ) на исследуемые ПКМ проводили

при следующих условиях: пленки помещали в камеру, изолированную от внешних источников света. Использовали две PRK-4 кварцевые лампы, обеспечивающие излучение с длиной волны  $\lambda = 185\text{--}315$  нм. Образцы пленки  $100 \times 100$  мм помещали на расстоянии 30 см от УФ ламп. Известно, что 100-часовое излучение в таком устройстве эквивалентно приблизительно году экспозиции пленок в природных условиях.

Оптические исследования внешнего вида ПКМ после компостирования проводили с помощью микроскопа AxioImagerZ2m (Carl Zeiss, Германия) при увеличении  $\times 50$  в проходящем и отраженном свете.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гранулы ПЭНП смешивали с гранулами ОРД при разных концентрационных соотношениях, где доля ОРД в пленочных композициях составляла 1–5 мас. %. Смешанный экструдат получали в виде стренг на двухшнековом экструдере при температурных режимах, представленных в таблице.

Диаметр шнеков экструдера – 16 мм. Частота вращения шнеков составляла от 60 до 80 об/мин. Стренги разрезали на гранулы размером около 2 мм при частоте вращения ножа от 80 до 100 об/мин. Принципиальная схема двухшнекового экструдера представлена на рис. 1.

Затем гранулы, полученные на двухшнековом экструдере, загружали в лабораторный одношнековый экструдер с диаметром шнека 12 мм и экструдировали через плоскощелевую головку

**Таблица.** Температурные диапазоны изготовления композиционных пленок

**Table.** Temperature ranges for composite film fabrication

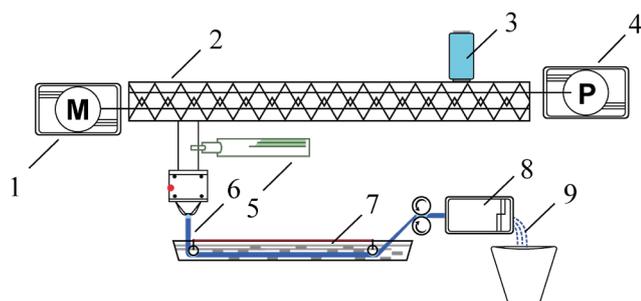
Композиция Composition	Температура по зонам цилиндра, °С Temperature by extruder cylinder zones, °C				
	1 зона 1 zone	2 зона 2 zone	3 зона 3 zone	4 зона 4 zone	5 зона 5 zone
ПЭНП:ОРД LDPE:ODA	100	110	120	125	125

*Примечание:* ПЭНП – полиэтилен низкой плотности, ОРД – оксо-разлагающаяся добавка.

*Note:* LDPE – low-density polyethylene, ODA – oxo-degradable additive.

<sup>2</sup> ГОСТ 54530-2011. Национальный стандарт Российской Федерации. Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения. М.: Стандартиформ, 2019. [GOST 54530-2011. National Standard of the Russian Federation. Resources saving. Packaging. Requirements, criteria and test scheme through composting and biodegradation. Moscow: Standartinform; 2019.]

<sup>3</sup> ГОСТ 32433-2013. Межгосударственный стандарт. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Оценка биоразлагаемости органических соединений методом определения диоксида углерода в закрытом сосуде. М.: Стандартиформ, 2019. [GOST 32433-2013. Interstate Standard. Testing of chemicals of environmental hazard. Ready biodegradability — CO<sub>2</sub> in sealed vessels. Moscow: Standartinform; 2019.]

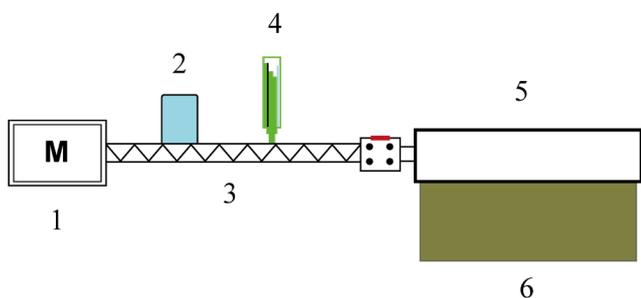


**Рис. 1.** Схема установки для получения гранул композита:  
 1 – двигатель, 2 – двухшнековый экструдер,  
 3 – загрузочный бункер, 4 – редуктор, синхронизированный  
 с двигателем, 5 – датчик давления, 6 – стренга,  
 7 – охлаждающая ванна, 8 – гранулятор,  
 9 – гранулы композита.

**Fig. 1.** Scheme of the device for obtaining composite granules:  
 1 – engine, 2 – twin-screw extruder, 3 – loading hopper,  
 4 – gearbox synchronized with the engine,  
 5 – pressure sensor, 6 – strand, 7 – cooling bath,  
 8 – granulator, and 9 – composite granules.

шириной 130 мм. При этом использовали барьерный шнек, который в процессе экструзии обеспечивал хорошую гомогенизацию смесей на основе ПЭНП и ОРД, а также высокое качество получаемых полимерных композиционных пленок. Частоту вращения шнека варьировали от 60 до 80 об/мин.

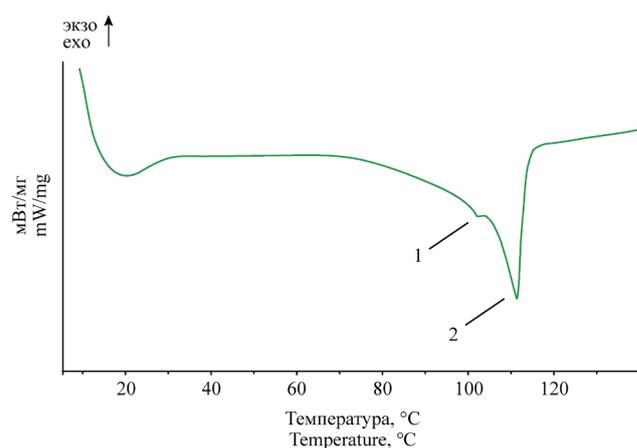
Выходящую из головки массу принимали на охлаждаемые приемные валы, протягивали при помощи протяжного устройства и сматывали в рулоны, получая композиционный пленочный материал. Схема плоскощелевого одношнекового экструдера представлена на рис. 2. При этом лабораторные образцы характеризовались равномерной матовой поверхностью без образования локальных отверстий или видимых дефектов. Края у образцов ровные и гладкие.



**Рис. 2.** Схема экструзионной установки:  
 1 – мотор, 2 – загрузочный бункер, 3 – шнек,  
 4 – датчик давления, 5 – плоскощелевая головка,  
 6 – расплав готовой композиции.

**Fig. 2.** Scheme of the extrusion device:  
 1 – engine, 2 – loading hopper, 3 – screw,  
 4 – pressure sensor, 5 – flat slot head,  
 and 6 – melt of the finished composite.

Используя ДСК, определили термодинамическое сродство компонентов, используемых для изготовления ПКМ (рис. 3). На диаграмме ДСК выбран интервал температуры, при которой осуществляли технологический процесс получения композитов. Видно, что на диаграмме присутствуют два «эндо» пика, один из которых имеет слабовыраженный характер и соответствует температуре плавления ОРД (102.3 °С), что можно объяснить невысокой концентрацией в составе композита. Второй пик соответствует температуре плавления для исходного полиэтилена (111.3 °С). Принимая во внимание, что основа модификатора – синтетический термопластичный неполярный полиэтилен, данный наполнитель характеризуется свойствами, присущими исходному полиолефину, что обуславливается близким интервалом температур плавления. Таким образом, в процессе экструзионной переработки формируется более гомогенная структура композита.

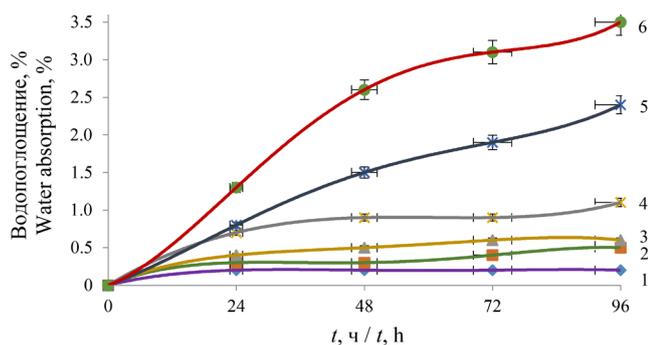


**Рис. 3.** Диаграмма ДСК для ПКМ на основе ПЭНП:ОРД = 95:5 мас. %.

**Fig. 3.** Differential scanning calorimetry diagram of PCM based on LDPE:ODA = 95:5 wt %.

Водопоглощение является одним из важных свойств биоразлагаемых композиций, так как косвенным образом характеризует способность ПКМ к биологической деструкции. На рис. 4. представлена кинетика водопоглощения в зависимости от концентрации ОРД в ПКМ.

Как видно, ПЭНП практически не поглощает воду. Для композитов, в которые введена ОРД в количестве 1–3 мас. %, водопоглощение изменяется незначительно, до 1%. Значительное изменение водопоглощения наблюдали для композита, где массовая доля ОРД составила 5%. Вероятно, это связано со структурными изменениями, протекающими в системе полимер/наполнитель: происходит образование более рыхлой структуры, которая формируется в присутствии ОРД.



**Рис. 4.** Кинетика водопоглощения ПКМ на основе ПЭНП и ОРД. 1 – Исходный ПЭНП; содержание ОРД, мас. %: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5.

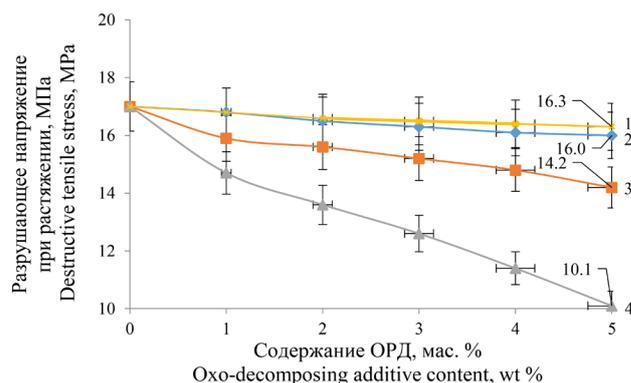
**Fig. 4.** PCM water absorption kinetics based on LDPE and ODA. 1 – Initial LDPE; ODA content, wt %: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5.

Комплексные исследования полимерных композиционных пленочных образцов для определения способности к биоразложению проводили методом компостирования и методом Штурма.

Определение процесса биоразложения в био-гумусе проводили при температуре 23 °С и влажности земли, соответствующей  $70 \pm 10\%$  от ее максимальной влагоемкости. Использовали землю с почвенными микроорганизмами. Время компостирования составляло месяц, три месяца и полгода. Образцы ПКМ и контрольный образец помещали на подложку, предварительно заполнив небольшим количеством почвы, после чего покрывали полностью слоем почвы, при этом обеспечивали постоянный доступ воздуха к образцу во избежание подавления жизнедеятельности микроорганизмов. Степень биодеградации образцов в процессе хранения в био-гумусе оценивали по изменениям показателей физико-механических свойств.

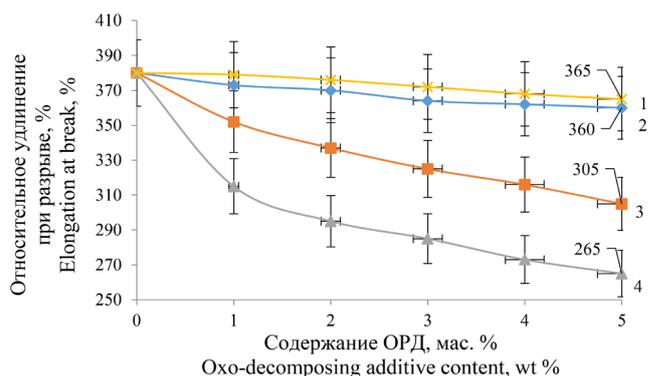
Результаты определения разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве до и после биоразложения (месяц, три месяца, и полгода нахождения в био-гумусе) представлены на рис. 5 и 6. Из этих рисунков видно, что разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве для композитов, которые не подвергали биоразложению, снижаются незначительно и практически соответствуют исходному ПЭНП, что характеризуется образованием более гомогенной структуры композита.

Через один месяц биоразложения значения разрушающего напряжения при растяжении снижаются незначительно, что, скорее всего, связано с началом развития колоний микроорганизмов (рис. 7а). В данный период времени никаких структурных изменений в исследуемых ПКМ не происходит. С увеличением периода процесса



**Рис. 5.** Определение разрушающего напряжения при растяжении ПКМ на основе ПЭНП и ОРД до и после биоразложения: 1 – до биоразложения; 2 – месяц биоразложения; 3 – три месяца биоразложения; 4 – шесть месяцев биоразложения.

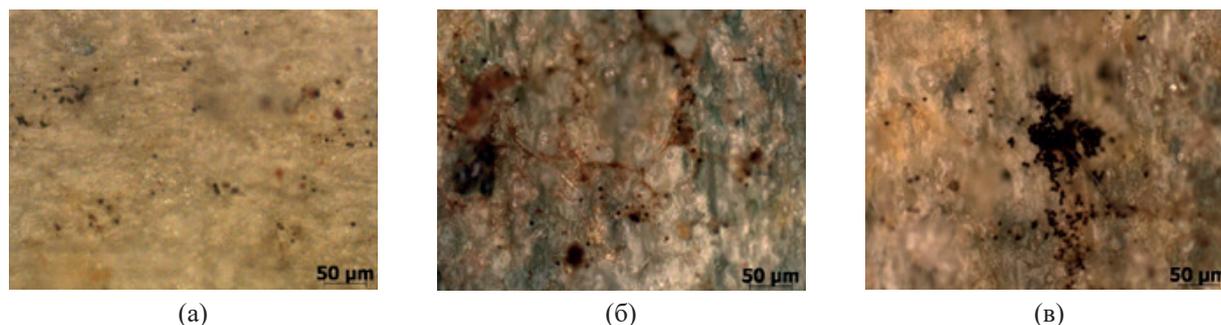
**Fig. 5.** Determination of tensile destructive stress of PCM based on LDPE and ODA before and after biodegradation: 1 – before biodegradation; 2 – a month of biodegradation; 3 – three months of biodegradation; 4 – six months of biodegradation.



**Рис. 6.** Относительное удлинение при разрыве ПКМ на основе ПЭНП и ОРД до и после биоразложения: 1 – до биоразложения; 2 – месяц биоразложения; 3 – три месяца биоразложения; 4 – шесть месяцев биоразложения.

**Fig. 6.** Elongation at break of PCM based on LDPE and ODA before and after biodegradation: 1 – before biodegradation; 2 – a month of biodegradation; 3 – three months of biodegradation; 4 – six months of biodegradation.

биоразложения до трех месяцев наблюдали снижение механических свойств на 16.5%. Вследствие роста колоний микроорганизмов происходило образование более рыхлой структуры, которое сопровождалось начальным образованием микротрещин (рис. 7б), характеризующих биодеградацию полиэтиленовой матрицы. По истечении полугодия деформационные свойства снизились на 25.0%, а механические на 40.6%, что связано с активным ростом колоний микроорганизмов (рис. 7в). Кроме того, на исследуемых композиционных пленках



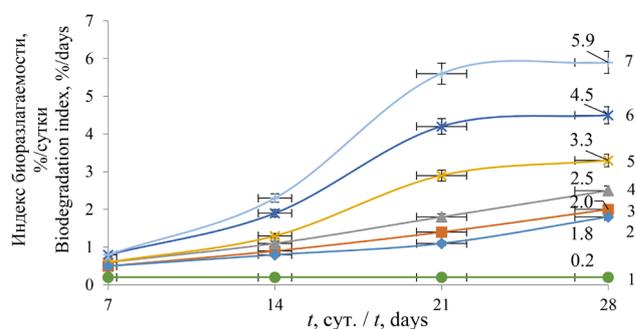
**Рис. 7.** Микрофотографии пленочных образцов ПКМ на основе ПЭНП:ОРД = 95:5 мас. % после изъятия из биогуруса при увеличении  $\times 50$ : (а) 1 месяц, (б) 3 месяца, (в) 6 месяцев.

**Fig. 7.** Photomicrographs of PCM film samples based on LDPE:ODA = 95:5 wt % after removal from biohumus with an increase of  $\times 50$ : (a) 1 month; (b) 3 months; (c) 6 months.

замечены не только следы микроорганизмов, но и кластеры, зараженные микроколониями бактерий. Таким образом, одна группа микроорганизмов продуцирует субстрат для другой, что характеризуется более интенсивной деструкцией композитов и способствует образованию большего количества микротрещин. Это указывает на начальную стадию фрагментации полиэтиленовой матрицы и свидетельствует о протекании процесса биологической деструкции композиционных материалов.

Индекс биоразложения определяли методом Штурма, который основан на оценке активности жизнедеятельности бактерий по выделению углекислого газа  $\text{CO}_2$ . Чем больше выделяется  $\text{CO}_2$ , тем выше скорость биоразложения. При проведении исследований за эталон принимали контрольную колбу с биогурусом без лабораторного образца, что исключало влияние питательной среды самого биогуруса. За скорость биоразложения принимали процент увеличения  $\text{CO}_2$ , выделившегося в результате жизнедеятельности микроорганизмов в колбе с образцом по сравнению с эталоном. На рис. 8 представлена зависимость определения индекса биоразложения ПКМ от концентрации ОРД в ПКМ.

Видно, что за время проведения эксперимента для ПЭНП не происходит заметных изменений, что связано с отсутствием модификатора в его структуре, способствующего биологической деструкции полимера. Для исходной ОРД, наоборот, индекс биоразлагаемости после 28 суток барботирования характеризуется 5.9%, что связано с отсутствием синтетического полимера, на основе которого получали ПКМ. Следует отметить, что результаты эксперимента для всех исследуемых композитов на основе ПЭНП и ОРД по истечении недели барботирования характеризуются практически одинаковыми значениями. Это связано с периодом первоначаль-



**Рис. 8.** Зависимость индекса биоразложения ПКМ на основе ПЭНП и ОРД от содержания ОРД.

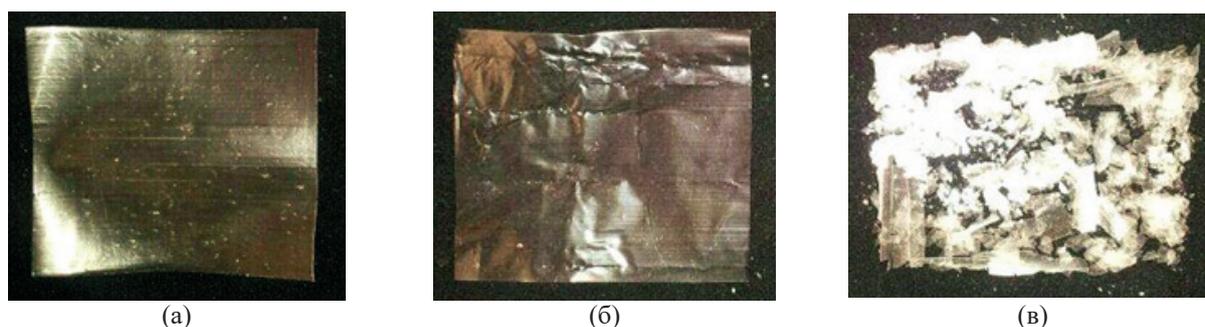
1 – Исходный ПЭНП; содержание ОРД, мас. %: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5; 7 – исходный ОРД.

**Fig. 8.** Dependence of the biodegradation index of PCMs based on LDPE and ODA on ODA content.

1 – Initial LDPE; ODA content, wt %: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5; 7 – initial ODA.

ного размножения микроорганизмов, как в случае с биогурусом, которые до этого находились в неактивной форме. В период от 7 до 28 суток с увеличением концентрационного соотношения ОРД в композитах увеличивается индекс биоразложения, что предположительно связано с активным ростом колоний микроорганизмов вследствие протекания процесса биоразложения.

Провели ускоренное испытание воздействию УФ излучения на исследуемые ПКМ. Облучение исходной пленки на основе ПЭНП в течение 30 ч не привело к существенному изменению свойств образца, по внешним характеристикам пленка осталась прежней, механические свойства после облучения практически не изменились. Для ПКМ на основе ПЭНП и ОРД, содержащего 5% модификатора, снижение механических свойств после 30 ч облучения составило от 15–30% от исходной величины, при этом изменение внешнего вида не наблюдали (рис. 9а). Первые изменения



**Рис. 9.** Внешний вид ПКМ на основе ПЭНП:ОРД = 95:5 мас. % при воздействии УФ-излучения: (а) 30 ч; (б) 60 ч; (в) 96 ч.

**Fig. 9.** Appearance of PCM based on LDPE:ODA = 95:5 wt % under UV radiation during: (a) 30 h; (b) 60 h; (c) 96 h.

внешнего вида ПКМ на основе ПЭНП и ОРД при 5 мас. % наблюдали после 60 ч УФ-воздействия. Снижение механических свойств при этом составило 30–55% от исходной величины (рис. 9б). По истечению 96 ч облучения произошло полное разрушение образца (рис. 9в).

Таким образом, данный метод является наиболее эффективным для ускоренного процесса фотохимической деструкции разработанных ПКМ на основе ПЭНП и ОРД на основе АПМ железа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования, направленные на создание ПКМ на основе ПЭНП и ОРД из АПМ железа, при содержании ОРД в ПКМ 1–5 мас. %. Лабораторные образцы ПКМ на основе смесей ПЭНП и ОРД получены методом плоскощелевой экструзии при разных концентрационных соотношениях.

Исследованы физико-механические свойства до и после процесса биоразложения. До процесса биоразложения наблюдали оптимальные физико-механические свойства ПКМ, практически, на уровне ПЭНП, характеризующиеся термодинамической совместимостью используемых компонентов. После процесса биоразложения периодом до полугода наблюдали снижение механических свойств на 40.6%, деформационных свойств – на 25%, вследствие изменения структуры материала: формирования более рыхлой структуры, сопровождающемся образованием колоний микроорганизмов с последующим их репродуцированием, что влияло на образование микротрещин и указывало на начальную стадию фрагментации полиэтиленовой матрицы.

Определили водопоглощение ПКМ. Из результатов эксперимента следует, что введение ОРД до 5 мас. % увеличивает водопоглощение наполненных композиций на 63%.

Определили биоразложение ПКМ методом Штурма. Установили, что процесс биоразложения зависит от количества введенного модификатора. После 28 суток барботирования индекс биоразложения изменился на 82%, что позволяет сделать вывод о протекании процесса биоразложения.

Провели ускоренный процесс испытания на стойкость ПКМ к УФ излучению. Установили, что структурные изменения ПКМ на основе ПЭНП и ОРД при концентрации ОРД 5 мас. % начинаются по истечению 60 ч облучения: происходит изменение внешнего вида образца, а также снижение механических свойств до 55%. По истечению 96 ч образец полностью разрушается до образования мелких «хлопьев».

На основании полученных данных можно сделать вывод о перспективности использования ОРД на основе АПМ железа в качестве модификатора полиолефинов для создания биоразлагаемых упаковочных материалов.

## Благодарности

*Настоящее исследование проведено при финансовой поддержке Московского политехнического университета в рамках гранта имени В.Е. Фортова.*

## Acknowledgments

*This work was supported by the Moscow Polytechnic University within the framework of the Vladimir Fortov grant.*

*Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.*

*The author declares no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвяк В.В. Перспективы производства современных упаковочных материалов с применением биоразлагаемых полимерных композиций. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2019;(2):84–94. URL: <https://journals.bsu.by/index.php/ecology/article/view/2711/2295> (Дата обращения 30.03.2023).
2. Kalia S. *Biodegradable Green Composites*. John Wiley & Sons; 2016. 368 p. ISBN 978-1-11891109-9
3. Skoczinski P., Chinthapalli R., Carus M., Baltus W., de Guzman D., Käh H., Raschka A., Ravenstijn J. *Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2019 – 2024*. Hürth, Germany; 2020. 379 p. URL: <https://renewable-carbon.eu/publications/product/bio-based-building-blocks-and-polymers-global-capacities-production-and-trends-2019-2024/> (Дата обращения 30.03.2023).
4. Nishat N., Malik A. Synthesis, spectral characterization thermal stability, antimicrobial studies and biodegradation of starch–thiourea based biodegradable polymeric ligand and its coordination complexes with [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)] metals. *J. Saudi Chem. Soc.* 2016;20(Suppl. 1):S7–S15. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.07.017>
5. Sudhakar Y.N., Selvakumar M. Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2012;78:398–405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.032>
6. Mendes J.F., Paschoalin R.T., Carmona V.B., Sena Neto A.R., Marques A.C.P., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C., Medeiros E.S., Oliveira J.E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydr. Polym.* 2016;137:452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>
7. Nguyen D.M., Do T.V.V., Grillet A.-C., Thuc H.H., Thuc C.N.H. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 2016;115:257–265. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.004>
8. Tang X., Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydr. Polym.* 2011;85(1):7–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>
9. Singh R., Sharma R., Shaqib M., Sarkar A., Dutt Chauhan K. Biodegradable polymers as packaging materials. In: *Biopolymers and their Industrial Applications. From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products*. 2021. Chapter 10. P. 245–259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00010-9>
10. Ojogbo E., Ogunsona E.O., Mekonnen T.H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*. 2020;7–8:100028. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>
11. Tudorachi N., Cascaval C.N., Rusu M., Pruteanu M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polym. Test.* 2000;19(7):785–799. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00049-5)
12. Fonseca-García A., Jiménez-Regalado E., Aguirre-Loredo R.Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. *Carbohydr. Polym.* 2021;251:117009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117009>

## REFERENCES

1. Litvyak V.V. Prospects of manufacture of modern packaging materials with application of biodegradable polymer compositions. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya = Journal of the Belarusian State University. Ecology*. 2019;(2):84–94 (in Russ.). URL: <https://journals.bsu.by/index.php/ecology/article/view/2711/2295> (Accessed March 30, 2023).
2. Kalia S. *Biodegradable Green Composites*. John Wiley & Sons; 2016. 368 p. ISBN 978-1-11891109-9
3. Skoczinski P., Chinthapalli R., Carus M., Baltus W., de Guzman D., Käh H., Raschka A., Ravenstijn J. *Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2019 – 2024*. Hürth, Germany; 2020. 379 p. URL: <https://renewable-carbon.eu/publications/product/bio-based-building-blocks-and-polymers-global-capacities-production-and-trends-2019-2024/> (Accessed March 30, 2023).
4. Nishat N., Malik A. Synthesis, spectral characterization thermal stability, antimicrobial studies and biodegradation of starch–thiourea based biodegradable polymeric ligand and its coordination complexes with [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)] metals. *J. Saudi Chem. Soc.* 2016;20(Suppl. 1):S7–S15. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.07.017>
5. Sudhakar Y.N., Selvakumar M. Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2012;78:398–405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.032>
6. Mendes J.F., Paschoalin R.T., Carmona V.B., Sena Neto A.R., Marques A.C.P., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C., Medeiros E.S., Oliveira J.E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydr. Polym.* 2016;137:452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>
7. Nguyen D.M., Do T.V.V., Grillet A.-C., Thuc H.H., Thuc C.N.H. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 2016;115:257–265. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.004>
8. Tang X., Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydr. Polym.* 2011;85(1):7–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>
9. Singh R., Sharma R., Shaqib M., Sarkar A., Dutt Chauhan K. Biodegradable polymers as packaging materials. In: *Biopolymers and their Industrial Applications. From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products*. 2021. Chapter 10. P. 245–259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00010-9>
10. Ojogbo E., Ogunsona E.O., Mekonnen T.H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*. 2020;7–8:100028. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>
11. Tudorachi N., Cascaval C.N., Rusu M., Pruteanu M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polym. Test.* 2000;19(7):785–799. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00049-5)
12. Fonseca-García A., Jiménez-Regalado E., Aguirre-Loredo R.Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. *Carbohydr. Polym.* 2021;251:117009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117009>

13. Mittal A., Garg S., Bajpai S. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *Materials Today: Proceedings*. 2020;21(3):1577–1582. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.210>
14. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С. Разработка технологии получения биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(6):44–55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>
15. Папахин А.А., Колпакова В.В., Бородина З.М., Сарджвеладзе А.С., Васильев И.Ю. Применение модифицированного пористого крахмала для создания биоразлагаемых композиционных полимерных материалов. *Техника и технология пищевых производств*. 2020;50(3):549–558. <http://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-3-549-558>
16. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Чернов М.Е. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полиэтилена низкой плотности, крахмала и моноглицеридов. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(3):231–241. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-231-241>
17. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С. Биоразлагаемые материалы на основе ПЭНП, крахмала и моноглицеридов. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2021;(11):20–26. <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2021-0-11-20-26>
18. Vasilyev I., Ananiev V., Sultanova Yu., Kolpakova V. Effect of the biodegradable compounds composition with monoglycerides on mechanical properties. In: *Materials Science Forum*. 2021;1031:7–16. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.7>
19. Vasil'ev I.Y., Anan'ev V.V., Sultanova Y.M., Kolpakova V.V. The influence of the composition of polyethylene, starch, and monoglyceride biodegradable compositions on their physicochemical properties and structure. *Polym. Sci. Ser. D*. 2022;15(1):122–127. <https://doi.org/10.1134/S1995421222010257>
20. Лукин Н.Д., Колпакова В.В., Усачев И.С., Сарджвеладзе А.С., Соломин Д.А., Васильев И.Ю. Модификация полимерных композиций с термопластичным крахмалом для биоразлагаемой упаковочной пленки. В сб.: *Биотехнология: состояние и перспективы развития: Материалы международного конгресса*. М.: ООО «РЭД ГРУПП»; 2019. С. 102–104.
21. Tabasum S., Younas M., Zaeem M.A., Majeed I., Majeed M., Noreen A., Iqbal N.M., Zia K.M. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;122:969–996. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.092>
22. Ren H., Ouyang G., Iyer S.S., Yang Y.-T. Mechanism and process window study for die-to-wafer (D2W) hybrid bonding. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021;10(6):064008. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac0a52>
23. Токарева Н.Е. Оценка скорости разложения полиэтилена с добавкой D2W. В сб.: *Инновационные факторы развития транспорта. Теория и практика. Материалы международной научно-практической конференции*. Новосибирск: СГУПС; 2018. С. 79–81.
24. Обыденова А.А., Мясенко Д.М. Исследование физико-механических и органолептических характеристики биоразлагаемой полимерной упаковки на основе полиэтилена, модифицированного оксо-добавкой D2W. В сб.: *Пищевые инновации и биотехнологии. Сборник тезисов X Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. Т. 1. Кемерово: КемГУ; 2022. С. 298–300.
13. Mittal A., Garg S., Bajpai S. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *Materials Today: Proceedings*. 2020;21(3):1577–1582. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.210>
14. Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Kolpakova V.V., Sardzhveladze A.S. Development of technology for producing biodegradable hybrid composites based on polyethylene, starch, and monoglycerides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(6):44–55 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>
15. Papakhin AA, Kolpakova V.V., Borodina Z.M., Sardzhveladze A.S., Vasilyev I.Yu. Modified porous starch in development of biodegradable composite polymer materials. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv = Food Processing: Techniques and Technology*. 2020;50(3):549–558 (in Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-3-549-558>
16. Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Chernov M.E. Biodegradable packaging materials based on low density polyethylene, starch and monoglycerides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(3):231–241 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-231-241>
17. Vasiliev I.Yu., Ananyev V.V., Kolpakova V.V., Sardzhveladze A.S. Biodegradable materials based on low-density polyethylene, starch and monoglycerides. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskiy Spravochnik = All Materials. Encyclopedic Reference Manual*. 2021;(11):20–26 (in Russ.). <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2021-0-11-20-26>
18. Vasilyev I., Ananiev V., Sultanova Yu., Kolpakova V. Effect of the biodegradable compounds composition with monoglycerides on mechanical properties. In: *Materials Science Forum*. 2021;1031:7–16. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.7>
19. Vasil'ev I.Y., Anan'ev V.V., Sultanova Y.M., Kolpakova V.V. The influence of the composition of polyethylene, starch, and monoglyceride biodegradable compositions on their physicochemical properties and structure. *Polym. Sci. Ser. D*. 2022;15(1):122–127. <https://doi.org/10.1134/S1995421222010257>
20. Lukin N.D., Kolpakova V.V., Usachev I.S., Sardzhveladze A.S., Solomin D.A., Vasil'ev I.Yu. Modification of polymer compositions with thermoplastic starch for bio-dependable packaging products. In: *Biotechnologiya: sostoyanie i perspektivy razvitiya: Materialy mezhdunarodnogo kongressa (Biotechnology: State of the Art and Perspectives: Proceedings of the International Congress)*. Moscow: RED GROUP; 2019. P. 102–104 (in Russ.).
21. Tabasum S., Younas M., Zaeem M.A., Majeed I., Majeed M., Noreen A., Iqbal N.M., Zia K.M. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;122:969–996. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.092>
22. Ren H., Ouyang G., Iyer S.S., Yang Y.-T. Mechanism and process window study for die-to-wafer (D<sub>2</sub>W) hybrid bonding. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021;10(6):064008. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac0a52>
23. Tokareva N.E. Evaluation of the rate of decomposition of polyethylene with D<sub>2</sub>W additive. In: *Innovatsionnye faktory razvitiya transporta. Teoriya i praktika. Materialy mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii (Innovative Factors of Transport Development. Theory and Practice. Materials of the International Scientific and Practical Conference)*. Novosibirsk: STU; 2018. P. 79–81 (in Russ.).

25. Ершова О.В., Бодьян Л.А., Пономарев А.П., Бахаева А.Н. Влияние химической деструкции на изменение физико-механических свойств упаковочных полимерных пленок с добавкой D<sub>2</sub>W. *Современные проблемы науки и образования*. 2015;1(1):1981.

26. Луканина Ю.К., Хватов А.В., Королева А.В., Попов А.А., Колесникова Н.Н. *Оксо-разлагающая добавка к полиолефинам*: Пат. 2540273 С1 РФ. Заявка № 2013155023/04; заявл. 12.12.2013; опублик. 10.02.2015.

24. Obydenova A.A., Myalenko D.M. Study of physical, mechanical and organoleptic characteristics of biodegradable polymer packaging based on polyethylene modified with oxo-additive D<sub>2</sub>W. In: *Sbornik tezisov X Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh (Food Innovation and Biotechnology. Collection of Abstracts of the 10th International Scientific Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists)*. V. 1. Kemerovo: KemSU; 2022. P. 298–300 (in Russ.).

25. Ershova O.V., Bodyan L.A., Ponomarev A.P., Bakhaeva A.N. The effect of chemical destruction on the change in physical and mechanical properties of polymer films with D<sub>2</sub>W additive. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya = Modern Problems of Science and Education*. 2015;1(1):1981 (in Russ.).

26. Lukanina Yu.K., Khvatov A.V., Koroleva A.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N. *Okso-razlagayushchaya dobavka k poliolefinam (Oxo-decomposing additive for polyolefins)*: RF Pat. 2540273 C1. Publ. 10.02.2015 (in Russ.).

#### **Об авторе:**

**Васильев Илья Юрьевич**, научный сотрудник, преподаватель кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» Полиграфического института ФГАОУ «Московский политехнический университет» (107023, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, 38). E-mail: iljanaras@yandex.ru. Scopus Author ID 57195569317, ResearcherID ABW-6525-2022, SPIN-код РИНЦ 2038-4156, <https://orcid.org/0000-0001-8488-5907>

#### **About the author:**

**Ilya Yu. Vasilyev**, Researcher, Lecturer, Department of Innovative Materials for the Print Media Industry, Polygraphic Institute, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 107023, Russia). E-mail: iljanaras@yandex.ru. Scopus Author ID 57195569317, ResearcherID ABW-6525-2022, RSCI SPIN-code 2038-4156, <https://orcid.org/0000-0001-8488-5907>

*Поступила: 11.10.2022; получена после доработки: 14.02.2023; принята к опубликованию: 24.03.2023.  
The article was submitted: October 11, 2022; approved after reviewing: February 14, 2023; accepted for publication: March 24, 2023.*

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**  
**ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY  
AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-135-167>



УДК 543.5

**ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ**

**Анализ наночастиц и наноматериалов  
методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии**

**А.А. Ищенко<sup>1,✉</sup>, М.А. Лазов<sup>1,✉</sup>, Е.В. Миронова<sup>1</sup>, А.Ю. Путин<sup>1</sup>, А.М. Ионов<sup>2</sup>,  
П.А. Стороженко<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

<sup>3</sup>Государственный научный центр Российской Федерации АО “ГНИИХТЭОС”, Москва, 105118 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [aishchenko@yasenevo.ru](mailto:aishchenko@yasenevo.ru), [lazovm@gmail.com](mailto:lazovm@gmail.com)

**Аннотация**

**Цели.** Основная цель данного обзора – обобщить существующие знания об использовании метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для характеристики наночастиц и наноматериалов.

**Результаты.** Метод РФЭС или электронной спектроскопии для химического анализа может предоставить информацию о качественном и количественном составе, валентных состояниях элементов исследуемых образцов, химическом составе поверхности и границ раздела, которые определяют свойства наночастиц и наноструктурных материалов. В обзоре описана роль нескольких различных методов для характеристики наноразмерных материалов, подчеркнуты их преимущества, ограничения и возможности эффективной комбинации. Описаны основные характеристики РФЭС. Приведены различные примеры ее использования для анализа наночастиц и наноматериалов в совокупности с дополнительными методами для получения комплементарной информации об изучаемом объекте.

**Выводы.** РФЭС предоставляет информацию о глубине, сравнимой с размером наночастиц (до 10 нм глубины от поверхности), и не вызывает значительного повреждения образцов. Двумя недостатками анализа РФЭС являются подготовка образцов (требуется сухая твердая форма без загрязнения) и интерпретация данных. РФЭС предоставляет

информацию не только о химической идентичности, но и о диэлектрических свойствах наноматериалов, регистрируя их поведение при зарядке/разрядке. Химическая информация с поверхности наночастиц, проанализированная с помощью РФЭС, может использоваться для оценки толщины покрытий наночастиц. РФЭС обладает высокой селективностью, поскольку разрешающая способность метода позволяет различить характерный набор линий в фотоэлектронном спектре при кинетических энергиях, определяемых энергией фотонов и соответствующими энергиями связи в элементах. Интенсивность линий зависит от концентрации соответствующего элемента. Получение достаточно полной картины свойств наноматериалов требует использования группы взаимодополняющих инструментальных методов анализа.

**Ключевые слова:** рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, наночастицы, наноматериалы, валентные состояния элементов, поверхность, границы раздела, дифракционные методы, спектральные методы

*Для цитирования:* Ищенко А.А., Лазов М.А., Миронова Е.В., Путин А.Ю., Ионов А.М., Стороженко П.А. Анализ наночастиц и наноматериалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(2):135–167. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-135-167>

## REVIEW ARTICLE

# Analysis of nanoparticles and nanomaterials using X-ray photoelectron spectroscopy

Anatoly A. Ischenko<sup>1,✉</sup>, Mikhail A. Lazov<sup>1,✉</sup>, Elena V. Mironova<sup>1</sup>, Alexey Yu. Putin<sup>1</sup>, Andrey M. Ionov<sup>2</sup>, Pavel A. Storozhenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

<sup>3</sup>GNIKHTEOS, Moscow, 105118 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: [aischenko@yasenevo.ru](mailto:aischenko@yasenevo.ru), [lazovm@gmail.com](mailto:lazovm@gmail.com)

## Abstract

**Objectives.** The main aim of this review is to summarize the existing knowledge on the use of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for the characterization of nanoparticles and nanomaterials.

**Results.** XPS or electron spectroscopy for chemical analysis can provide information on the qualitative and quantitative composition, valence states of the elements of the samples under study, the chemical composition of the surface and interfaces that determine the properties of nanoparticles and nanostructured materials. The review describes the role of several different methods for the characterization of nanomaterials, highlights their advantages and limitations, and the possibilities of an effective combination. The main characteristics of XPS are described. Various examples of its use for the analysis of nanoparticles and nanomaterials are given in conjunction with additional methods to obtain complementary information about the object under study.

**Conclusions.** XPS provides depth information comparable to the size of nanoparticles (up to 10 nm depth from the surface) and does not cause significant damage to the samples. Two disadvantages of XPS analysis are sample preparation requiring a dry solid form without contaminations and data interpretation. XPS provides information not only on the chemical identity, but also on the dielectric properties of nanomaterials, recording their charging/discharging behavior. Chemical information from the surface of nanoparticles analyzed by XPS can be used to estimate the thickness of nanoparticle coatings. XPS has a high selectivity, since the resolution of the method makes it possible to distinguish a characteristic set of lines in the photoelectron spectrum at kinetic energies determined by the photon energy and the corresponding binding energies in elements. The intensity of the lines depends on the concentration of the respective element. Obtaining a sufficiently complete picture of the properties of nanomaterials requires the use of a group of complementary instrumental methods of analysis.

**Keywords:** X-ray photoelectron spectroscopy, nanoparticles, nanomaterials, valence states of elements, surface, interfaces, diffraction methods, spectral methods

**For citation:** Ischenko A.A., Lazov M.A., Mironova E.V., Putin A.Yu., Ionov A.M., Storozhenko P.A. Analysis of nanoparticles and nanomaterials using X-ray photoelectron spectroscopy. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(2):135–167 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-135-167>

## ВВЕДЕНИЕ

Как быстрорастущий класс материалов, наноструктуры вызывают огромный интерес для многих приложений. Для характеристики размера, кристаллической структуры, элементного состава и множества других физико-химических, химических и физических свойств наночастиц используется несколько методов. Различные сильные и слабые стороны каждого метода усложняют выбор наиболее подходящего из них, при этом часто требуется комбинированный подход к характеристике. Кроме того, необходимо, чтобы исследователи из разных областей преодолели проблемы воспроизводимости и надежной характеристики наноматериалов после их синтеза и дальнейшей обработки (например, стадии отжига).

Определение строения, качественного и количественного химического состава наноматериалов, состоящих из наночастиц (квантовых точек) или представляющих собой нанопленки (двумерные структуры), и связь этих характеристик со спектральными свойствами является одной из центральных проблем в изучении нанообъектов.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) или электронной спектроскопии для химического анализа, как показано в предлагаемом обзоре, может предоставить информацию о качественном и количественном составе, валентных состояниях элементов исследуемых образцов, химическом составе поверхности и границ раздела, которые определяют свойства наноструктурных материалов.

Количество исследований, в которых использовалась РФЭС, увеличилось более чем в 15 раз за последние 30 лет. Только за последний год РФЭС упоминается более, чем в 9000 опубликованных статьях.

РФЭС обычно не рассматривают как метод с горизонтальным (латеральным) нано-разрешением. Однако детектируемые этим методом электроны проходят расстояния, измеряемые в нанометрах, и могут быть использованы для получения достаточной информации о строении наноразмерных образцов на поверхности и в приповерхностном слое. Хотя возможность получения информации в нанометровом масштабе от образцов с плоской поверхностью кажется более очевидной,

данные спектров РФЭС могут быть использованы для определения состава наночастиц. Также возможно получить информацию о покрытиях и слоях в наночастицах в условиях, в которых другие методы исследования поверхности не могут быть применены.

Основная цель обзора – обобщить существующие знания об использовании метода РФЭС для характеристики наночастиц и наноматериалов.

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

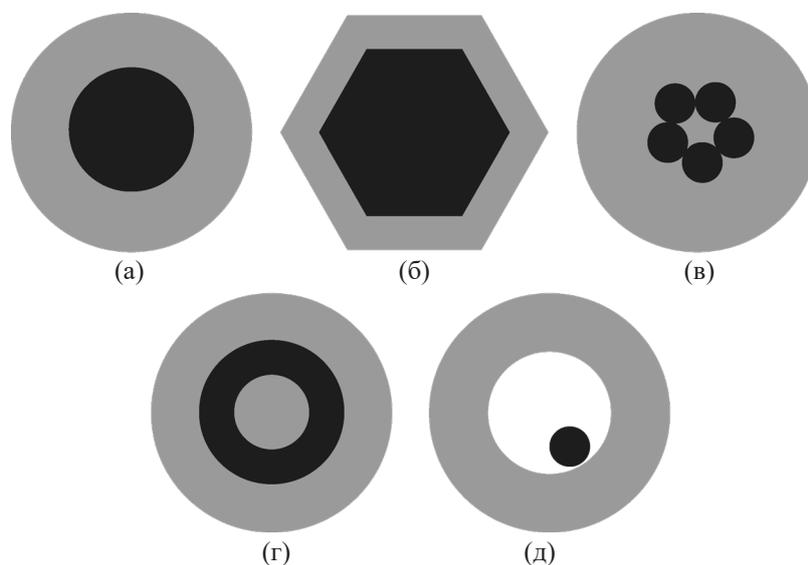
Наноматериалы – это материалы, обладающие в одном или нескольких направлениях линейными размерами от нескольких нм до 100 нм (рис. 1). Ограничения в размерах наноструктур позволяют разделять их на нуль-, одно-, двух- и трехмерные [1–3].

Наноматериалы занимают промежуточное положение между атомами и объемными кристаллическими и аморфными твердыми телами. В связи с этим, уникальные свойства наночастиц определяются поверхностными (высокое отношение доли поверхностных атомов к объемным) и квантово-размерными эффектами, особенно когда размеры частиц сопоставимы с корреляционными радиусами физических явлений (длиной свободного пробега электронов, фононов, размерами магнитного

домена, экситона и пр.). От указанных факторов зависят электронные свойства материала, из которых следуют многие физические и физико-химические характеристики, например, наличие уникальных оптических, электрических, магнитных, механических, каталитических свойств, а также возможность функционализации поверхности [2, 3]. Особенности электронных свойств, проявляющиеся с приближением размера частиц к нанометровым, описаны в монографии [3] и ряде обзорных статей (например, [4–7]). Квантово-размерные эффекты полупроводниковых наночастиц описаны в учебниках [8–10]. Также размерные эффекты рассмотрены в статьях [11, 12], описание влияния размера нанобъектов на различные их свойства приведено в работе [13].

Кроме размера, в некоторых случаях также большое влияние на свойства частиц оказывает форма (магнитные нанокристаллы) [2]. Каталитическая активность и селективность, электрические, оптические свойства и температура плавления также в высшей степени зависят от формы [14].

Металлы, которые в обычном состоянии не проявляют или слабо проявляют каталитическую активность, в наноразмерном состоянии могут оказаться активными катализаторами. Повышение активности объясняется переносом заряда от подложки и проявляется более сильно для частиц с наименьшим размером [15–19] и состоящих из

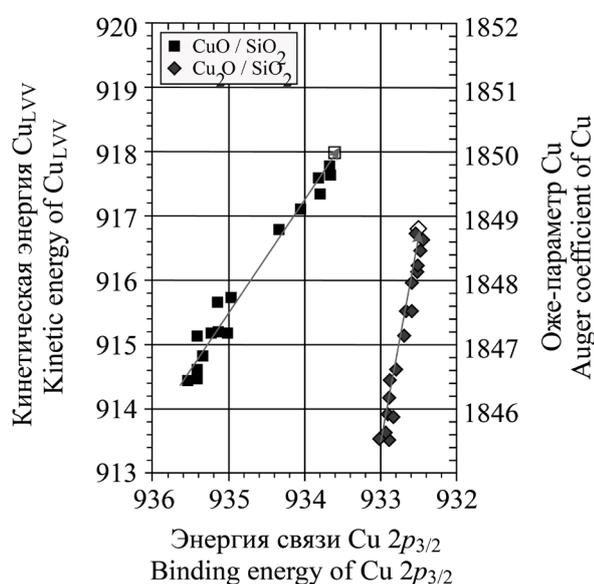


**Рис. 1.** Наночастицы со строением ядро–оболочка различной формы: (а) сферические концентрические, (б) шестиугольные (шестигранные), (в) наночастицы, содержащие несколько ядер, покрытых одной оболочкой, (г) многослойные концентрические сферические наночастицы («наноматрешка»), (д) частицы с удаляемым слоем [2].

**Fig. 1.** Nanoparticles with a core–shell structure of various shapes: (a) spherical concentric, (b) hexagonal (hexahedral), (c) nanoparticles containing several cores covered with one shell, (d) multilayer concentric spherical nanoparticles (*nanomatryoshka*), (e) particles with a removable layer [2].

оксидов переходных металлов [20–24]. В качестве матрицы для стабилизации металлических наночастиц часто используют цеолиты, так как размер частиц может быть ограничен шириной канала [25–31].

В [32] проводили осаждение оксидов меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) на поверхность подложек  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ . Было показано, что значения энергии связи и модифицированный Оже-параметр [33] для оксида меди сильно зависят от степени дисперсности нанесенной фазы и вида подложки. Таким образом, из построений Вагнера [33] можно определять не только химическое состояние металла в наносимом слое, но и распределение частиц по размерам [34] (рис. 2).



**Рис. 2.** Построения Вагнера, описывающие изменение энергий связи, кинетических энергий и модифицированных Оже-параметров для линий меди  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  и  $\text{Cu } L_{1VV}$ .

Стрелка показывает увеличение размера частиц; пустые квадраты соответствуют объемным оксидам [34].

**Fig. 2.** Wagner plots describing the change in binding energies, kinetic energies, and modified Auger parameters for  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  and  $\text{Cu } L_{1VV}$  copper lines. The arrow shows the increase in particle size; empty squares correspond to bulk oxides [34].

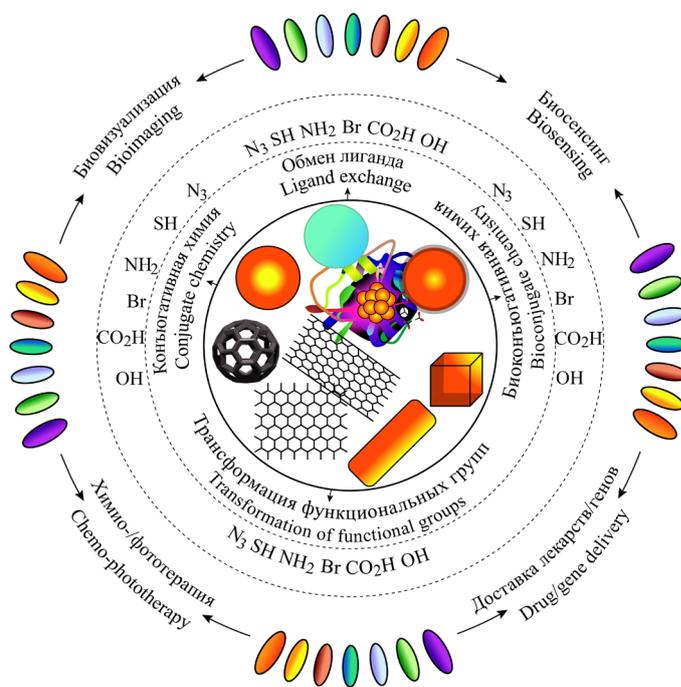
Одним из современных методов получения наноструктур в виде тонких оксидных пленок в условиях сверхвысокого вакуума с последующим анализом анализ *in situ* является восстановление поверхности высших оксидов металлов при бомбардировке ионами инертных газов ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ) или окисление поверхности металлов ионами  $\text{O}_2^+$ . По этой методике модифицировали и исследовали прессованные порошкообразные высшие оксиды молибдена и вольфрама [35],

оксида вольфрама [36], поверхность металлического ванадия [37], оксида ниобия [38], оксида тантала [39, 40].

Наночастицам «ядро–оболочка» посвящена обзорная статья [2], согласно которой данные наночастицы применяют в биомедицинских и фармацевтических приложениях, катализе, электронике, используют для достижения высокого квантового выхода и создания фотонных кристаллов (рис. 3). Применения также описаны в [41–43]. Супрамолекулярные системы в целом, включая наночастицы, наноматериалы и структуры на их основе, описаны в [44].

### Исследование свойств наноматериалов

Работа [45] посвящена коммерциализации нанобиотехнологий. Многие физические и химические параметры, необходимые для понимания свойств объектов, часто бывают не опубликованы и, скорее всего, вообще не определены. Международное бюро мер и весов (Bureau International des Poids et Mesures), Совещательный комитет по количеству вещества и метрологии в химии (Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology) и Технический комитет международной организации стандартизации (TC ISO 229, Technical Committee of the International Organization for Standardization)



**Рис. 3.** Сферы применения наночастиц «ядро–оболочка» [2].

**Fig. 3.** Fields of application of core-shell nanoparticles [2].

определили требования к наноматериалам по отношению к окружающей среде, здоровью и безопасности, токсикологии, а также утвердили список необходимых физико-химических свойств и параметров наноматериалов (всего 16), относящихся к химическому и физическому состоянию поверхности [46].

Методам исследования наночастиц и наноматериалов посвящен обзор [47]. В обзоре [48] обобщены исследовательские инструменты и методы по изучению поверхности твердых тел и поверхностных слоев, разработанные за прошедшие 50 лет. Публикация [49] описывает определение наноматериалов в окружающей среде различными методами.

В работах [11, 48, 50] описаны необходимые требования к правильному анализу наночастиц:

- 1) анализ *in situ* или сразу после синтеза;
- 2) понимание взаимодействий (и временной зависимости) частиц, помещенных в рабочую среду (биологическую, растворы, катализ и т.п.);
- 3) необходимость проведения анализа несколькими методами;
- 4) разработка новых методов анализа, либо повышение разрешения и чувствительности уже используемых методов для получения более точной информации о строении наноматериалов.

Поскольку наноматериалы, как и коллоидные системы, качественно отличаются от объемного вещества, можно предположить, что для анализа наноматериалов можно использовать методы, ранее разработанные для коллоидных систем. Однако, несмотря на схожесть данных объектов, коллоидные явления могут приводить к деградации наноматериалов [51].

Ультрамикроскопия при использовании видимого света может определять предельный размер частиц порядка 200 нм (с учетом границ видимого диапазона 400–700 нм), с применением ультрафиолета – до 100 нм. При использовании рассеяния света предельный определяемый размер наночастиц составляет 2–5 нм, что является адекватным подходом для золь наночастиц. Ограничением этого метода является необходимость измерения разбавленных золь и значимое отличие коэффициента преломления дисперсной фазы (наночастиц) от дисперсионной среды [52]. Другими методами, основанными на рассеянии света частицами, являются нефелометрия и турбидиметрия, подходящие для оценки размеров частиц в разбавленных золях. Для определения распределения частиц по размерам применяют ультрацентрифугирование и построение седиментационных кривых. Для определения потенциала поверхности заряженных частиц ( $\zeta$ -потенциала) проводят измерения электрофоретического торможения и электроосмоса [52].

Метод рентгеновской дифракции при размере частиц менее 5 нм становится сильно ограничен по аналитической информации, отсутствует поверхностная чувствительность, требуется достаточно большое количество вещества и времени для проведения анализа. Электронная микроскопия, рентгенография и электронография (рентгеновская и электронная дифракция), более универсальны и имеют разрешение, достаточное для изучения наноматериалов [3].

Метод мессбауэровской спектроскопии дает информацию о ближнем порядке строения вещества и магнитных свойствах при разных температурах и внешних магнитных полях [52].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомная силовая микроскопия (АСМ), измерения удельной площади поверхности методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) дают информацию о размере и распределении по размерам, форме частиц и свойствам поверхности. ПЭМ также может определить кристалличность образца. АСМ определяет распределение высот образца, расположение и размер частиц. При недостатке этой информации применяют метод БЭТ при условии, что частицы имеют узкое распределение по размерам, сферическую форму и не являются пористыми. Оценку внешнего размера (гидродинамического диаметра) частицы правильной формы можно определить методом динамического рассеяния света [3, 52].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) применяется для определения строения и распределения частиц по размерам, но неэффективна для измерения образцов, состоящих из сложных наночастиц (например, со строением «ядро–оболочка»), поскольку дает информацию только о распределении по размерам для целой частицы. Под действием электронного пучка изменяется структура поверхности. СЭМ дает неадекватные результаты при определении размера частиц менее 20 нм. Метод электронной дифракции на выбранной области имеет ограничения, связанные с измерением сигнала от большого числа кристаллических частиц (для определения кристалличности) и достаточно большой доли аморфных наночастиц в кристаллической матрице для их выявления [52].

Для определения заряда на поверхности частиц применяют электрофоретическое рассеяние света (лазерный доплеровский электрофорез).

Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия парамагнитного резонанса определяют наличие адсорбированных легких молекул и функциональных групп на поверхности частиц и степень замещенности атомов поверхности. При измерении спектров поглощения и люминесценции в оптической области можно определить шероховатость

поверхности, толщины пленок и размеры частиц за счет отличия свойств наноматериалов от объемных материалов [3, 52].

Термический анализ (термогравиметрия), дифференциальный термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия позволяют исследовать фазовые переходы в веществе, включая стеклование и кристаллизацию в различные полиморфные фазы. С помощью этих методов определяют характеристики (температуру, энергию) вышеперечисленных процессов и фазового состава получаемых наночастиц. При проведении изотермического калориметрического титрования возможно определение способности сорбции белков и биологически активных веществ [52].

Существуют также и другие методы, такие как колебательная и SQUID магнетометрия образца (SQUID, Superconducting Quantum Interference Device, сверхпроводящий квантовый интерферометр – сверхчувствительный магнитометр, используемый для измерения очень слабых магнитных полей), энергодисперсионная, рентгеновская абсорбционная спектроскопия, спектроскопия потерь энергии электронов, спектроскопия рентгеновского поглощения вблизи края и с высоким разрешением (тонкой структуры) [3, 52]. Современным методам исследования наночастиц и наноматериалов, вплоть до определения структурной динамики отдельных молекул в фемтосекундном диапазоне, посвящены работы [53–56].

РФЭС является одним из наиболее надежных методов определения электронной структуры и стехиометрии твердых тел. Общие сведения об измерениях образцов данным методом приведены, например, в [57]. Некоторые отклонения результатов могут происходить от присутствующих на поверхности исследуемых частиц адсорбатов [58].

### Общие заключения об анализе наночастиц

Одними из главных нерешенных вопросов в области исследования наночастиц являются следующие [52, 59]:

- 1) неустойчивость наноматериалов и наночастиц, что значительно повышает требования, предъявляемые к влиянию инструмента анализа, внешних условий, условий измерения и времени на исследуемые материалы;
- 2) значительная доля атомов или молекул и возможное влияние поверхностных примесей, элементного обогащения или обеднения и загрязнения;
- 3) необходимость использования взаимно дополняющих методов для повышения значимости (правильности) получаемой информации;
- 4) изменение физических свойств наноматериалов, например, длины среднего свободного

пробега электронов или скорости стравливания атомов поверхности ионами, связанных с размером и окружающей средой;

5) повышенные требования к подготовке образца к анализу.

## РФЭС НАНООБЪЕКТОВ

С развитием нанотехнологий роль РФЭС как метода анализа поверхности значительно возросла. Особенностью данного метода является возможность качественного и количественного химического анализа поверхностных слоев вещества – многофазных и многокомпонентных тонких пленок, частиц и порошков на поверхности. Возможен анализ тонкой структуры спектров и определение зарядового и химического состояний обнаруженных элементов. Определение качественного и количественного состава допустимо по глубине (профилирование) и по поверхности (картирование).

Латеральное разрешение электронных спектрометров обычно составляет несколько микрометров и превышает размер типичных наночастиц не менее чем на три порядка, поэтому область сбора информации определяется малой глубиной анализа, основанной на средней длине свободного пробега фотоэлектронов. Аналитическая глубина составляет 4–10 нм для полимеров и 0.5–2.5 нм для металлов и оксидов. Еще одним преимуществом является то, что РФЭС – неразрушающий метод анализа, что позволяет накапливать сигнал от компонентов с низкой интенсивностью. Исключения составляют полимерные и фоточувствительные образцы, для которых возможна незначительная фотодиссоциация и радиолиз. Нижняя граница определяемых концентраций составляет ~0.1 ат. %, что соответствует 1–10 нг вещества или 0.01–0.05 монослоя.

### Общие положения

Измерения методом РФЭС, как правило, проводят в условиях сверхвысокого вакуума для предотвращения адсорбции молекул и загрязнения поверхности в процессе измерения. В последнее время разрабатывали и применяли также системы с давлением, близким к атмосферному (Near-Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy), как с синхротронными источниками, так и с обычными рентгеновскими трубками [60, 61].

В условиях сверхвысокого вакуума возможен анализ примесей и дефектов поверхности, а при повышенном давлении – изучение реакций на поверхности, в частности, катализа. Многие

фотоэлектронные спектрометры объединены с инструментами для приготовления образцов *in situ* такими методами, как молекулярно-пучковая эпитаксия, импульсное лазерное напыление, химическое осаждение из пара, магнетронное распыление, ионная бомбардировка. Метод РФЭС по отношению к исследованию классических объектов, например, поверхности твердых тел, подробно описан в ряде учебных пособий и монографий [62–67].

### Устройство прибора

Основными узлами современного электронного РФЭС спектрометра (рис. 4) являются источник излучения, устройство крепления и ввода образца, энергоанализатор и детектор электронов, находящиеся в камере сверхвысокого вакуума [68–71].

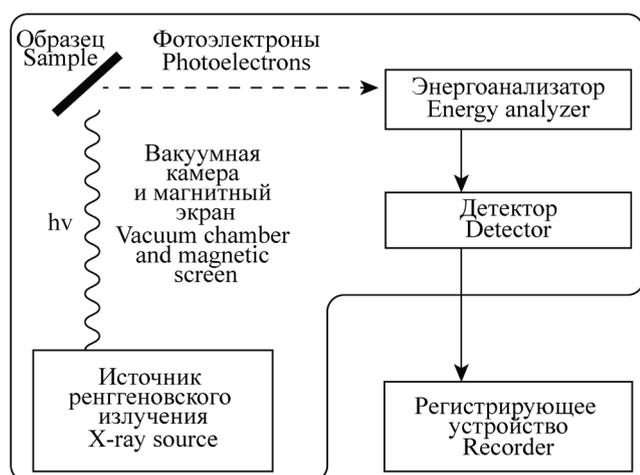


Рис. 4. Блок-схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра.

Fig. 4. Block diagram of an X-ray photoelectron spectrometer.

Источники излучения в методе РФЭС, как правило, рентгеновские трубки с металлическим анодом, дающие мягкое характеристическое рентгеновское излучение с энергией порядка нескольких кэВ, что позволяет проводить качественный и количественный элементный анализ поверхности образца, определять химическое состояние (степень окисления) элементов, а также исследовать электронную структуру валентных состояний около уровня Ферми (с достаточно низким разрешением спектров) [70, 72–74]. Энергетическое разрешение метода РФЭС определяется в первую очередь шириной полосы возбуждающего излучения. Повысить разрешение можно с помощью монохроматоров, что также приводит к некоторым побочным эффектам [75–79].

РФЭС является методом интегрального анализа за счет достаточно большого диаметра рентгеновского пучка. Проведение локального анализа допустимо при комплектации спектрометра острофокусными рентгеновскими трубками с диаметром пучка 100–500 мкм.

В качестве детектора в РФЭС применяют вторичный электронный умножитель, являющийся пропорциональным счетчиком электронов и усиливающий сигнал в  $10^6$ – $10^7$  раз. В промышленных спектрометрах используют каналные электронные умножители или детекторы большой площади, либо детекторы на видеиконах [69, 70, 72].

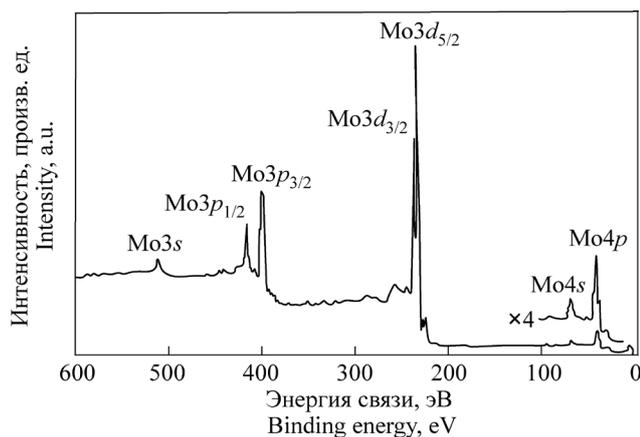
Для обеспечения достаточной длины свободного пробега электронов без рассеяния энергии и потери аналитической информации, а также поддержания чистоты поверхности, в ходе выполнения измерений в спектрометре обеспечивают сверхвысокий вакуум с давлением  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  Па, поддерживаемый различными типами насосов. Требования к чистоте поверхности накладывает ограничение и на материалы, используемые в устройстве спектрометра.

Существует ряд методов, получивших развитие из классической РФЭС. Это фотоэлектронная спектроскопия валентной зоны (с использованием газоразрядных источников), спектроскопия потерь энергии (основана на таких особенностях электронного строения образца, как поверхностные и объемные плазмоны, сателлиты встряски, асимметричные остовные линии и мультиплетное расщепление), фотоэлектронная дифракция. Модификация конструкции спектрометра привела к появлению РФЭС с угловым разрешением (РФЭС УР) и внедрению синхротронных и ультрафиолетовых источников излучения [62, 68, 70, 72].

### Основы метода

**Измерение спектров.** При анализе образца сначала измеряют обзорный спектр в широком диапазоне энергий связи. Обзорный спектр состоит из фотоэлектронных и Оже-линий, сателлитов от рентгеновского источника, встряски и стряхивания и содержит фон неупруго рассеянных электронов. После этого определяют границы фотоэлектронных линий и измеряют спектры отдельных линий [70, 71] (рис. 5).

Математическая обработка спектров подробно приведена в источниках [80–82]. Существуют также некоторые дополнительные таблицы данных, позволяющие вручную или программно вычитать особенности спектра (рентгеновские сателлиты), связанные с немонохроматичностью источника [75, 83].



**Рис. 5.** Рентгеновский фотоэлектронный спектр молибдена при возбуждении излучением Mg K $\alpha$ , записанный при энергии пропускания анализатора 100 эВ [70, 71].

**Fig. 5.** X-ray photoelectron spectrum of molybdenum upon excitation by Mg K $\alpha$  radiation, recorded at an analyzer transmission energy of 100 eV [70, 71].

Определение химического состояния атомов на поверхности возможно по изменению энергии связи линии при изменении окружения атома (химический сдвиг). Существует большое количество работ по теоретическим расчетам химического сдвига и абсолютной энергии связи, однако на практике недостаточно точное знание численных параметров, требуемых для расчетов, приводит к необходимости отнесения полученных экспериментальных данных к данным, измеренным для стандартных образцов. Правила определения химического сдвига указывают на то, что химический сдвиг линии элемента зависит от степени окисления элемента в исследуемом соединении, что эквивалентно распределению электронной плотности между атомом и соседними атомами, или заряду на атоме [70, 83]. В условиях электростатической зарядки, возникающей при измерении плохо проводящих или диэлектрических образцов, спектры полностью сдвигаются в область больших энергий связи. В некоторых случаях этот эффект можно минимизировать при облучении поверхности образца компенсирующим пучком низкоэнергетических электронов. В остальных случаях для качественного определения элементов или химических состояний используют либо отнесение к линиям с эталонной энергией связи (например, Ag 3d, Au 4f или C 1s), что может быть неверно при дифференциальной зарядке, либо определение качественного состава и форм нахождения вещества по обычным или модифицированным Оже-параметрам [83].

## Количественный анализ в РФЭС

Классический количественный анализ по фотоэлектронным спектрам основан на том, что интенсивности линий прямо пропорциональны концентрациям элементов и факторам элементной чувствительности [68–70]. Большая часть параметров процесса фотоэмиссии существенно зависит от материала, их отношение близко к постоянному значению, поэтому долю атомов данного сорта  $C_x$  в образце можно определить по формуле (1):

$$C_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_i I_i / S_i}, \quad (1)$$

где  $I_x$  – интенсивность линии,  $S_x$  – фактор элементной чувствительности. Набор факторов элементной чувствительности необходим для каждого источника рентгеновского излучения с различным углом между источником и энергоанализатором. Факторы чувствительности для гомогенного образца определяют как произведение сечения фотоионизации оболочки атома  $\sigma_i$  и средней длины свободного пробега для фотоэлектронов данной линии  $\lambda_i$  [83].

Таблица теоретически рассчитанных сечений фотоионизации для орбиталей атомов (от лития до урана) была приведена в справочном издании<sup>1</sup>. Национальный институт стандартов и метрологии (NIST) поддерживает шесть баз данных, применимых для РФЭС и Оже-спектроскопии. Это базы данных по энергиям связи фотоэлектронных линий в РФЭС, по сечениям упругого рассеяния электронов, по средним длинам свободного пробега электронов в веществе, по эффективным длинам пробега электронов в веществе, по моделированию электронных спектров для анализа поверхности, по поправочным факторам обратного рассеяния для Оже-спектроскопии. Оценке этих данных посвящены критические обзоры [84–87].

При определении атомных концентраций обычно принимают следующие допущения:

- 1) в области анализа образец является гомогенным либо поликристаллическим (вплоть до информационной глубины измерения по всей анализируемой площади);
- 2) отражение и преломление рентгеновских лучей пренебрежимо мало;
- 3) отражение и неупругое рассеяние фотоэлектронов мало;

<sup>1</sup> <https://xpslibrary.com/%CF%83-sf-asf-and-rsf/>. Дата обращения 01.04.2023. / Accessed April 01, 2023.

4) вероятность фотоионизации остовных уровней не зависит от окружения атомов (низкий матричный эффект);

5) площадь рентгеновского пучка превышает площадь образца.

Изменение факторов элементной чувствительности переходных металлов в разных соединениях может быть учтено использованием экспериментальных значений, измеренных для разных стандартных образцов [83].

При неоднородности состава образца вычисления по формуле (1) приводят к погрешностям. Эти отклонения могут быть устранены учетом дополнительных факторов, влияющих на интенсивности пиков [70–73]:

1) измерением элементных и сложных, близких по составу, стандартных образцов в тех же условиях, что и образец неизвестного состава;

2) введением поправок на глубину выхода и измененную по сравнению со стандартом атомную плотность (матричная поправка);

3) моделированием спектров, получаемых для предполагаемых градиентов концентраций, если они хорошо известны, и выполнением многокомпонентной подгонки с учетом образующегося фона неупруго рассеянных электронов.

### Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС)

По принципу действия УФЭС схожа с РФЭС [73, 75, 83, 88]. В качестве источников излучения используют газоразрядные лампы, которые в зависимости от давления инертного газа излучают линии He I (21.2 эВ) и He II (40.8 эВ) или Ne I (16.9 эВ) и Ne II (26.8 эВ) с очень малой шириной линии (менее 0.02 эВ). В лампах происходит капиллярный разряд с холодным катодом [88].

УФЭС не является методом количественного анализа поверхности, поскольку не дает количественной оценки атомных концентраций элементов на поверхности. Линии в области валентной зоны имеют большую ширину (3–5 эВ), а интенсивность зависит от образованных элементом связей и различается для ряда соединений. Поэтому вид спектров валентной зоны различается для изомеров и аллотропных модификаций, что используют для различения соединений поверхности, например, аморфного углерода, графита и высокоориентированного пористого углерода [88].

Данный метод позволяет с высоким энергетическим разрешением и интенсивностью записывать спектры состояний валентных электронов вблизи уровня Ферми и квазиостовных уровней с низкой энергией связи. УФЭС в варианте с угловым разрешением интенсивно использовали

в исследованиях энергии связи адсорбатов с поверхностью, а при измерении фотоэлектронных спектров гладкой поверхности монокристаллических образцов под разными полярными и азимутальными углами возможно построить зонную структуру [88].

### РФЭС с синхротронным возбуждением

Использование источников синхротронного излучения для возбуждения фотоэмиссии дает преимущества по сравнению с обычно используемыми в лабораторных приборах рентгеновскими трубками. Проведение измерений методом РФЭС с синхротронным излучением может быть более эффективным за счет уникальных характеристик синхротронного излучения по сравнению с рентгеновским излучением, особенно по отношению к наноматериалам [89]. Наиболее важными преимуществами являются высокая интенсивность и яркость, возможность перестройки энергии излучения, высокое энергетическое разрешение и низкая ширина линий после монохроматора (зависит от энергии излучения, составляет менее 0.1 эВ для энергий порядка кэВ).

Понятие яркости включает освещенность и угловое расхождение пучка. За счет того, что синхротронные источники имеют яркость в  $10^9$  раз превышающие лабораторные источники и малый размер пучка, они способны обеспечить более высокое латеральное разрешение и отношение сигнал–шум. Это может быть особо значимо при измерении пространственно разделенных наночастиц при низком покрытии поверхности [89].

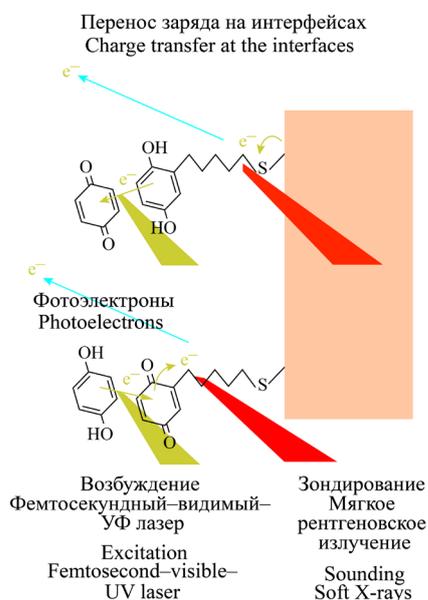
Высокое энергетическое разрешение современных анализаторов электронов, ультрафиолетовое и синхротронное излучение, высокое угловое разрешение (доли градуса) и сверхнизкие температуры позволили значительно продвинуться в экспериментальных исследованиях электронной структуры валентных зон твердых тел. В результате таких экспериментов получают экспериментальные зоны Бриллюэна, поверхности Ферми, карты дисперсии зон, что ранее было возможно получить только из квантово-химических расчетов.

Ширина фотоэлектронных пиков определяется конволюцией трех составляющих: естественной ширины линии, разрешения электронного анализатора спектрометра и ширины возбуждающего излучения. Естественная ширина линий зависит от атомной орбитали, с которой происходит фотоэмиссия, и обычно находится в пределах 0.13–0.70 эВ (для Ag  $3d_{5/2}$  – 0.33 эВ). В приборах с синхротронными источниками и рентгеновскими трубками используют примерно одни и те же электронные анализаторы, и различие в разрешении происходит

за счет ширины линии рентгеновского излучения. Ширина линии синхротронного излучения является функцией от энергии излучения и монохроматизации и значительно ниже, чем у рентгеновских трубок. Это позволяет отслеживать малые (меньшие) химические сдвиги [90].

В настоящее время появляются новые способы проведения РФЭС с синхротронным излучением или лазером на свободных электронах при повышенном давлении. Одним из перспективных и достаточно новых направлений является исследование гетерогенных процессов на границе поверхностей «твердое тело – жидкость», что включает в себя приготовление тонких жидких пленок и измерения РФЭС при высоком (атмосферном) давлении (рис. 6) [91–93]. Измерения химического сдвига способны обеспечить высокую химическую селективность как для молекул на поверхности, так и для подложки. В экспериментах РФЭС с рентгеновскими квантами с энергией ~1 кэВ можно создавать давления в диапазоне нескольких торр и даже выше за счет генерации фотоэлектронов с высокой кинетической энергией и большой длиной свободного пробега [91].

В работе [93] исследовали границу раздела между металлическим никелем и водным раствором KOH при использовании синхротронных источников излучения, систем дифференциальной откачки между образцом и электронным анализатором. Возбуждение проводили излучением,



**Рис. 6.** Исследование гетерогенных процессов на границе поверхностей «твердое тело – жидкость» при помощи РФЭС [91].

**Fig. 6.** Investigation of heterogeneous processes at the solid–liquid interface using XPS [91].

преобразованным в стоячую волну, что достигалось использованием в качестве подложки многослойного Si/Mo зеркала и повышало разрешение по глубине [93]. Ранее тем же коллективом исследователей была проведена работа по определению поверхностного слоя  $\alpha$ -гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), граничащего с раствором, содержащим высокие концентрации NaOH и CsOH [91]. Измерения проводили при повышенном давлении, с использованием многослойной подложки, обеспечивающей образование стоячей волны (Ambient Pressure XPS, AP XPS; Standing Wave Ambient Pressure Photoelectron Spectroscopy, SWAPPS). При помощи РФЭС УР определили, что при отдалении от поверхности гематита как твердого тела находится смешанный гидратированный слой с адсорбированным NaOH, далее слой адсорбата NaOH и CsOH, а затем слой углеводородного загрязнения. Таким образом, экспериментальные данные согласуются с теоретическими моделями. В качестве другого примера использования метода AP XPS можно привести работу [94], где исследовали наночастицы «ядро–оболочка», состоящие из фторида стронция/кальция, находящиеся в этиленгликоле.

Для измерения биологических образцов или тонких пленок жидкости на поверхности помимо измерений при повышенном давлении применяют замораживание. Изучение электрокатализаторов для топливных ячеек с помощью РФЭС описано в обзоре [95]. Из моделирования адсорбции воды на поверхности Pt (111) следовало, что тонкая пленка льда связана с поверхностью металла связями металл–кислород и металл–гидроксил. Также в обзоре было исследовано строение адсорбата йода на поверхности монокристалла золота с изменением напряжения между поверхностью и раствором, что представляет интерес с точки зрения потенциала окисления/восстановления пары йодид–ион/йод, связанного с окислительной десорбцией и восстановительным осаждением на поверхность. Схожие результаты были получены для поверхностей Pt (111), Pt(111) с 0.5 монослоя Ru, Ru (0001).

В этой же работе обнаружена линейная корреляция между адсорбатным химическим сдвигом и энергией адсорбции сверхтонких металлических пленок и молекул. Далее для реальных топливных ячеек, состоящих из платины, находящейся на углеродном носителе, определили связь степени окисления с химическим сдвигом и величиной спин-орбитального расщепления, различных для оксида и металлической платины. Для частиц катализатора, состоящих из сплава различных металлов (Pt/Ni, Pt/Ru, Pt/Ru/Ni), определили зависимость энергии связи линий платины и скорость

окисления метанола. Прочие металлы находились в частицах в окисленном виде ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ru}/\text{RuO}_2/\text{RuO}_3$ ) и являлись в данном процессе донорами кислорода [95].

В работе [96] показано, что энергия связи поверхности оксидной наночастицы в растворе связана с потенциалом поверхности. Этот результат был получен по измерению микроструи, содержащей наночастицы оксида кремния. На поверхности оксидов за счет взаимодействия с гидроксильными группами в водных растворах образуется заряд, зависящий от состава оксида, pH раствора, его состава, концентрации компонентов, размера частиц, и электрическое поле определяет многие физические и химические свойства частиц.

Кислотность и основность групп поверхности могут быть определены по изменению энергии связи элемента. В [97] полимеры были отсортированы по повышению основности по Льюису при увеличении сорбированного на поверхности пленки натрия. В [98] была обнаружена линейная зависимость между разностью энергий связи линий  $\text{Sb } 3d_{5/2}$  и  $\text{Cl } 2p$  и основностью для быстро замороженных растворов  $\text{SbCl}_5$  с различными основаниями Льюиса в дихлорэтаноле. Был определен вид линейной зависимости между химическим сдвигом линии  $\text{O } 1s$  в оксидах металлов Mg, Al, Si, потенциалом уровня Ферми и изоэлектрической точкой. При расширении списка оксидов оксидами цинка, меди, никеля, титана, железа обнаружили линейную зависимость разности энергий связи (суммы химических сдвигов) линий металла и кислорода от потенциала изоэлектрической точки и потенциала уровня Ферми [97, 98].

Еще один вариант измерений, реализуемый при повышенном давлении с синхротронным излучением – измерение спектра газовой струи без электрического контакта с подложкой и держателем спектрометра. В [99] измеряли поток аэрозоля наночастиц, проходящих через достаточно узкие направляющие (форсунки). Малая длина свободного пробега электронов в наночастицах Si, покрытых  $\text{SiO}_2$ , и достаточно большой размер частиц ( $d = 14 \pm 2$  нм) позволили пренебречь упругим рассеянием фотоэлектронов, сдвигом энергий связи за счет квантово-размерных эффектов (проявляющихся при  $d < 4$  нм) и зарядкой.

### Слоистые структуры

Для определения профиля концентрации элементов по глубине применяют травление поверхности образца ионным пучком, например, ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  [100, 101]), ионное распыление кластерами  $\text{C}_{60}$  с малой разрушающей способностью для органических материалов [102–104],

профилирование пучком ионизированных кластеров воды [105] с последующим измерением неразрушающими методами анализа поверхности, методы ионного зондирования поверхности (резерфордскую спектроскопию обратного рассеяния, вторично-ионную масс-спектрометрию, атомно-эмиссионную спектроскопию в тлеющем разряде) [106], рентгеновский микроанализ с электронным зондом в сочетании с вычислениями методом Монте-Карло [107]. РФЭС в целях определения профиля элементов по глубине применяется в вариантах РФЭС с разрешением по углу анализа [108] и анализом формы пиков и фона [109–114].

Для определения качественного состава в поверхностном слое толщиной более 5–10 нм наиболее применимым методом является ионное распыление. Данная процедура имеет свои недостатки, такие как преимущественное распыление атомов одного вида, атомное перемешивание и радиационно-стимулированная диффузия, что ограничивает конечное разрешение по глубине. В ряде случаев происходит восстановление элементов до более низких степеней окисления.

### Информационная глубина

Глубина проникновения рентгеновского излучения в образец намного превышает глубину выхода фотоэлектронов. Интенсивность пучка фотоэлектронов с глубины  $d$  экспоненциально убывает с увеличением глубины, согласно формуле (2) [85, 115]:

$$I = I_{\infty} \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right), \quad (2)$$

где  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега электронов,  $I_{\infty}$  – интенсивность фотоэмиссии бесконечно толстого слоя и  $\theta$  – угол фотоэмиссии по отношению к нормали поверхности.

Согласно этой формуле (при интегрировании по соотношению  $d/\lambda$ ) более 95% фотоэмиссии исходит с поверхностного слоя толщиной  $3\lambda \cos \theta$ . Соответствующую толщину называют глубиной анализа (рис. 7).

Для оценки вклада упругого и неупругого рассеяния электронов в материале в интенсивность фотоэлектронных линий вводят два понятия: среднюю длину неупругого (свободного) пробега (*inelastic mean free path*,  $\lambda$ ), и эффективную длину затухания (*attenuation length*) [83]. В первом термине предполагается, что фотоэлектроны могут терять энергию только за счет неупругих столкновений, а во втором учитываются и упругие

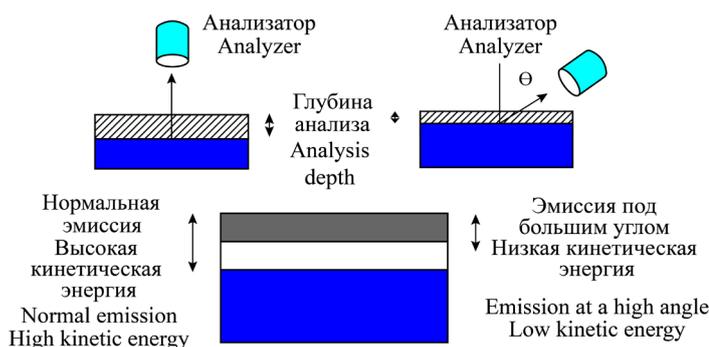


Рис. 7. Зависимость глубины анализа (информационной глубины) от угла детектирования и кинетической энергии фотоэлектронов [86].

Fig. 7. Dependence of the analysis depth (information depth) on the detection angle and kinetic energy of photoelectrons [86].

взаимодействия, поэтому этот параметр зависит от угла детектирования.

Информационная глубина – максимальная глубина в направлении нормали к поверхности, с которой может быть получена полезная информация. Она обычно задается как толщина, с которой исходит заданный процент сигнала (95% или 99%) и может быть определена из функции распределения элемента по глубине, или, в общем случае, из средней длины свободного пробега фотоэлектрона в выбранном образце [83].

### Многослойные структуры

Измерения интенсивностей сигналов и определения теоретических толщин для плоских поверхностей, покрытых несколькими плоскими слоями, описаны в [115]. В качестве примера приведены формулы для интенсивностей двух последовательно расположенных слоев и подложки [116]: для внешнего слоя (3), второго слоя (4) и подложки (5):

$$I_{S_1} = I_{\infty}(i) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{d_i}{-\lambda_{S_1}(i) \cos \theta}\right) \right], \quad (3)$$

$$I_{S_2} = I_{\infty}(j) \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{d_2}{-\lambda_{S_2}(j) \cos \theta}\right) \right] \exp\left(-\frac{d_1}{-\lambda_{S_1}(j) \cos \theta}\right), \quad (4)$$

$$I_B(k) = I_{\infty}(k) \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{S_1}(k) \cos \theta}\right) \exp\left(-\frac{d_2}{\lambda_{S_2}(k) \cos \theta}\right), \quad (5)$$

В приведенных формулах (3)–(5)  $I_B$ ,  $I_{S_1}$ ,  $I_{S_2}$  – интенсивности фотоэлектронов от подложки, верхнего и нижнего слоев, соответственно,  $d_1$  и  $d_2$  – толщины внешнего и второго слоев,  $\lambda_{S_1}$  и  $\lambda_{S_2}(i, j, k)$  – средние длины свободного пробега электронов с соответствующими линиям  $i, j, k$  энергиями,  $\theta$  – угол анализатора по отношению к нормали поверхности образца.

Однако обычно точные значения интенсивностей сигналов от объемных материалов, составляющих слой, бывают неизвестны. Тогда для случая двухслойного образца уравнения интенсивности фотоэмиссии тонкой пленки на подложке могут быть записаны как:

$$I_{S_1}(i) = I_{\infty}(i) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{S_1}(i) \cos \theta}\right) \right], \quad (6)$$

$$I_B(k) = I_{\infty}(k) \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{S_1}(k) \cos \theta}\right). \quad (7)$$

Толщину слоя  $d_1$  находят по уравнению (8):

$$d_i = \lambda_{S_1}(i) \ln \left( \frac{I_{\infty}(k) I_{S_1}(i)}{I_{\infty}(i) I_B(k)} - 1 \right). \quad (8)$$

Если точное значение интенсивности сигнала от объемного материала теоретически предсказать сложно, то отношение таких интенсивностей фотоэмиссии двух разных веществ находят последовательным измерением интенсивности сигналов от двух чистых материалов на одной и той же установке. Приведенное выше уравнение (8) также не учитывает различия в средних длинах свободного пробега, что справедливо для элементов с пленкой соединения с близкими энергиями связи (и кинетическими энергиями фотоэлектронов), например, металла с оксидной пленкой.

Одним из первых для анализа тонких многослойных пленок было предложено уравнение Хилла [117]. Его применяли для определения толщины оксидной пленки на поверхности кремния. Толщина пленки может быть вычислена по формуле (9):

$$d_1 = \lambda_{SiO_2} \cos(\theta) \ln \left( 1 + \frac{(I_{SiO_2}/R_{SiO_2})}{I_{Si}} \right). \quad (9)$$

При наличии большого числа слоев вводят соответствующие множители, что показано в предыдущих выражениях. Так, например, для

оксидной пленки на поверхности кремния, состоящей из промежуточных оксидов и диоксида, использовали выражения (10)–(13) [118]:

$$d_{\text{SiO}_2} = L_{\text{SiO}_2} \cos(\theta) \ln \left[ 1 + \frac{\left( \frac{I_{\text{SiO}_2}}{R_{\text{SiO}_2}} \right)}{\left( \frac{I_{\text{Si}_2\text{O}_3}}{R_{\text{Si}_2\text{O}_3}} + \frac{I_{\text{SiO}}}{R_{\text{SiO}}} + \frac{I_{\text{Si}_2\text{O}}}{R_{\text{Si}_2\text{O}}} + I_{\text{Si}} \right)} \right], \quad (10)$$

$$d_{\text{Si}_2\text{O}_3} = L_{\text{Si}_2\text{O}_3} \cos(\theta) \ln \left[ 1 + \left( \frac{I_{\text{Si}_2\text{O}_3}}{R_{\text{Si}_2\text{O}_3} I_{\text{Si}}} \right) \right], \quad (11)$$

$$d_{\text{SiO}} = L_{\text{SiO}} \cos(\theta) \ln \left[ 1 + \left( \frac{I_{\text{SiO}}}{R_{\text{SiO}} I_{\text{Si}}} \right) \right], \quad (12)$$

$$d_{\text{Si}_2\text{O}} = L_{\text{Si}_2\text{O}} \cos(\theta) \ln \left[ 1 + \left( \frac{I_{\text{Si}_2\text{O}}}{R_{\text{Si}_2\text{O}} I_{\text{Si}}} \right) \right], \quad (13)$$

В формулах (10)–(13) для частных толщин оксидных компонентов  $d_{\text{Si}_2\text{O}_x}$  длина затухания электронов обозначена как  $L_{\text{Si}_2\text{O}_x}$ , а  $R$  – отношение интенсивностей фотоэмиссий оксида и оксидных форм,  $R_0 = 0.9329$  – отношение для  $\text{SiO}_2$  и Si, которое может быть вычислено из атомных плотностей, длины затухания и стехиометрии (14):

$$R_{\text{Si}_2\text{O}_x} = 1 + 0.25 \times (R_0 - 1). \quad (14)$$

Подобным образом вычисляют концентрации элементов в структурах, являющихся несплошным однородным слоем на поверхности или в глубине образца, вводя в расчеты отношение площади слоя от анализируемой площади [119].

Существует также метод [80–82, 120–122], основанный на анализе формы фона<sup>2</sup>. При более глубоком залегании компонента в образце увеличивается сигнал фона в области с более высокой энергией связи, и наоборот. Для большинства металлов, сплавов и оксидов энергетическое распределение фотоэлектронов и наблюдаемый спектр после поправки на функцию пропускания спектрометра выражаются через двухпараметрическое универсальное сечение по уравнению (15):

$$F(E) = J(E) - \int_E^{\infty} \frac{B(E' - E)}{\{C + (E' - E)^2\}} J(E') dE', \quad (15)$$

где  $F(E)$  – интенсивность сигнала в точке с энергией  $E$  без учета рассеяния электронов («первичный спектр возбуждения»),  $J(E)$  – экспериментально измеренный фотоэлектронный спектр,  $E$  – энергия связи фотоэлектронов,  $E'$  – также энергия связи фотоэлектронов, но используемая не для определения сигнала в конкретной точке, а как переменная для интегрирования;  $B = 2866$  эВ и  $C = 1643$  эВ<sup>2</sup>. Для твердых тел, таких как легкие металлы (например, Al и Si), простое двухпараметрическое уравнение не описывает плазмонных потерь энергии, для чего вводят трехпараметрическое уравнение (16):

$$F(E) = J(E) - \int_E^{\infty} \frac{B(E' - E)}{\{C - (E' - E)^2\}^2 + D(E' - E)^2} J(E') dE'. \quad (16)$$

Для тонких слоистых структур двухпараметрическое уравнение (15) записывают в виде уравнения (17):

$$F(E) = J(E) - B_1 \int_E^{\infty} \frac{(E' - E)}{\{1643 + (E' - E)^2\}} J(E') dE'. \quad (17)$$

В этом уравнении параметр  $B_1$  подбирают таким образом, чтобы интенсивность линии фона точно совпадала с интенсивностью экспериментального спектра  $J(E)$  на расстоянии 30 эВ от максимума пика (таким образом, фон вычитается в интервале вплоть до 30 эВ в сторону больших энергий связи за положение пика). Тогда распределение атомов по глубине может быть оценено из параметра  $B_1$  и площади пика  $A_p$  по табл. 1. Глубину затухания  $L$  определяют из уравнения (18):

$$L = \frac{B_1}{B_0 - B_1} \lambda \cos \theta. \quad (18)$$

Здесь  $B_0 = 3000$  эВ<sup>2</sup>,  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега фотоэлектронов,  $\theta$  – угол фотоэмиссии по отношению к нормали поверхности. После определения  $L$  распределение атомов по глубине можно оценить из табл. 2.

<sup>2</sup> <http://www.quases.com/>. Дата обращения 01.04.2023. / Accessed April 01, 2023

**Таблица 1.** Правила оценки распределения по глубине из отношения  $A_p/B_1$ , где  $B_1$  – корректируемый параметр для линии фона в точке, отстоящей от максимума на 30 эВ, и  $A_p$  – площадь фотоэлектронного пика  
**Table 1.** Rules for estimating the depth distribution from the  $A_p/B_1$  ratio, where  $B_1$  is the adjusted parameter for the background line at a point 30 eV away from the maximum, and  $A_p$  is the area of the photoelectron peak

$A_p/B_1$	Распределение по глубине Depth distribution
$\approx 25$ эВ $\approx 25$ eV	Равномерное Uniform
$> 30$ эВ $> 30$ eV	Преимущественно на поверхности Mostly on the surface
$< 20$ эВ $< 20$ eV	Преимущественно в глубине образца Predominantly deep in the sample

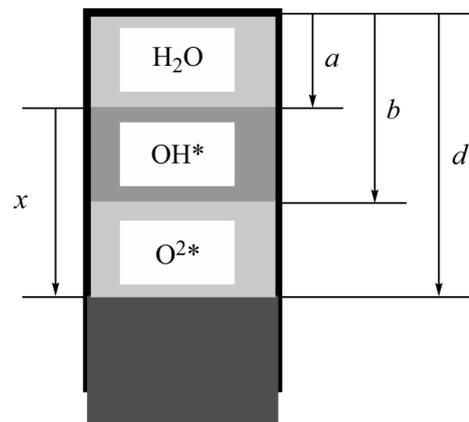
**Таблица 2.** Правила оценки распределения по глубине исходя из глубины затухания  $L$   
**Table 2.** Depth distribution estimation rules based on the attenuation depth  $L$

$L$	Распределение по глубине Depth distribution
$-6\lambda_i < L < 6\lambda_i$	Равномерное Uniform
$-3\lambda_i < L < 0$	Преимущественно на поверхности Mostly on the surface
$0 < L < 3\lambda_i$	Преимущественно в глубине образца Predominantly deep in the sample

В качестве примера использования формул (3)–(5) или (6)–(8) можно привести определение толщины тонких оксидных пленок на переходных металлах [123–125]. Таким же образом определяли толщину оксид-гидроксидной пленки на поверхности сплава ниобия и циркония (состоящей из водного, гидроксидного, оксидного и металлического слоев) при окислении в атмосферных условиях с повышенной влажностью [126]. В случае, если пленка состоит из нескольких оксидных и гидроксидных форм или содержит воду, применение и согласование формул для вычисления толщины сверхтонких пленок проводят по всем элементам, входящим в состав пленок. В указанной работе исследовали тонкую структуру спектров линий Zr 3d, Nb 3d, O 1s (рис. 8–10).

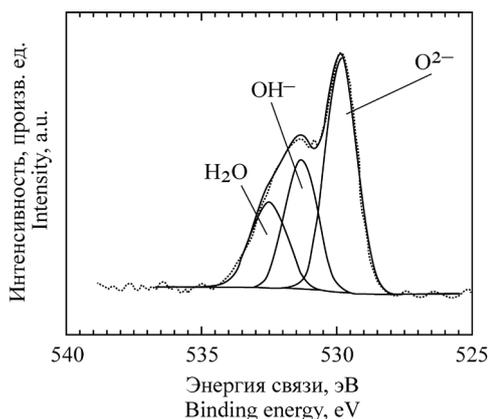
**Классификация образцов  
в методе РФЭС УР**

Проведение профилирования образцов по толщине возможно не только с изменением энергии рентгеновского излучения, но и с изменением угла детектирования фотоэлектронов. РФЭС УР, основанная на зависимости интенсивности пика от угла детектирования, используется уже более 35 лет как неразрушающий метод анализа строения поверхности. В работе [127]

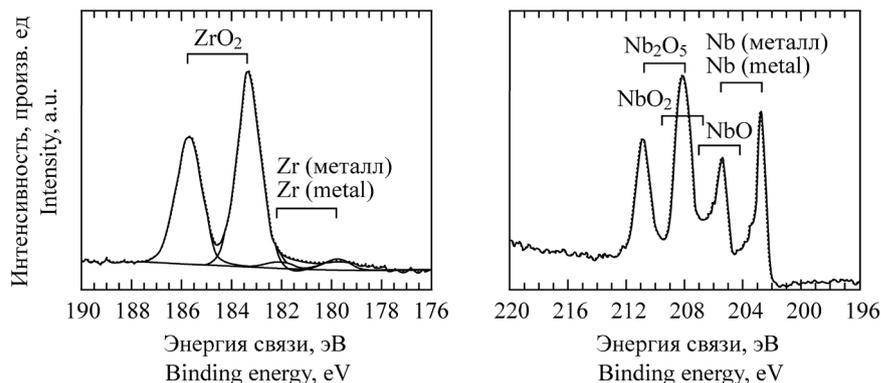


**Рис. 8.** Слоистая структура тонкой смешанной оксидной-гидроксидной пленки на поверхности циркония и ниобия. Буквами обозначены:  $a$  – толщина водной пленки,  $b$  – суммарная толщина гидроксидной и водной пленок,  $d$  – суммарная толщина покрывающего слоя из водной, гидроксидной и оксидной пленок,  $x$  – толщина пленки, соответствующей окисленному металлу [126].

**Fig. 8.** Layered structure of a thin mixed oxide-hydroxide film on the surface of zirconium and niobium. The letters denote:  $a$  is the thickness of the water film,  $b$  is the total thickness of the hydroxide and water films,  $d$  is the total thickness of the coating layer of water, hydroxide, and oxide films,  $x$  is the thickness of the film corresponding to the oxidized metal [126].



**Рис. 9.** Тонкая структура спектра линии кислорода O 1s с обозначенными пиками, соответствующими кислороду, входящему в состав воды, гидроксида и оксида металла [126].  
**Fig. 9.** Fine structure of the spectrum of the O 1s oxygen line with indicated peaks corresponding to oxygen in the composition of water, metal hydroxide, and oxide [126].



**Рис. 10.** Тонкая структура спектров линий циркония и ниобия с обозначенными пиками, соответствующими металлу и различным оксидным формам [126].  
**Fig. 10.** Fine structure of the spectra of zirconium and niobium lines with indicated peaks corresponding to the metal and various oxide forms [126].

приведены точность, ограничения и проблемы метода с теоретической точки зрения, а в [118] – с практической точки зрения, но только для системы, состоящей из тонкой пленки SiO<sub>2</sub> на Si.

РФЭС УР основывается на количественном выражении (19), связывающем измеренную интенсивность фотоэлектронов  $I_A(\theta)$  от профиля концентрации  $c(z)$ :

$$I_A(\theta) = I_0 \int_0^{\infty} CF(z, \theta) f(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) dz \cong \cong I_0 \int_0^{\infty} f(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) dz. \quad (19)$$

В данном выражении  $\theta$  – угол детектирования по отношению к нормали,  $z$  – глубина слоя, от которого происходит фотоэмиссия,  $CF(z, \theta)$  – фактор, отвечающий за эффекты упругого рассеяния,  $f(z)$  – профиль концентрации выбранного элемента. При таком обозначении интенсивность сигнала от стандартного образца известного состава будет равна  $I_0 \lambda \cos \theta$  при  $f(z) = 1$ .

По уравнению (19) при достаточном количестве измерений возможно путем обратного преобразования получить  $f(z)$ , однако эта процедура крайне чувствительна к ошибкам определения площади (интенсивности) пиков [127]. Серьезным ограничением метода является необходимость очень плоских поверхностей образцов (для устранения затенения), что означает отсутствие либо

особый учет наноструктур на поверхности [60, 127, 128] и проведение измерений в направлениях, не совпадающих с направлениями высокой симметрии (осями).

В зависимости от сложности анализа образцы в РФЭС УР подразделяют на следующие группы.

1. «Простые» образцы. Обычно состоят из элемента, покрытого пленкой оксида. Для определения толщин применяют уравнение Хилла [117], являющееся наиболее точным и простым подходом для количественной оценки толщины слоев в РФЭС УР. Если же между энергиями электронов из покрывающего слоя и подложки существует значительная разница, применяют метод Thickogram для определения толщин [129].

2. «Достаточно простые» образцы. Многослойные образцы, для которых используют пошаговый способ оценки толщины [70–72]. Позднее был предложен метод расслоения, оценивающий среднюю толщину и количество вещества в каждом слое. На таких построениях нельзя было определить шкалу глубины. Поэтому в настоящее время больше сосредотачиваются на размытых профилях, а не на имеющих четкие границы, как это было принято в методе расслоения. На шкале глубины строят относительные количества той или иной формы вещества или элемента [70, 72].

3. «Сложные» образцы. Образцы, для которых предварительный профиль концентрации неизвестен. Для их анализа используют методы и программное обеспечение, описанные в работах [130, 131].

### Анализ профиля концентрации

Неопределенность вычисления профиля концентрации элементов в РФЭС УР выражают разрешением по глубине  $\Delta z$ . По определению, это толщина слоя образца, в котором происходит изменение вычисленной концентрации компонента с 16% до 84% (с учетом того, что реальный образец имеет резкую границу). Такой выбор позволяет определять  $\Delta z$  как удвоенное стандартное отклонение  $2\sigma$ ; при выборе 10% и 90% концентрации  $\Delta z = 2.36\sigma$ . Если функция профиля по глубине имеет не гауссовский, а экспоненциальный вид, как в случае затухания электронов по глубине,  $\Delta z (16-84\%) = 1.67\sigma$ .

При анализе профиля концентрации методом РФЭС УР поступают следующим образом. Во-первых, корректируют сигнал детектора на функцию пропускания анализатора, поскольку эффективность детектирования зависит от кинетических энергий электронов. Далее, каскад вторичных электронов с высокоэнергетической стороны пика подгоняют под прямую линию и такой фон вычитают. После этого генерируют модельный спектр, учитывая распределение компонентов по глубине. Наконец, корректируют модельный спектр под эксперимент, что может быть выполнено на программном обеспечении QUASES-Generate [130, 131]. Данное программное обеспечение позволяет строить спектры самых разных профилей концентрации, включая погруженные и непогруженные слои (Франк – Ван дер Мерве), островки (Фольмер – Вебер), островки на поверхности слоя (Странски – Крастанов) и экспоненциальный профиль. В работе [132] приводят пример программы, разработанной для интерпретации данных, получаемых при измерениях в РФЭС УР.

Для перехода от теоретических профилей концентрации и параметров фаз к интенсивностям сигналов определенных линий (моделирование спектра) используют прямые формулы и преобразования, а для получения профилей концентраций требуются обратные преобразования. Обратные преобразования Лапласа чувствительны к колебаниям отношений входящих интенсивностей и шуму спектра. Подробные вычисления профиля концентрации, формулы и погрешности при вычислениях приведены в [133].

Для вычисления профилей сверхтонких пленок с резкими границами успешно применяют метод наименьшей энтропии. Неопределенность, свойственную РФЭС УР, понижают следующим образом: каждый компонент задают как сплошной слой (квадратный профиль), определенный тремя параметрами (глубиной, толщиной и плотностью),

что подходит под ограничения параметров, которые можно извлечь до трех на каждый элемент [134,135].

Анализ проводят отдельно для каждого компонента. Определение состава пленки происходит эмпирически, только после согласования отдельных компонентов по глубинам. Состав вычисляют из отношения концентраций, без привязки к стехиометрическим коэффициентам, что позволяет оценивать изменения, происходящие при пробоподготовке. Метод позволяет учесть рассогласования, причем с меньшим расхождением, чем при использовании обратных преобразований [136]. Указанные выше формулы и вычисления применимы ограниченно, поскольку реальные образцы могут иметь не просто шероховатую поверхность, но и неоднородное покрытие или плоскостные (двумерные) неоднородности состава.

### Выводы по обработке данных методом РФЭС УР

По итогам конференции по РФЭС УР [136] сделали следующие основные заключения.

Во-первых, для однородных пленок относительная погрешность определения толщины зависит от калибровки прибора, а для неоднородных пленок возможны отклонения, зависящие от специфики распределения компонентов. Разные диапазоны толщин требуют собственной калибровки за счет изменения эффективной средней длины свободного пробега электронов.

Во-вторых, для тонких пленок неизвестного состава затруднителен переход от качественного безразмерного профиля к количественному распределению по глубине, а для определенных и ограниченных систем применение РФЭС УР и моделирование интенсивностей приводят к распределениям по глубине, близким к реальным, без точного совпадения.

Получаемая методом РФЭС УР информация ограничена тремя параметрами на вещество. Погрешности определения складываются из ограниченного разрешения по глубине и неизвестного или непостоянного состава образца, а разрешение по глубине  $\Delta z/z$  превышает 0.8 [136].

Малые структуры с размером порядка длин затухания излучения характеристических электронов (или средней длины свободного пробега) могут быть хорошо описаны как гладкие гомогенные слои, что, в основном, зависит не от строения, а от размера элементов.

Включение в расчеты упругого рассеяния электронов как для моделирования, так и для обсчета экспериментальных данных, может

увеличить количество структурной информации за счет использования углов фотоэмиссии, превышающих  $65^\circ$ .

Дальнейшее развитие точного количественного определения в РФЭС УР требует развития теории углового и энергетического распределения фотоэлектронов и их выхода из твердого тела, включая упругое рассеяние, достаточно хорошо описанное теоретически, неупругое рассеяние, возникающее в объеме твердого тела (объемные возбуждения), и поверхностные возбуждения, происходящие при пересечении поверхности «твердое тело – вакуум» [136].

### Профилирование ионным травлением

Возможности неразрушающего послойного анализа по глубине в методе РФЭС ограничены использованием углового разрешения и варьированием энергий возбуждающего излучения. Профиль концентрации компонентов по глубине образца можно определять методом РФЭС в разрушающем варианте с ионным травлением. На поверхности протекает ряд процессов, изменяющих качественный и количественный состав образца: атомное перемешивание в каскадах столкновений ионов, приводящее к имплантации атомов отдачи, искажениям кристаллической решетки при столкновениях и образованию дефектов (вакансий, замещений, агломератов). Облучение ионами инертных газов приводит к незначительным изменениям, поскольку вызывает искажения образца только за счет выбивания, смещения атомов и избирательного распыления.

Облучение ионами реакционноспособных газов, например, кислорода, приводит к значительному изменению химического состава и плотности образца за счет образования новых соединений. При облучении поверхности ионами высоких энергий происходит термически активированная диффузия и сегрегация [70–72].

Для оптимизации процесса ионного травления давление в камере анализа и камере подготовки поддерживают как можно более низким ( $10^{-8}$  Па и ниже) для предотвращения возможного загрязнения распыленными атомами после травления. Область анализа должна быть меньше области распыления и находиться в ее центре. Для повышенного разрешения по глубине и устранения влияния фотоэмиссии на образец следует измерять линии с низкой кинетической энергией фотоэлектронов (высокой энергией связи). Энергия ионов не должна превышать 1 кэВ при высокой массе ионов (тяжелые инертные газы либо кластерные источники), и ионный источник должен давать растровый (точечный) пучок [71, 72].

Для гладких образцов можно применять травление с большим отклонением от нормали ( $>60^\circ$ ); для шероховатых образцов – с близким к нормальному. Ионный пучок должен содержать минимальное количество примесей и нейтральных атомов и должен попадать в одну область с нескольких позиций. Это возможно при использовании нескольких источников либо при вращении образца. В целом, образец для травления должен иметь гладкую поверхность, аморфное, некристаллическое строение, состоять из одной фазы и из элементов с близкими выходами распыления, обладать хорошей тепловой и электрической проводимостью, обладать низкой встречной диффузией и гиббсовской сегрегацией [137]. Удаленные с поверхности атомы далее можно анализировать методом вторично-ионной масс-спектрометрии.

### Особенности спектров РФЭС сложных объектов

Размер, форма и расположение наночастиц влияют на экспериментальные данные, получаемые из РФЭС, вызывая изменение энергий связи пиков и значений Оже-параметра, абсолютных и относительных интенсивностей пиков различных элементов, возбужденных рентгеновским излучением с разными энергиями или под разным углом к образцу [50, 59].

В частности, для наночастиц благородных металлов VIII группы на подложках из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  был показан положительный сдвиг энергий связи по сравнению с объемными образцами металлов [138].

Образование фотодырки в результате фотоэмиссии влияет на все окружающие электроны и приводит к изменению энергии связи и кинетической энергии электрона [139, 140]. Вклад начального состояния отражает изменения плотности заряда на атоме, возникающего из-за химического и геометрического окружения. Вклад конечного состояния возникает из-за различий в экранировании остовных дырок, возникающих при фотоэмиссии. Фотоэмиссия может привести к нескольким видам конечных состояний. Эффективность экранирования остовных дырок зависит от определенного элемента (внутриатомного экранирования), от окружения (координационного числа атома) и взаимодействия с подложкой (межатомного экранирования).

В случае наноразмерных частиц сильное электронное взаимодействие с подложкой может внести значительный вклад в межатомное экранирование [141]. В сдвиг энергии связи для наночастиц на подложке также могут вносить вклад, в меньшей степени, и эффекты начального состояния. Это перенос заряда между частицами

и подложкой и гибридизация в них электронных состояний.

Согласно теореме Купманса, для молекулы с заполненной оболочкой энергия связи электрона в состоянии (на орбитали)  $i$  равна орбитальной энергии этого состояния с обратным знаком. Данная теорема позволяет идентифицировать вычисленные энергии орбиталей с потенциалами ионизации, но она не учитывает электронной релаксации.

Внутримолекулярная релаксация заключается в перестройке оставшихся окружающих электронов относительно фотодырки, приводит к понижению энергии и происходит, когда молекулы вещества хемисорбированы на поверхности, и их энергетические уровни смещены по сравнению со свободным газом или жидкостью. Это приводит к изменению связывания электрона с ядром (эффект начального состояния) и релаксации или поляризационному экранированию (эффект конечного состояния).

В работе [142] указывают следующие механизмы изменения химических сдвигов за счет эффектов начального состояния:

1) межатомный перенос заряда при взаимодействии металла с оксидом (нанесенного слоя или кластеров с подложкой), который наблюдали при окислении переходных металлов на оксидах, с возникновением химических сдвигов более 1.5 эВ;

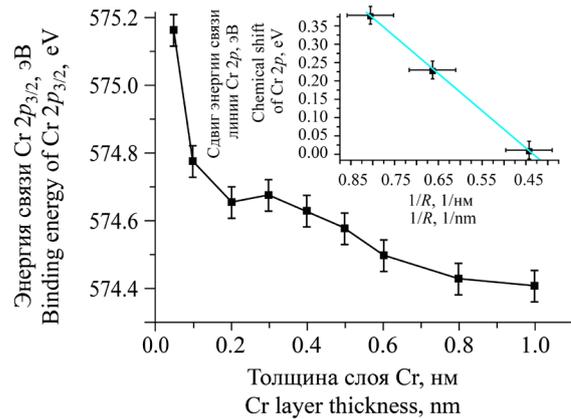
2) возникновение электрического поля от эффективных зарядов подложки или металлического слоя (зарядка на непроводящих подложках) и влияние электрического поля заряда поверхности раздела фаз;

3) химические сдвиги остовных уровней атомов поверхности, которые включают вклад от атомов с пониженным координационным числом и вызваны регибридизацией валентных уровней – внутриатомным переносом заряда. Обычно это небольшие отрицательные сдвиги до  $-0.3$  эВ.

Эффекты конечного состояния, как указано выше, влияют на экранирование остовных дырок после фотоэмиссии и зависят от окружения атома. В случае преобладания эффектов конечного состояния сдвиг энергии связи обратно пропорционален размеру кластера. На рис. 11 приведена зависимость энергии связи от размера кластера [142].

Вклады начального и конечного состояния можно различить при помощи использования Оже-параметра. Понятие Оже-параметра основано на следующих предположениях:

1) для одного и того же элемента в одном и том же соединении и образце существует фиксированная разница между энергиями двух линий (Оже- и фотоэлектронной);



**Рис. 11.** Зависимость энергии связи остовного уровня Cr 2p<sub>3/2</sub> от толщины слоя Cr на подложке SrTiO<sub>3</sub> (100). Вставка показывает зависимость химического сдвига от обратного радиуса кластеров Cr на той же подложке [142].

**Fig. 11.** Binding energy of the Cr 2p<sub>3/2</sub> core level as a function of the thickness of the Cr layer on the SrTiO<sub>3</sub> (100) substrate. The inset shows the dependence of the chemical shift on the reciprocal radius of Cr clusters on the same substrate [142].

2) поправки на зарядовый сдвиг линий при измерении индивидуальных линий не существенны, поскольку они не используются при оценке Оже-параметра;

3) поправки работы выхода также не влияют на значение Оже-параметра, и уровень энергии вакуума может быть соотнесен с уровнем Ферми.

Измерение Оже-параметра может быть одним из немногих возможных способов идентификации элемента и его формы нахождения в образце в случае наличия статического заряда на полупроводниковых материалах и диэлектриках, поскольку в них затруднительно определение уровня энергии вакуума. Оже-параметр  $\alpha$  (20) вводят как разность кинетических энергий двух основных Оже- и фотоэлектронных пиков, измеренных на одном и том же спектре. Совпадение одного из задействованных уровней Оже-перехода с уровнем фотоэлектронной эмиссии не является обязательным:

$$\alpha = E_{\text{кин}}(C'C''C''') - E_{\text{кин}}(C). \quad (20)$$

В формуле (20)  $\alpha$  – Оже-параметр,  $C'$ ,  $C''$ ,  $C'''$  – уровни, между которыми происходит Оже-переход,  $C$  – уровень, с которого происходит фотоэмиссия,  $E_{\text{кин}}$  – кинетическая энергия фотоэлектрона.

Поскольку в случае выбора разных уровней значение Оже-параметра могло быть отрицательным, ввели термин «модифицированный Оже-параметр»  $\alpha'$  (21), соответствующий сумме Оже-параметра  $\alpha$  и энергии фотона  $h\nu$ , или энергии связи  $E_{\text{св}}$  и кинетической энергии  $E_{\text{кин}}$  Оже-электрона:

$$\alpha' = \alpha + hv = E_{\text{кин}}(C' C'' C''') + E_{\text{св}}(C). \quad (21)$$

Подробное описание теории с примерами изменения Оже-параметра от химического состояния вещества приведено в обзоре [139]. В работе [140] приведены примеры исследования образцов различного состава: сплавов, модифицированных поверхностей кремния, оксидов, смешанных оксидов, тонких пленок, стекла, кластеров металлов, оксидных систем на подложках, поверхностей раздела металла и органического вещества, свободных молекул и жидких растворов.

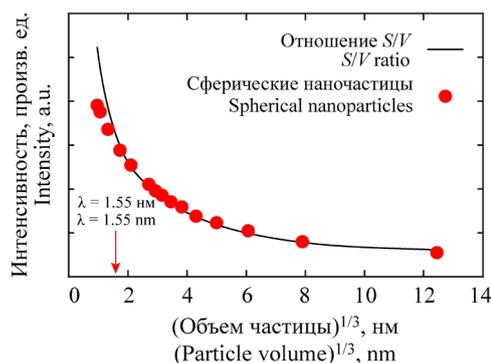
### Вычисление интенсивностей сигналов от сферических частиц

Впервые значимость строения поверхности была осознана при исследовании гетерогенных катализаторов, которые можно охарактеризовать как порошок, состоящий из наночастиц «ядро–оболочка». Один из обзоров, рассматривающих количественный анализ шероховатых поверхностей [143], приводит историческое развитие количественного анализа и включает формулы для исправления объемных факторов чувствительности, формулы для различных слоев на поверхности, включая непрерывные, углеродное загрязнение и сферические частицы, а также формулы, описывающие искажение формы пика при наличии покрывающих слоев.

Для наночастиц «ядро–оболочка» разработано несколько моделей, применимых к порошкообразным образцам. В большинстве из этих моделей принимают следующие допущения [144]:

- 1) для порошков приводят приближение простой сферы или даже полусферы, вводя упрощение, что интенсивность сигнала от случайно расположенных частиц в порошке эквивалентна интенсивности сигнала от единственной частицы;
- 2) упругим рассеянием фотоэлектронов в твердом теле пренебрегают;
- 3) относительные средние длины свободного пробега для данной фотоэлектронной линии одинаковы в ядре и оболочке.

Приближение простой сферы подразумевает, что угловое распределение фотоэлектронов в порошках является изотропным. Другие два допущения были приняты в работе [144] и согласовывались с экспериментами для функционализированных наночастиц золота. Расхождения зависимости интенсивности фотоэмиссии ядра частицы как функции радиуса наблюдали только при размерах частиц менее средней длины свободного пробега, когда метод РФЭС становится уже не поверхностно-чувствительным, а объемно-чувствительным (рис. 12).



**Рис. 12.** Зависимость интенсивности линии Au  $4f_{7/2}$  как функции радиуса частицы. (Сплошная линия показывает отношение объема к поверхности  $S/V = 3/R$  для сферы. Вертикальная стрелка указывает на значение средней длины свободного пробега фотоэлектронов данной линии.)

**Fig. 12.** Dependence of the Au  $4f_{7/2}$  line intensity as a function of the particle radius.

(The solid line shows the volume-to-surface ratio  $S/V = 3/R$  for a sphere. The vertical arrow indicates the mean free path of the photoelectrons in this line.)

Таким образом, авторы работы утверждают, что модель одиночной сферы для порошкового образца справедлива без особых уточнений из-за случайного распределения частиц по подложке и отсутствия периодичности слоев [144].

Попытки количественной оценки интенсивности фотоэмиссии сферических частиц и плоских оболочек на них предпринимали в ряде работ, например, в одном из ранних детальных исследований [145].

Применение теории, описанной выше для нахождения толщины тонких пленок, к сферическим слоям, покрывающим частицы, приводит к завышению толщины оболочки [116, 146]. Подход, позволяющий решить эту проблему, вводит эффективную толщину слоя,  $d_{\text{эф}}$ , которая обозначает толщину пленки, определяемую электронным анализатором. Для плоских тонких слоев эта толщина постоянна во всех областях образца, для сферических частиц она изменяется.

Для сферических кластеров без покрытия интенсивность фотоэмиссии может быть вычислена по формуле (22) [115]:

$$S = \pi \lambda^3 \left\{ x^2 + \frac{[(2x + 1) \exp(-2x) - 1]}{2} \right\}, \quad (22)$$

где  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега,  $x = r/\lambda$ , а  $r$  – радиус кластера.

Далее, интенсивность сигнала от оболочки может быть вычислена как разность интенсивностей сигналов от сферической частицы с тем же диаметром и ядра из материала оболочки. Формула (23) включает затухание сигнала ядра на равномерном слое оболочки, но реально толщина различается. Таким образом, вычислить интенсивность приблизительно можно как:

$$S(\text{core}) = \exp\left(-\frac{d}{\lambda_s}\right) \pi \lambda_c \times \left\{ x^2 + \frac{[(2x+1)\exp(-2x)-1]}{2} \right\}. \quad (23)$$

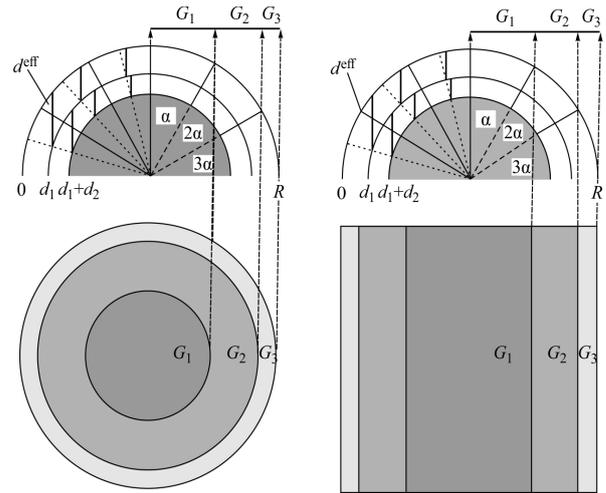
В уравнении (23) вводят среднюю толщину оболочки и средние длины свободного пробега соответствующих фотоэлектронов в ядре ( $\lambda_c$ ) и оболочке ( $\lambda_s$ ) соответственно.

Расширенная формула (23) в виде (24) включает дополнительные множители [147]:

$$S(\text{core}) = \left\{ \frac{[k(x)d + \lambda]}{d + \lambda} \right\} \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \pi \lambda^3 \times \left\{ x^2 + \frac{[(2x+1)\exp(-2x)-1]}{2} \right\}. \quad (24)$$

Числовое определение интенсивности фотоэмиссии слоев приведено в работе [116] для сферических и цилиндрических частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , покрытых слоем углеродородного загрязнения. Полусферы частиц делили на 9 сегментов по  $10^\circ$ , в каждом из которых  $d_{\text{eff}}$  определяли по среднему углу; интенсивности фотоэмиссии сегментов умножали на геометрические поправочные коэффициенты, пропорциональные проекции площади сегмента, и суммировали (рис. 13).

По результатам работы [115] получены коэффициенты для сферических и цилиндрических объектов из геометрических соображений. Формулы и вычисления проверяли на двух сериях экспериментов с окисленными частицами  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и алюминиевой фольгой. Возможность подобных вычислений была подтверждена на программном обеспечении XPS MultiQuant, в библиотеку которого включены все необходимые параметры. Показано, что использование модели плоского слоистого строения приводит к завышенной оценке толщин слоев.



**Рис. 13.** Осевые сечения и вид сверху на сферу и цилиндр с двумя слоями покрытий, выполненные для суммирования сигнала от материала ядра и двух покрывающих слоев. Сечения по секциям идентичны, но формы и отношения проецируемых площадей различаются [115].

**Fig. 13.** Axial sections and top view of a sphere and a cylinder with two layers of coatings, made to sum the signal from the material of the core and two coating layers. Sectional sections are identical, but the shapes and ratios of the projected areas differ [115].

Для полусферических частиц на подложке интенсивность фотоэмиссии также вычисляли по формуле (25), приведенной в работе [148]:

$$\frac{I_{\text{ads, нормаль}}}{I_{\text{ads, нормаль}, \infty}} = \pi n R^2 - 2\pi n \lambda_{\text{ads}}^2 \times \left[ 1 - \left( 1 + \frac{R}{\lambda_{\text{ads}}} \right) \exp\left(-\frac{R}{\lambda_{\text{ads}}}\right) \right]. \quad (25)$$

Здесь  $n$  – плотность частиц,  $R$  – радиус,  $\lambda_{\text{ads}}$  – средняя длина свободного пробега фотоэлектронов в поверхностном слое.

Интенсивность сигнала от подложки, соответственно, вычисляли по формуле (26):

$$\frac{I_{\text{sub, нормаль}}}{I_{\text{sub, нормаль}, \infty}} = 1 - \pi n R^2 - 2\pi n \lambda_{\text{sub}}^2 \times \left[ 1 - \left( 1 + \frac{R}{\lambda_{\text{sub}}} \right) \exp\left(-\frac{R}{\lambda_{\text{sub}}}\right) \right]. \quad (26)$$

Оба этих уравнения (25, 26) справедливы лишь для нормального детектирования, а для

отношения интенсивностей фотоэмиссии тех же слоев, измеренных под углом  $\theta$ , эта же формула выглядят следующим образом (27):

$$\frac{I_{\text{sub},\theta}}{I_{\text{sub},\theta,0}} = 1 - f(\theta, R/\lambda) \left( 1 - \frac{I_{\text{sub,нормаль}}}{I_{\text{sub,нормаль},0}} \right). \quad (27)$$

Коэффициент  $f$  находят из графика по нужному углу к нормали и отношению  $R/\lambda$ . Этот же поправочный фактор может быть вычислен по формуле (28):

$$f(\theta, R/\lambda) = A \exp\left(-\left(\frac{R}{\lambda}\right)/R'\right) + B, \quad (28)$$

где  $A$  и  $R'$  – поправочные параметры,  $B$  – асимптотическое значение [149].

Другой теоретический подход для вычисления интенсивностей фотоэмиссии сферических частиц строения «ядро–оболочка» был предложен в работах [150, 151]). В этой модели предполагается, что частицы имеют сферическую симметрию и ядро находится в центре, радиус ядра равен  $r$ , и толщина оболочки равна  $d$ . Тогда интенсивность сигнала от ядра частицы  $I(\lambda_{\text{AL}}, d, r)$  будет равна (29):

$$I(\lambda_{\text{AL}}, d, r) = nS(\lambda_{\text{AL}}, r) \times \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{AL}}}\right) h\left(\frac{d}{\lambda_{\text{AL}}}, \frac{r}{\lambda_{\text{AL}}}\right) F_1\left(\frac{r}{\lambda_{\text{AL}}}\right), \quad (29)$$

а объяснение входящих в (29) функций может быть представлено уравнениями (30)–(33):

$$S(\lambda_{\text{AL}}, r) = \frac{I_0 \lambda_{\text{AL}} \pi r^2}{n}, \quad (30)$$

$$h(\delta, \rho) = \frac{k(\rho)\delta + 1}{\delta + 1}, \quad (31)$$

$$k(\rho) = \frac{\beta_1 \rho^2 + \beta_2 \rho + 1}{\beta_1 \rho^2 + \beta_3 \rho + 1}, \quad (32)$$

$$F_1(\rho) = 1 + \frac{(2\rho + 1) \exp(-2\rho) - 1}{2\rho^2}. \quad (33)$$

В данной модели  $\lambda_{\text{AL}}$  – эффективная длина затухания. Если угол от нормали не превышает  $60^\circ$ , и эффекты упругого рассеяния малы, можно использовать среднюю длину свободного пробега  $\lambda$ . Атомные факторы чувствительности задаются уравнением для  $S(\lambda_{\text{AL}}, r)$ , где  $n$  – атомная плотность,  $I_0$  – интенсивность сигнала от объемного материала с чистой поверхностью, пропорциональная атомному фактору чувствительности при данной энергии фотонов. Далее,  $h(\delta, \rho)$  и  $k(\rho)$  – эмпирически полученные функции с тремя заданными постоянными:  $\beta_1 = 0.00288984$ ,  $\beta_2 = 0.05135594$ ,  $\beta_3 = 0.45982462$ .

Если теоретическая интенсивность фотоэмиссии ядра может быть выражена как  $I_C(\lambda_{\text{ALC}}, d, r)$ , где  $\lambda_{\text{ALC}}$  – средняя длина затухания фотоэлектронов, соответствующих элементам ядра, то теоретическая интенсивность фотоэмиссии оболочки (34) может быть описана как:

$$I_S = I(\lambda_{\text{ALS}}, d = 0, r + d) - I(\lambda_{\text{ALS}}, d, r), \quad (34)$$

где  $\lambda_{\text{ALS}}$  – средняя длина затухания фотоэлектронов из оболочки. Первое слагаемое соответствует интенсивности сигнала от сферической частицы радиуса  $(r+d)$ , состоящей из материала оболочки, второе – интенсивности сигнала от частицы радиуса  $r$ , такого же состава. Теоретическое отношение интенсивностей фотоэлектронных линий (35) оболочки и ядра будет равно, соответственно [152, 153]:

$$\frac{I_S}{I_C} = \frac{I(\lambda_{\text{ALS}}, d = 0, r + d)}{I(\lambda_{\text{ALS}}, d, r)}. \quad (35)$$

Указанные выше формулы применяли для расчета толщины оболочки в биметаллических наночастицах с ядром, состоящим из золота, платины и родия, и оболочки из оксида железа [89]. Такой метод применяли для определения роста оксидных оболочек на сферических частицах кремния (с начальным радиусом 5 нм) в нормальных условиях [154, 155].

Относительные концентрации оксидных форм кремния в оксидной оболочке могут быть найдены по формуле (36) [150]:

$$C_{\text{SiO}_2} = \frac{I_S}{I_S + \mu I_C}, \quad (36)$$

где  $\mu$  – отношение атомных плотностей в кремнии ( $4.96 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) и диоксиде кремния ( $2.27 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ).

### Программное обеспечение

Для моделирования Оже-электронных и рентгеновских фотоэлектронных спектров и повышения точности определений в рутинном анализе образцов сложного состава разработали программное обеспечение SESSA [156]. Программа содержит необходимые физические параметры и выдает оценку интенсивностей пиков и электронных спектров, энергетические и угловые распределения фотоэлектронов с учетом упругого и неупругого рассеяния для многослойных тонких пленок. Теоретически процессы формирования интенсивностей сигнала на сложных образцах описаны в ряде работ, например, [157]. Примеры использования приводятся в [158].

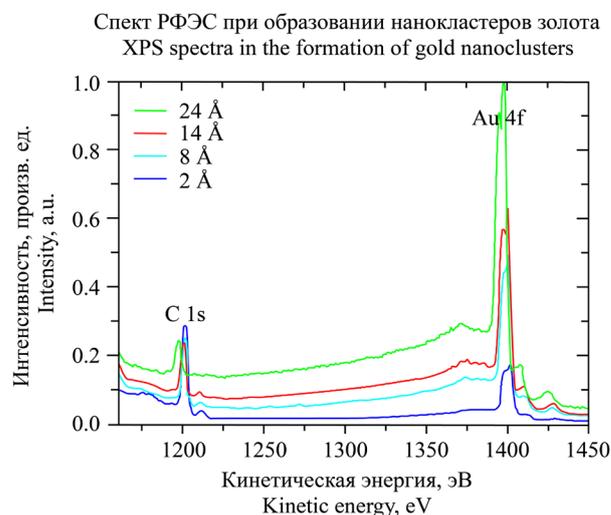
В программном обеспечении SESSA расчет потерь энергий электронов происходит в приближении бесконечной среды, а уменьшение интенсивности пиков в РФЭС возникает из-за потерь за счет поверхностного возбуждения и внутренних возбуждений (из-за возникновения статичной дырки в процессе фотоэмиссии) [159]. Одноступенчатая модель, учитывающая оба указанных явления и основанная на полуклассической модели диэлектрического отклика, введена в программное обеспечение QUEELS-XPS, проводящее количественный анализ по интенсивности фона, образованного электронами с потерей энергии.

Алгоритм Тугарда, заложенный в основу программы QUASES, основан на предположении, что упругим рассеянием электронов можно пренебречь для оценки распределения по глубине из формы фона с низкоэнергетической стороны пиков [84]. Проверка этого предположения с использованием программного обеспечения SESSA на двух видах образцов различной конфигурации Cu/Au и схожего строения Si/SiO<sub>2</sub> приведена в работе [86] (рис. 14).

В работе [160] программное обеспечение QUASES-Tougaard применяли для анализа нанокластеров золота на поверхности полистирола. Нанокластеры золота сферической формы наносили на полистироловые подложки и исследовали обзорные спектры. Образец представляли в виде сфер диаметром  $2R$  с покрытием поверхности  $f_1$ . Для количественных расчетов сферы условно разделяли на 9 коаксиальных цилиндров равной площади и различной высоты (рис. 15).

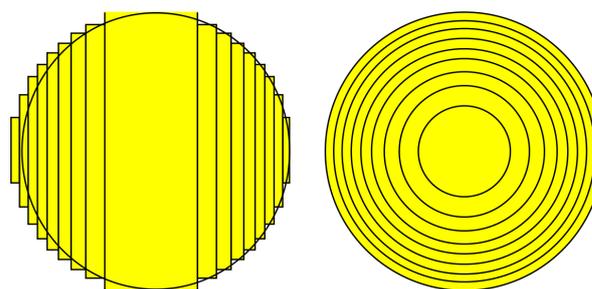
В работе [86] проводили генерацию программной спектров для образцов, содержащих золото и медь в виде различных соединений и сплавов, а также для кремния и диоксида кремния, с разным распределением по глубине и площади образца. В работе [161] проводили покрытие

поверхности при напылении оксида ванадия и оксида церия на подложки оксида алюминия, оксида церия и сульфида кадмия на подложки из оксида титана. Полученные экспериментальные спектры хорошо соотносились с генерированными в программе.



**Рис. 14.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры, полученные от образцов с различной эффективной толщиной слоя золота (от 0.2 до 2.4 нм). При увеличении толщины слоя золота происходят сдвиги фотоэлектронных пиков C 1s и Au 4f, возрастает интенсивность пиков и фона неупруго рассеянных электронов [160].

**Fig. 14.** X-ray photoelectron spectra obtained from samples with different effective thicknesses of the gold layer (from 0.2 to 2.4 nm). As the thickness of the gold layer increases, the photoelectron peaks C 1s and Au 4f shift, and the intensity of the peaks and the background of inelastically scattered electrons increases [160].



**Рис. 15.** Разделение сфер радиуса  $2R$  на 9 коаксиальных цилиндрических оболочек равной площади и различной высоты в вертикальной и боковой проекциях выполнено для подсчета суммарной интенсивности сигнала [160].

**Fig. 15.** Separation of spheres of radius  $2R$  into 9 coaxial cylindrical shells with equal area and different heights in vertical and lateral projections was performed to calculate the total signal intensity [160].

### Дальнейшие пути преодоления проблем анализа наночастиц

Основными параметрами, изучаемыми при характеристике наночастиц, являются размер и форма, качественный и количественный состав, функция распределения по размерам наночастиц, степень агрегации, поверхностный заряд и площадь поверхности, химический состав поверхности частиц типа «ядро–оболочка» [3, 51, 162, 163]. Средний размер, распределение по размерам и органические лиганды, присутствующие на поверхности частиц, могут влиять на свойства и возможные применения наночастиц. Кроме того, структура наночастиц и их химический состав необходимо исследовать как на первом этапе после синтеза наночастиц, так и в течение достаточно продолжительного времени после синтеза вследствие влияния эффекта старения наночастиц [3, 51].

Результаты методов измерения физико-химических параметров нанобъектов существенно влияют на прогноз использования этих материалов в коммерческих целях. В настоящее время перед научным сообществом стоят задачи по дальнейшему повышению точности и разрешающей способности многих методов анализа наночастиц и наноматериалов [49, 51, 162–165]. Однако существуют значительные проблемы при анализе наноматериалов из-за отсутствия подходящих стандартных материалов для калибровки аналитических инструментов, трудности, связанные с пробоподготовкой для анализа и интерпретации данных *in situ* и *operando*, особенно в крупномасштабном производстве, а также их анализе в сложных матрицах [49, 164].

Получение достаточно полной картины свойств наноматериалов требует использования группы взаимодополняющих инструментальных методов анализа [3, 44, 63–67]. Особый интерес представляют ультрабыстрые спектральные и дифракционные методы, позволяющие понять связь элементов триады «структура–динамика–функция». Значительный успех их применения к исследованию нанобъектов связан с развитием технологий синхротронного излучения и лазеров на свободных электронах, обеспечивающих источники рентгеновского излучения высокой яркости и высокого временного разрешения [53–56]. В применении к нанобъектам, использование дифракции ультракоротких рентгеновских импульсов позволяет исследовать гетерогенные процессы на границе поверхностей «твердое тело – жидкость», что включает в себя приготовление тонких жидких пленок и измерения РФЭС при высоком (атмосферном) давлении [60, 61, 91, 94, 165],

структурную динамику в экстремальных условиях, позволяющую дать информацию о поведении нанобъектов в состояниях, далеких от равновесия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существует целый ряд способов синтеза и получения наноматериалов и широкий диапазон их применений. С расширением производства наночастиц потребуются более надежные экспрессные методы анализа. В настоящее время анализ сосредоточен не только на характеристике ядра наночастиц, но и на поверхностных лигандах, влияющих на их физические свойства. Из-за сложностей с воспроизводимостью и надежностью определения физико-химических параметров наноматериалов для нахождения их требуемых свойств требуется комбинированный подход. Некоторые вопросы в области исследования наноматериалов так и остаются нерешенными. В настоящем обзоре описана роль ряда методов для определения характеристик наноразмерных материалов, подчеркнуты их преимущества и ограничения, а также возможности эффективной комбинации, представлены как общие, так и современные *operando* методы, которые используются для мониторинга кинетики образования и свойств наночастиц.

РФЭС – наиболее широко используемый аналитический метод для химического анализа поверхности, который также используется для характеристики наночастиц и наноматериалов. В основе его физического принципа лежит фотоэлектрический эффект. РФЭС – мощный количественный метод, полезный для выяснения электронной структуры, элементного состава и степеней окисления элементов в материале. Он также может анализировать лигандные обменные взаимодействия, поверхности наночастиц, а также структуры типа «ядро–оболочка».

По сравнению с методами микроскопии, такими как ПЭМ и TEM/EELS (electron energy loss spectroscopy in a transmission electron microscope), которые используют поперечное пространственное разрешение для идентификации элементов в направлении «на просвет», РФЭС исследует состав материала, анализируя спектр выбитых электронов. В качестве дополнительных преимуществ РФЭС предоставляет информацию о глубине, аналогичной размеру наночастиц (до 10 нм глубины от поверхности), и не вызывает значительного повреждения образцов. Двумя недостатками РФЭС являются необходимость тщательной подготовки образцов (требуется сухая твердая форма без загрязнения) и интерпретация данных.

РФЭС является надежным и полезным инструментом для количественного изучения белков, а также пептидов, адсорбированных на границах раздела. Метод также может характеризовать молекулярную границу раздела. Химическая информация с поверхности наночастиц, проанализированная с помощью РФЭС, может использоваться для оценки толщины покрытий наночастиц. Также РФЭС, регистрируя поведение наноматериалов при зарядке/разрядке, предоставляет информацию об их диэлектрических свойствах.

Следует подчеркнуть преимущество высокой чувствительности РФЭС, поскольку каждый элемент имеет определенный характерный набор пиков в фотоэлектронном спектре при кинетических энергиях, определяемых энергией фотонов и соответствующими энергиями связи, причем интенсивность пиков зависит от концентрации соответствующего элемента.

Исходно существовавшая как метод для проведения измерений и исследований в условиях сверхвысокого вакуума, РФЭС получила развитие и в применении к процессам и объектам, происходящим и существующим и при более высоких давлениях, сравнимых с атмосферным. Поэтому диапазон возможных образцов для измерения расширился и на растворы (например, растворы наночастиц), и на тонкие жидкие пленки, и на биологические объекты. Изменения коснулись конструкции прибора и затронули также источники излучения. Стало возможным использование синхротронных и ультрафиолетовых источников, открыт доступ к измерению новых спектров, например, спектров валентной зоны, и определению соответствующих характеристик вещества. Одна из главных проблем, решаемая методом РФЭС, – это изменение состава и строения слоистых образцов и образцов сложного, неомогенного строения (сферических частиц), а также определение профиля концентрации элементов в них. Другой проблемой, связанной с количественным анализом, является методика вычитания нелинейного фона, особенно под сложными спектрами образцов, содержащих несколько различных накладывающихся линий. Для решения данных проблем создано специальное программное обеспечение, принцип действия которого заключается в приближении модельного спектра для предполагаемого строения образца к экспериментальному спектру.

Однако, несмотря на все сложности и проблемы, связанные с анализом наноматериалов, РФЭС успешно позволит определять зарядовые состояния элементов, состав и строение поверхности самых разных образцов (и перечень возможных образцов и способов их анализа постоянно расширяется), проводя анализ *in situ* и *operando*.

В сочетании с методами, позволяющими исследовать физическое строение и структуру образцов, метод РФЭС способен обеспечить достаточную информацию для процессов получения и использования нанообъектов.

### **Благодарности**

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-02-00146 А.*

### **Acknowledgments**

*The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research grant No. 20-02-00146 A.*

### **Вклад авторов**

**А.А. Ищенко** – написание основной части обзора, редактирование текста, объединение материалов от разных авторов и сборка общего текста;

**М.А. Лазов** – написание основной части обзора, оформление текста и подготовка к изданию;

**Е.В. Миронова** – консультации и дополнение текста по аналитическим методам исследования различных объектов, правка и оформление текста;

**А.Ю. Путин** – консультации и дополнение текста по технологии получения наноматериалов и их физическим свойствам;

**А.М. Ионов** – консультация и дополнение текста по теме исследования наноматериалов методом РФЭС и по основам метода РФЭС;

**П.А. Стороженко** – консультация и дополнение текста по теме исследования свойств наноматериалов различными физическими и физико-химическими методами.

### **Authors' contributions**

**A.A. Ischenko** – writing the main part of the review, editing the text, combining materials from different authors, and assembling a full text.

**M.A. Lazov** – writing the main part of the review, text design and preparation for publication.

**E.V. Mironova** – consultations and text additions on analytical research methods of various objects, editing and formatting the text.

**A.Yu. Putin** – consultations and text additions on the technology of obtaining nanomaterials and their physical properties.

**A.M. Ionov** – consultations and text additions on the topic of nanomaterials research by the XPS and on the basics and advanced theory of the XPS method.

**P.A. Storozhenko** – consultations and text additions on the topic of studying the properties of nanomaterials by various physical and physicochemical methods.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. *Функциональные наноматериалы*; под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2010. 456 с. ISBN 978-5-9221-1120-1  
[Eliseev A.A., Lukashin A.V. *Funktsional'nye nanomaterialy* (Tretyakov Yu.D. (Ed.). *Functional Nanomaterials*). Moscow: FIZMATLIT; 2010. 456 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9221-1120-1]
2. Chaudhuri R.G., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* 2012;112(4):2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>
3. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля*. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2013. 614 с. ISBN 978-5-9221-1369-4  
[Ischenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. *Nanosilicon: properties, synthesis, applications, methods of analysis and control*. London: CRC, Taylor & Francis; 2015. 727 p.]  
[Original Russian Text: Ischenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. *Nanokremnii: svoistva, poluchenie, primenenie, metody issledovaniya i kontrolya* (Nanosilicon: properties, synthesis, applications, methods of analysis and control). Moscow: FIZMATLIT; 2013. 614 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9221-1369-4]
4. Борисенко В.Е. Наноэлектроника – основа информационных систем XXI века. *Соросовский образовательный журнал*. 1997;(5):100–104. URL: [http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705\\_100.pdf](http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705_100.pdf)  
[Borisenko V.E. Nanoelectronics – a basis of information systems for the 21st century. *Sorosovskii Obrazovatel'nyi Zhurnal = Soros Educational Journal*. 1997;(5):100–104 (in Russ.). URL: [http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705\\_100.pdf](http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705_100.pdf)]
5. Осетров А.Ю., Вигдорович В.И. Современные нанотехнологии. Состояние, проблемы и перспективы. *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. 2013;18(5):2371–2374.  
[Osetrov A.Yu., Vigdorovich V.I. Modern nano technologies. State, problems, and perspectives. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki = Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*. 2013;18(5):2371–2374 (in Russ.).]
6. Демиховский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? *Соросовский образовательный журнал*. 1997;(5):80–86. URL: [http://window.edu.ru/resource/993/20993/files/9705\\_080.pdf](http://window.edu.ru/resource/993/20993/files/9705_080.pdf)  
[Demikhovskii V.Ya. Quantum wells, wires and dots. *Sorosovskii Obrazovatel'nyi Zhurnal = Soros Educational Journal*. 1997;(5):80–86 (in Russ.). URL: [http://window.edu.ru/resource/993/20993/files/9705\\_080.pdf](http://window.edu.ru/resource/993/20993/files/9705_080.pdf)]
7. Шик А.Я. Квантовые нити. *Соросовский образовательный журнал*. 1997;(5):87–92. URL: [http://pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705\\_087.pdf](http://pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705_087.pdf)  
[Shik A.Ya. Quantum wires. *Sorosovskii Obrazovatel'nyi Zhurnal = Soros Educational Journal*. 1997;(5):87–92 (in Russ.). URL: [http://pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705\\_087.pdf](http://pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705_087.pdf)]
8. Питер Ю., Кардона Ю.М. *Основы физики полупроводников*: пер. с англ. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2002. 560 с. ISBN 5-9221-0268-0  
[Peter Ju., Kardona Yu.M. *Osnovy fiziki poluprovodnikov* (Fundamentals of semiconductor physics: transl. from Engl). Moscow: FIZMATLIT; 2002. 560 p. (in Russ.). ISBN 5-9221-0268-0]
9. Peter Y., Cardona Yu.M. *Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties* (Graduate texts in physics). 4th ed. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag; 2010. 775 p. ISBN 978-364-200-709-5
10. Hamaguchi C. *Basic semiconductors physics*. 2nd ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2010. 570 p. ISBN 978-3-642-03302-5
11. Baer D.R., Amonette J.E., Engelhard M.H., Gaspar D.J., Karakoti A.S., Kuchibhatla S., Nachimuthu P., Nurmi J.T., Qiang Y., Sarathy V., Seal S., Sharma A., Tratnyek P.G., Wang C.-M. Characterization challenges for nanomaterials. *Surf. Interface Anal.* 2008;40(3–4):529–537. <https://doi.org/10.1002/sia.2726>
12. Koole R., Groeneveld E., Vanmaekelbergh D., Meijerink A., de Mello Donegá C. Size Effects on Semiconductor Nanoparticles. In: de Mello Donegá C. (Ed.) *Nanoparticles*. Berlin, Heidelberg: Springer; 2014. 299 p. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-44823-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-662-44823-6_2)
13. Sun C.Q. *Relaxation of the Chemical Bond. Skin Chemisorption Size Matter ZTP Mechanics H2O Myths*. Singapore: Springer Science & Business Media; 2014. 807 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-4585-21-7>
14. Attia Y., Samer M. Metal clusters: New era of hydrogen production. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017;79:878–892. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.113>
15. Jin R., Li G., Sharma S., Li Y., Du X. Toward Active-Site Tailoring in Heterogeneous Catalysis by Atomically Precise Metal Nanoclusters with Crystallographic Structures. *Chem. Rev.* 2021;121(2):567–648. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00495>
16. Liu L., Corma A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chem. Rev.* 2018;118(10):4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>
17. Cuenya B.R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films*. 2010;518(12):3127–3150. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>
18. Wang H., Wang L., Lin D., Feng X., Niu Y., Zhang B., Xiao F.S. Strong metal–support interactions on gold nanoparticle catalysts achieved through Le Chatelier's principle. *Nat. Catal.* 2021;4(5):418–424. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00611-3>
19. Chen M.S., Goodman D.W. Structure–activity relationships in supported Au catalysts. *Catal. Today*. 2006;111(1–2):22–33. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.007>
20. Cheng N., Zhang L., Doyle-Davis K., Sun X. Single-Atom Catalysts: From Design to Application. *Electrochem. Energ. Rev.* 2019;2(4):539–573. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00050-6>
21. Rong H., Ji S., Zhang J., Wang D., Li Y. Synthetic strategies of supported atomic clusters for heterogeneous catalysis. *Nat. Commun.* 2020;11:5884(14 p.). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19571-6>
22. Zhang Y., Yang J., Ge R., Zhang J., Cairney J.M., Li Y., Zhu M., Li S., Li W. The effect of coordination environment on the activity and selectivity of single-atom catalysts. *Coord. Chem. Rev.* 2022;461:214493(48 p.). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214493>
23. Sankar M., He Q., Engel R.V., Sainna M.A., Logsdail A.J., Roldan A., Willock D.J., Agarwal N., Kiely C.J., Hutchings G.J. Role of the support in gold-containing nanoparticles as heterogeneous catalysts. *Chem. Rev.* 2020;120(8):3890–3938. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00662>

24. Jiang Zh., Zhang W., Jin L., Yang X., Xu F., Zhu J., Huang W. Direct XPS Evidence for Charge Transfer from a Reduced Rutile TiO<sub>2</sub>(110) Surface to Au Clusters. *J. Phys. Chem. C*. 2007;111(33): 12434–12439. <https://doi.org/10.1021/jp073446b>
25. Haruta M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today*. 1997;36(1):153–166. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8)
26. Kung M.C., Lee J.H., Chu-Kang A., Kung H.H. Selective reduction of NO<sub>x</sub> by propene over Au/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal. A*. 1996;101:701–707. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(96\)80281-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(96)80281-3)
27. Ueda A., Oshima T., Haruta M. Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides. *Appl. Catal. B*. 1997;12(2–3):81–93. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(96\)00069-0](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(96)00069-0)
28. Sanchez R.M.T., Ueda A., Tanaka K., Haruta M. Selective oxidation of CO in hydrogen over gold supported on manganese oxide. *J. Catal.* 1997;168(1):125–127. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1636>
29. Смоленцева Е.В., Богданчикова Н.Е., Симаков А.В., Пестряков А.Н., Тузовская И.В., Авалос М., Фарияс М., Диаз А. Влияние модифицирующей добавки железа на физико-химические и каталитические свойства нанесенных золотых цеолитных катализаторов. *Известия ТПУ*. 2005;308(4):93–98.  
[Smolentseva E.V., Bogdanchikova N.E., Simakov A.V., Pestryakov A.N., Tuzovskaya I.V., Avalos M., Farias M., Diaz A. Influence of modifying agent on physical and chemical properties and catalytic properties of gold zeolite catalysts. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2005;308(4):93–98 (in Russ.).]
30. Shubhashish S., Karasik S.J., Posada L.F., Amin A.S., Achola L.A., Nisly N., Willis W.S., Suib S.L. Syntheses of gold supported on metal oxides and their application in organic transformations. *Microporous Mesoporous Mater.* 2022;336:111888(p). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111888>
31. Lin J.N., Chen J.H., Hsiao C.Y., Kang Y.-M., Wan B. Gold supported on surface acidity modified Y-type and iron/Y-type zeolite for CO-oxidation. *Appl. Catal. B*. 2002;36(1):19–29. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(01\)00276-4](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(01)00276-4)
32. Espinos J.P., Morales J., Barranco A., Caballero A., Holgado J.P., Gonzalez-Elipse A. Interface Effects for Cu, CuO, and Cu<sub>2</sub>O Deposited on SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts. *J. Phys. Chem. B*. 2002;106(27):6921–6929. <https://doi.org/10.1021/jp014618m>
33. Мазалова В.Н., Кравцова А.Н., Солдатов А.В. *Нанокластеры. Рентгеноспектральные исследования и компьютерное моделирование*. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2013. 184 с.  
[Mazalova V.N., Kravtsova A.N., Soldatov A.V. *Nanoklastery. Rentgenospektral'nye issledovaniya i komp'yuternoe modelirovanie (Nanoclusters. X-ray spectral studies and computer modeling)*. Moscow: FIZMATLIT; 2013. 184 p. (in Russ.).]
34. Sacher E. Asymmetries in Transition Metal XPS Spectra: Metal Nanoparticle Structure, and Interaction with the Graphene-Structured Substrate Surface. *Langmuir*. 2010;26(6):3807–3814. <https://doi.org/10.1021/la902678x>
35. Алов Н.В., Куцко Д.М., Бордо К.В. Ионно-лучевое восстановление поверхности высших оксидов молибдена и вольфрама. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2008;(3):17–22.  
[Alov N.V., Kutsko D.M., Bordo K.V. Ion-beam reduction of the surface of higher oxides of molybdenum and tungsten. *J. Surf. Investig.* 2008;(2):184–188. <https://doi.org/10.1134/S1027451008020043>]  
[Original Russian Text: Alov N.V., Kutsko D.M., Bordo K.V. Ion-beam reduction of the surface of higher oxides of molybdenum and tungsten. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2008;(3):17–22 (in Russ.).]
36. Алов Н. В., Куцко Д. М. Изменение состава поверхности высшего оксида вольфрама при бомбардировке ионами He<sup>+</sup>. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2012;(3):38–41.  
[Alov N.V., Kutsko D.M. Surface composition modification of tungsten higher oxide upon He<sup>+</sup> ion bombardment. *J. Surf. Investig.* 2008;6(2):225–228. <https://doi.org/10.1134/S1027451012030032>]  
[Original Russian Text: Alov N.V., Kutsko D.M. Surface composition modification of tungsten higher oxide upon He<sup>+</sup> ion bombardment. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2012;(3):38–41 (in Russ.).]
37. Alov N., Kutsko D., Spirovova I., Bastl Z. XPS study of vanadium surface oxidation by oxygen ion bombardment. *Surf. Sci.* 2006;600(8):1628–1631. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.12.052>
38. Алов Н.В., Куцко Д.М. Ионно-лучевое восстановление поверхности высшего оксида ниобия. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010;(3):66–70.  
[Alov N.V., Kutsko D.M. Ion Beam Reduction of the Surface of Higher Niobium Oxide. *J. Surf. Investig.* 2010;4(2):232–235. <https://doi.org/10.1134/S1027451010020096>]  
[Original Russian Text: Alov N.V., Kutsko D.M. Ion Beam Reduction of the Surface of Higher Niobium Oxide. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2010;(3):66–70 (in Russ.).]
39. Khanuja M., Sharma H., Mehta B.R., Shivaprasad S.M. XPS depth-profile of suboxide distribution at the native oxide/Ta interface. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2009;169(1):41–45. <https://doi.org/10.1016/j.el-spec.2008.10.004>
40. Алов Н.В., Куцко Д.М. Ионно-лучевое восстановление поверхности высшего оксида тантала. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2011;(3):59–62.  
[Alov N.V., Kutsko D.M. Ion Beam Reduction of the Surface of Tantalum Higher Oxide. *J. Surf. Investig.* 2011;5(2):259–262. <https://doi.org/10.1134/S1027451011030037>]  
[Original Russian Text: Alov N.V., Kutsko D.M. Ion Beam Reduction of the Surface of Tantalum Higher Oxide. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011;(3):59–62 (in Russ.).]
41. Pradeep T., Anshup. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. *Thin Solid Films*. 2009;517(24):6441–6478. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.195>
42. Кузьмичёва Г.М. Наноразмерные системы с оксидами титана(IV). Получение. Характеризация. Свойства. *Тонкие химические технологии*. 2015;10(6):5–36.

[Kuzmicheva G.M. Nanosized phases with titanium(IV) oxides. Preparation. Characterisation. Properties. *Fine Chem. Technol.* 2015;10(6):5–36 (in Russ.).]

43. Siciliano P. Preparation, characterisation and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method. *Sens. Actuat. B: Chem.* 2000;70(1–3):153–164. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00585-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00585-2)

44. Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В., Бурилов В.А., Вацадзе С.З., Волошин Я.З., Волчо К.П., Горбачук В.В., Горбунова Ю.Г., Громов С.П., Дудкин С.В., Зайцев С.Ю., Захарова Л.Я., Зиганшин М.А., Золотухина А.В., Калинина М.А., Караханов Э.А., Кашапов Р.Р., Койфман О.И., Коновалов А.И., Коренев В.С., Максимов А.Л., Мамардашвили Н.Ж., Мамардашвили Г.М., Маргыннов А.Г., Муштафина А.Р., Нугманов Р.И., Овсянников А.С., Падня П.Л., Потапов А.С., Селектор С.Л., Соколов М.Н., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Стужин П.А., Суслов Е.В., Ушаков Е.Н., Федин В.П., Федоренко С.В., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Чвалун С.Н., Цивадзе А.Ю., Штыков С.Н., Шурпик Д.Н., Щербина М.А., Якимова Л.С. Функциональные супрамолекулярные системы: дизайн и области применения. *Успехи химии.* 2021;90(8):895–1107. <https://doi.org/10.1070/RCR5011>

[Antipin I.S., et al. Functional supramolecular systems: design and applications. *Russ. Chem. Rev.* 2021;90(8):895–1107. <https://doi.org/10.1070/RCR5011>]

45. Ding P., Chen L., Wei C., Zhou W., Li C., Wang J., Wang M., Guo X., Stuart M.A.C., Wang J. Efficient Synthesis of Stable Polyelectrolyte Complex Nanoparticles by Electrostatic Assembly Directed Polymerization. *Macromol. Rapid Comm.* 2021;42(4):2000635(1–9). <https://doi.org/10.1002/marc.202000635>

46. Stuart M.A.C. Supramolecular perspectives in colloid science. *Colloid Polym. Sci.* 2008;286(8–9):855–864. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1861-7>

47. Mourdikoudis S., Pallares R.M., Thanh N.T.K. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale.* 2018;10(27):12871–12934. <https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>

48. Grainger D.W., Castner D.G. Nanobiomaterials and nanoanalysis: opportunities for improving the science to benefit biomedical technologies. *Adv. Mater.* 2008;20(5):867–877. <https://doi.org/10.1002/adma.200701760>

49. Montañó M.D., Ranville J., Lowry G.V., Blue J., Hiremath N., Koenig S., Tuccillo M.E., Gardner S.P. *Detection and Characterization of Engineered Nanomaterials in the Environment: Current State-of-the-Art and Future Directions.* Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development. 2020.186 p. URL: <https://clu-in.org/download/techfocus/nano/Nano-Gardner-600-r-14-244.pdf>

50. Baer D.R., Engelhard M.H. XPS analysis of nanostructured materials and biological surfaces. *J. Electron Spectrosc.* 2010;178–179:415–432. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.09.003>

51. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Оствальдово созревание в макро- и наноэмульсиях. *Успехи химии.* 2021;90(3):293–323. <https://doi.org/10.1070/RCR4962>

[Koroleva M.Yu., Yurtov E.V. Ostwald ripening in macro- and nanoemulsions. *Uspekhi khimii = Russ. Chem. Rev.* 2021;90(3):293–323 <https://doi.org/10.1070/RCR4962>]

52. Neoh K.G., Li M., Kang E.-T. Characterization of Nanomaterials/Nanoparticles. In: Kishen A. (Ed.). *Nanotechnology on Endodontics: Current and Potential Clinical Applications.* Switzerland: Springer International Publishing; 2015. P. 23–44. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-13575-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-13575-5_3)

53. Ischenko A.A., Weber P.M., Miller R.J.D. Transient structures and chemical reaction dynamics. *Russ. Chem. Rev.* 2017;86(12):1173–1253. <https://doi.org/10.1070/RCR4754>

54. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асеев С.А. *Структурная динамика: в 2-х т. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2021. Т. 1. 486 с. ISBN 978-5-9221-1936-9. Т. 2. 467 с. ISBN 978-5-9221-1937-5*

[Ischenko A.A., Fetisov G.V. *Structural dynamics: in 2 v.* Moscow: FIZMATLIT; 2021. V. 1. 486 p. ISBN 978-5-9221-1936-9. V. 2. 467 p. ISBN 978-5-9221-1937-5 (in Russ.).]

55. Нгуен М.Т., Нефедов В.И., Чекалкин Н.С., Козловский И.В., Малафеев А.В., Миролубова Н.А., Назаренко М.А. Об интеграции методов формирования и исследования изображений объектов на фоне шумов и помех. *Российский технологический журнал.* 2020;8(2):33–42. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-2-33-42>

[Nguyen M.T., Nefedov V.I., Chekalkin N.S., Kozlovsky I.V., Malafeev A.V., Mirolyubova N.A., Nazarenko M.A. On the integration of the methods of forming and research of images of objects against the background of noises and interference. *Russ. Technol. J.* 2020;8(2):33–42 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-2-33-42>]

56. Aseyev S.A., Ischenko A.A., Kompanets V.O., Kochikov I.V., Malinovskii A.L., Mironov B.N., Poydashev D.G., Chekalin S.V., Ryabov E.A. Study of the Processes Induced by Femtosecond Laser Radiation in Thin Films and Molecular-Cluster Beams Using Ultrafast Electron Diffraction. *Crystallogr. Rep.* 2021;66(6):1031–1037. <https://doi.org/10.1134/S106377452106002X>

57. Baer D.R. Guide to making XPS measurements on nanoparticles. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2020;38(3):031201. <https://doi.org/10.1116/1.5141419>

58. Krishna D.N.G., Philip J. Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Appl. Surface Sci. Adv.* 2022;12:100332(30 p). <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>

59. Baer D.R., Gaspar D.J., Nachimuthu P., Techane S., Castner D. Application of surface chemical analysis tools for characterization of nanoparticles. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010;396(3):983–1002. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3360-1>

60. Saveleva V.A., Savinova E.R. Insights into electrocatalysis from ambient pressure photoelectron spectroscopy. *Curr. Opin. Electrochem.* 2019;17:79–89. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.03.016>

61. Arble C., Jia M., Newberg J.T. Lab-based ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy from past to present. *Surf. Sci. Rep.* 2018;7(2):37–57. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2018.02.002>

62. Вудраф Д., Делчар Т. *Современные методы исследования поверхности: пер. с англ. М.: Мир; 1989. 564 с.*

[Vudraf D., Delchar T. *Sovremennye metody issledovaniya poverkhnosti (Modern Methods of Surface Research)*: transl. from Eng. Moscow: Mir; 1989. 564 p. (in Russ.).]

63. Алов Н.В., Лазов М.А., Ищенко А.А. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. В кн.: *Аналитическая химия: учебник: в 3-х т. Т. 2. Инструментальные методы анализа. Часть I;* под ред. А.А. Ищенко. Глава 3. С. 191–229. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2019. 472 с. ISBN 978-5-9221-1866-8

[Alov N.V., Lazov M.A., Ischenko A.A. X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Analytical Chemistry: textbook: in 3 v. V. 2. Instrumental methods of analysis. Part 1.* Ischenko A.A. (Ed.). Chapter 3. P. 191–229. Moscow: FIZMATLIT; 2019. 472 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9221-1866-8]

64. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение. *Журн. аналит. химии*. 2002;57(10):1018–1028.  
[Shtykov S.N. Chemical Analysis in Nanoreactors: Main Concepts and Applications. *J. Analyt. Chem.* 2002;57(10):859–868. <https://doi.org/10.1023/A:1020410605772>]  
[Original Russian Text: Shtykov S.N. Chemical Analysis in Nanoreactors: Main Concepts and Applications. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2002;57(10):1018–1028 (in Russ.)]
65. Троян В.И., Пушкин М.А., Борман В.Д., Тронин В.Н. *Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твёрдого тела*; под ред. В.Д. Бормана. М.: МИФИ; 2008. 260 с. ISBN 978-5-7262-1020-3  
[Troyan V.I., Pushkin M.A., Borman V.D., Tronin V.N. *Fizicheskie osnovy metodov issledovaniya nanostruktur i poverkhnosti tverdogo tela (Physical foundations of methods for studying nanostructures and solid surface)*. Borman V.D. (Ed.). Moscow: MEPhI; 2008. 260 p. (in Russ.)]
66. Shtykov S.N. Nanoanalytics: definitions, classification, history and primary advances. In: *Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry. Pt. I: Nanoanalytics: Concepts, Elements, and Peculiarities*. Shtykov S.N. (Ed.). Berlin: De Gruyter; 2018. P. 3–52. <https://doi.org/10.1515/9783110542011-001>
67. Штыков С.Н. Наноаналитика. В кн.: *Аналитическая химия: учебник: в 3-х т. Т. 3. Инструментальные методы анализа. Часть 2.*; под ред. А.А. Ищенко. Глава 2. С. 96–128. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2020. 504 с. ISBN 978-5-9221-1867-5  
[Shtykov S.N. Nanoanalytics. In: *Analytical Chemistry: textbook: in 3 v. V. 3. Instrumental methods of analysis. Part 2*; Ischenko A.A. (Ed.). Chapter 2. P. 96–128. Moscow: FIZMATLIT; 2020. 504 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9221-1867-5]
68. Oswald S. X-ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. John Wiley & Sons; 2013. P. 1–49. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2517>
69. Crist B.V. XPS in industry – Problems with binding energies in journals and binding energy databases. *J. Electron Spectrosc.* 2019;231:75–87. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.02.005>
70. Greczynski G., Hultman L. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Prog. Mater. Sci.* 2020;107:100591(46 p.). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591>
71. Bolli E., Kaciulis S., Mezzi A. ESCA as a Tool for Exploration of Metals' Surface. *Coatings*. 2020;10(12):1182(27 p.). <https://doi.org/10.3390/coatings10121182>
72. Hofmann S. *Auger- and X-ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2013. 527 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>
73. Hüfner S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2003. 661 p.
74. Baer D.R., Artyushkova K., Brundle C.R., Castle J., Engelhard M., Gaskell K., Grant J., Haasch R., Linford M.R., Powell C., Shard A., Sherwood P., Smentkowski V. Practical guides for X-ray photoelectron spectroscopy: First steps in planning, conducting, and reporting XPS measurements. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2019;37(3):031401. <https://doi.org/10.1116/1.5065501>
75. Schalm O., Patelli A., Storme P., Crabbé A., Voltolina S., Feyer V., Terryn H. A dataset of high-resolution synchrotron X-ray photoelectron spectra of tarnished silver-copper surfaces before and after reduction with a remote helium plasma at atmospheric pressure. *Elsevier, Data in Brief*. 2021;35:106872. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2021.106872>
76. Bagus P., Ilton E., Nelin C. The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties. *Surf. Sci. Rep.* 2013;68(2):273–304. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2013.03.001>
77. Powell C.J. Improvements in the reliability of X-ray photoelectron spectroscopy for surface analysis. *J. Chem. Educ.* 2004;81(12):1734–1741. <https://doi.org/10.1021/ed081p1734>
78. Powell C.J., Jablonski A. Surface sensitivity of X-ray photoelectron spectroscopy. *Nucl. Instrum. Meth. A*. 2009;601(1–2):54–65. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.103>
79. Shard A.G. Detection limits in XPS for more than 6000 binary systems using Al and Mg K $\alpha$  X-rays. *Surf. Interface Anal.* 2014;46(3):175–185. <https://doi.org/10.1002/sia.5406>
80. Jo M. Direct, simultaneous determination of XPS background and inelastic differential cross section using Tougaard's algorithm. *Surf. Sci.* 1994;320(1–2):191–200. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)91270-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)91270-X)
81. Seah M.P. Background subtraction: I. General behaviour of Tougaard-style backgrounds in AES and XPS. *Surf. Sci.* 1999;420(2–3):285–294. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00852-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00852-8)
82. Végh J. The Shirley background revised. *J. Electron Spectrosc.* 2006;151(3):159–164. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2005.12.002>
83. Briggs D., Grant J.T. *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester: IM Publications; 2003. 899 p.
84. Powell C.J. New Data Resources and Applications for AES and XPS (Papers from 6th International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-13)). *J. Surf. Anal.* 2014;20(3):155–160. <https://doi.org/10.1384/jsa.20.155>
85. Powell C.J., Jablonski A. Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: current status and perspectives. *J. Electron Spectrosc.* 2010;178–179:331–346. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.05.004>
86. Powell C.J., Tougaard S., Werner W.S.M., Smekal W. Sample-morphology effects on X-ray photoelectron peak intensities. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2013;31(2):021402(7 p.). <https://doi.org/10.1116/1.4774214>
87. Powell C.J., Werner W.S.M., Smekal W. Sample-morphology effects on X-ray photoelectron peak intensities. II. Estimation of detection limits for thin-film materials. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2014;32(5):050603(6 p.). <https://doi.org/10.1116/1.4891628>
88. Leckey R. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Solids. In: O'Connor D.J., Sexton B.A., Smart R.S.C. (Eds.). *Surface Analysis Methods in Materials Science. Springer Series in Surface Sciences*. Berlin Heidelberg: Springer; 1993. V. 23. P. 291–300. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-02767-7\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-662-02767-7_14)
89. Doh W. H., Papaefthimiou V., Dintzer T., Dupuis V., Zafeirotas S. Synchrotron Radiation X-ray Photoelectron Spectroscopy as a Tool to Resolve the Dimensions of Spherical Core/Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. 2014;118(46):26621–26628. <https://doi.org/10.1021/jp508895u>
90. Fitch A.N. 2.10 – Synchrotron Methods. In: Constable E.C., Parkin G., Que Jr.L. (Eds.). *Comprehensive Coordination Chemistry III*. Elsevier; 2021. P. 160–182. ISBN 9780081026892. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14660-8>

91. Nemšák S., Shavorskiy A., Karslioglu O., Zegkinoglou I., Rattanachata A., Conlon C.S., Keqi A., Greene P.K., Burks E.C., Salmassi F., Gullikson E.M., Yang S.-H., Liu K., Bluhm H., Fadley C.S. Concentration and chemical-state profiles at heterogeneous interfaces with sub-nm accuracy from standing-wave ambient-pressure photoemission. *Nat. Commun.* 2014;5:5441–5447. <https://doi.org/10.1038/ncomms6441>
92. Фетисов Г.В. Рентгеновские дифракционные методы структурной диагностики материалов: прогресс и достижения. *УФН.* 2020;190(1):2–36. <https://doi.org/10.3367/UFN.2018.10.038435>
- [Fetisov G.V. X-ray diffraction methods for structural diagnostics of materials: progress and achievements. *Phys.-Usp.* 2020;63(1)2–32. <https://doi.org/10.3367/UFN.2018.10.038435>]
93. Karslioglu O., Nemsak S., Zegkinoglou I., Shavorskiy A., Hartl M., Salmassi F., Gullikson E.M., Ng M.L., Rameshan Ch., Rude B., Bianculli D., Cordones A.A., Axnanda S., Crumlin E.J., Ross P.N., Schneider C.M., Hussain Z., Liu Z., Fadley C.S., Bluhm H. Aqueous solution/metal interfaces investigated in operando by photoelectron spectroscopy. *Faraday Discuss.* 2015;180:35–53. <https://doi.org/10.1039/c5fd00003c>
94. Kjærøvik M., Hermans A., Dietrich P., Thissen A., Bahr S., Ritter B., Kemnitz E., Unger W.E.S. Detection of suspended nanoparticles with near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2017;29(47):474002(9 p.). <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8b9d>
95. Corcoran C.J., Tavassol H., Rigsby M.A., Bagus P., Wieckowski A. Application of XPS to study electrocatalysts for fuel cells. *J. Power Sources.* 2010;195(24):7856–7879. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.018>
96. Brown M. A., Redondo A. B., Sterrer M., Winter B., Pacchioni G., Abbas Z., van Bokhoven J.A. Measure of Surface Potential at the Aqueous–Oxide Nanoparticle Interface by XPS from a Liquid Microjet. *Nano Lett.* 2013;13(11):5403–5407. <https://doi.org/10.1021/nl402957y>
97. Baer D.R., Engelhard M.H., Johnson J.E., Laskin J., Lai J., Mueller K., Munusamy P., Thevuthasan S., Wang H., Washton N. Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: important needs and challenging opportunities. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2013;31(5):050820–050854. <https://doi.org/10.1116/1.4818423>
98. Liu X., Zhang X., Bo V., Li L., Tian H., Nie Y., Sun Y., Xu S., Wang Y, Zheng W., Sun C.Q. Coordination-Resolved Electron Spectrometry. *Chem. Rev.* 2015;115(14):6746–6810. <https://doi.org/10.1021/cr500651m>
99. Sublemontier O., Nicolas C., Aureau D., Patanen M., Kintz H., Liu X., Gaveau M.-A., Le Garrec J.-L., Robert E., Barreda F.-A., Etcheberry A., Reynaud C., Mitchell J.B., Miron C. X-ray Photoelectron Spectroscopy of Isolated Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014;5(19):3399–3403. <https://doi.org/10.1021/jz501532c>
100. Jiang Z.X., Alkemade P.F.A. The surface transient in Si for SIMS with oblique low-energy  $O_2^+$  beams. *Surf. Interface Anal.* 1999;27(3):125–131. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199903\)27:3<125::AID-SIA490>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199903)27:3<125::AID-SIA490>3.0.CO;2-8)
101. Hajati S., Tougaard S. XPS for non-destructive depth profiling and 3D imaging of surface nanostructures. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010;396(8):2741–2755. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3401-9>
102. Sostarecz A.G., McQuaw C.M., Wucher A., Winograd N. Depth Profiling of Langmuir-Blodgett Films with a Buckminsterfullerene Probe. *Anal. Chem.* 2004;76(22):6651–6658. <https://doi.org/10.1021/ac0492665>
103. Kozole J., Szakal C., Kurczyk M., Winograd N. Model multilayer structures for three-dimensional cell imaging. *Appl. Surf. Sci.* 2006;252(19):6789–6792. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.209>
104. Conlan X.A., Gilmore I.S., Henderson A., Lockyer N., Vickerman J. Polyethylene terephthalate (PET) bulk film analysis using  $C_{60}^+$ ,  $Au_3^+$ , and  $Au^+$  primary ion beams. *Appl. Surf. Sci.* 2006;252(19):6562–6565. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.068>
105. Sakai Y., Iijima Y., Takaishi R., Asakawa D., Hiraoka K. Depth Profiling of Polystyrene Using Charged Water Droplet Impact. *J. Surf. Anal.* 2009;15(3):283–286. <https://doi.org/10.1384/jsa.15.283>
106. Galindo R.E., Gago R., Albella J., Lousa A. Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2009;28(4):494–505. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.01.004>
107. Бакалейников Л.А., Домрачева Я.В., Заморянская М.В., Колесникова Е.В., Попова Т.Б., Флегонтова Е.Ю. Послойный рентгеноспектральный микроанализ полупроводниковых структур методом вариации энергии электронного зонда. *Физика и техника полупроводников.* 2009;43(4):568–576.
- [Bakaleinikov L.A., Domracheva Ya.V., Zamoryanskaya M.V., Kolesnikova E.V., Popova T.B., Flegontova E.Yu. Depth profiling of semiconductor structures by X-ray microanalysis using the electron probe energy variation technique. *Semiconductors.* 2009;43(4):544–549. <https://doi.org/10.1134/S1063782609040265>]
- [Original Russian Text: Bakaleinikov L.A., Domracheva Ya.V., Zamoryanskaya M.V., Kolesnikova E.V., Popova T.B., Flegontova E.Yu. Depth profiling of semiconductor structures by X-ray microanalysis using the electron probe energy variation technique. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov.* 2009;43(4):568–576 (in Russ.).]
108. Jablonski A., Powell C.J. Practical expressions for the mean escape depth, the information depth, and the effective attenuation length in Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2009;27(2):253–261. <https://doi.org/10.1116/1.3071947>
109. Hesse R., Weiß M., Szargan R., Streubel P., Denecke R. Comparative study of the modelling of the spectral background of photoelectron spectra with the Shirley and improved Tougaard methods. *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena.* 2013;186:44–53. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.01.020>
110. Tougaard S. Practical guide to the use of backgrounds in quantitative XPS. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2021;39(1):011201(22 p.). <https://doi.org/10.1116/6.0000661>
111. Engelhard M.H., Baer D.R., Herrera-Gomez A., Sherwood P. Introductory guide to backgrounds in XPS spectra and their impact on determining peak intensities. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2020;38(6):063203(24 p.). <https://doi.org/10.1116/6.0000359>
112. Jain V., Biesinger M.C., Linford M.R. The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) functions in the context of peak fitting X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) narrow scans. *Appl. Surf. Sci.* 2018;447:548–553. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.190>

113. Hesse R., Weiß M., Szargan R., Streubel P., Denecke R. Improved peak-fit procedure for XPS measurements of inhomogeneous samples—Development of the advanced Tougaard background method. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 2015;205:29–51. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.06.013>
114. Zborowski C., Vanleenhove A., Conard T. Comparison and complementarity of QUASES-Tougaard and SESSA software. *Appl. Sur. Sci.* 2022;585:152758(8 p.). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152758>
115. Briggs D., Seah P. (Eds.). *Practical surface analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester: John Wiley & Sons; 1996. V. 1. 674 p.
116. Sun C.Q. Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency. *Prog. Solid State Ch.* 2007;35(1):1–159. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2006.03.001>
117. Hill J., Royce D.G., Fadley C.S., Wagner L.F., Grunthaner F.J. Properties of oxidized silicon as determined by angular-dependent X-ray photoelectron spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 1976;44(2):225–231. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(76\)80496-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(76)80496-4)
118. Seah M.P. Intercomparison of silicon dioxide thickness measurements made by multiple techniques: The route to accuracy. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2004;22(4):1564–1571. <https://doi.org/10.1116/1.1705594>
119. Tougaard S. Energy loss in XPS: Fundamental processes and applications for quantification, non-destructive depth profiling and 3D imaging. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2010;178–179:128–153. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.08.005>
120. Tougaard S. Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections. *Surf. Interface Anal.* 1997;25(3):137–154. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199703\)25:3<137::AID-SIA230>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199703)25:3<137::AID-SIA230>3.0.CO;2-L)
121. Tougaard S. Quantification of Nanostructures by Electron Spectroscopy. In: Briggs D., Grant J.T. (Eds.). *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications; 2003. P. 295–343.
122. Iwai H., Hammond J.S., Tanuma S. Recent status of thin film analyses by XPS. *J. Surf. Anal.* 2009;15(3):264–270. <https://doi.org/10.1384/jsa.15.264>
123. Gunter P.L.J., Dejong A.M., Niemantsverdriet J.W., Rheiter H.J.H. Evaluation of take-off angle-dependent XPS for determining the thickness of passivation layers on aluminum and silicon. *Surf. Interface Anal.* 1992;19(1–12):161–164. <https://doi.org/10.1002/sia.740190131>
124. Cole D.A., Shallenberger J.R., Novak S.W., Moore R.L. SiO<sub>2</sub> thickness determination by X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering, transmission electron microscopy, and ellipsometry. *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2000;18(1):440–444. <https://doi.org/10.1116/1.591208>
125. Alexander M.R., Thompson G.E., Zhou X., Beamson G., Fairley N. Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminum using XPS. *Surf. Interface Anal.* 2002;34(1):485–489. <https://doi.org/10.1002/sia.1344>
126. Olsson C.-O.A., Landolt D. Atmospheric oxidation of a Nb-Zr alloy studied with XPS. *Corros. Sci.* 2004;46(1):213–224. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00139-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00139-2)
127. Kappen P., Reihls K., Seidel C., Voetz M., Fuchs H. Overlayer thickness determination by angular dependent X-ray photoelectron spectroscopy (ADXPS) of rough surfaces with a spherical topography. *Surf. Sci.* 2000;465(1–2):40–50. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00653-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00653-1)
128. Martin-Concepcion A.I., Yubero F., Espinos J.P., Tougaard S. Surface roughness and island formation effects in ARXPS quantification. *Surf. Interface Anal.* 2004;36(8):788–792. <https://doi.org/10.1002/sia.1765>
129. Cumpson P.J. Thickogram: A method for easy film thickness measurement in XPS. *Surf. Interface Anal.* 2000;29(6):403–406. [https://doi.org/10.1002/1096-9918\(200006\)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200006)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8)
130. Cui Yi-T., Tougaard S., Oji H., Son J.-Y., Sakamoto Y., Matsumoto T., Yang A., Sakata O., Song H., Hirose I. Thickness and structure of thin films determined by background analysis in hard X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 2017;121(22):225307-1-10. <https://doi.org/10.1063/1.4985176>
131. Tougaard S. Novel Applications of Inelastic Background XPS Analysis: 3D Imaging and HAXPES. *J. Surf. Anal.* 2017;24(2):107–114. <https://doi.org/10.1384/jsa.24.107>
132. Paynter R.W. An ARXPS primer. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2009;169(1):1–9. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2008.09.005>
133. Cumpson P.J. Angle-resolved XPS and AES: depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1995;73(1):25–52. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02270-4](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02270-4)
134. Oswald S., Oswald F. Computer simulation of angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy measurements for the study of surface and interface roughnesses. *J. Appl. Phys.* 2006;100(10):104504(9 p.). <https://doi.org/10.1063/1.2386938>
135. Oswald S., Oswald F. A promising concept for using near-surface measuring angles in angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy considering elastic scattering effects. *J. Appl. Phys.* 2011;109(3):034305(11 p.). <https://doi.org/10.1063/1.3544002>
136. Herrera-Gomez A., Grant J. T., Cumpson P., Jenko M., Aguirre-Tostado F.S., Brundle C.R., Conard T., Conti G., Fadley C.S., Fulghum J., Kobayashi K., Kövér L., Nohira H., Opila R.L., Oswald S., Paynter R.W., Wallace R.M., Werner W.S.M., Wolstenholme J. Report on the 47th IUVESTA Workshop “Angle-Resolved XPS: The current status and future prospects for angle-resolved XPS of nano and subnano films.” *Surf. Interface Anal.* 2009;41(11):840–857. <https://doi.org/10.1002/sia.3105>
137. Liu Y., Hofmann S., Wang J.Y. An analytical depth resolution function for the MRI model. *Surf. Interface Anal.* 2013;45(11–12):1659–1660. <https://doi.org/10.1002/sia.5319>
138. Yang J., Li W., Wang D., Li Y. Electronic Metal-Support Interaction of Single-Atom Catalysts and Applications in Electrocatalysis. *Adv. Mater.* 2020;32(49):2003300(29 p.). <https://doi.org/10.1002/adma.202003300>
139. Moretti G. Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998;95(2–3):95–144. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(98\)00249-7](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00249-7)
140. Moretti G. The Wagner plot and the Auger parameter as tools to separate initial- and final-state contributions in X-ray photoemission spectroscopy. *Surf. Sci.* 2013;618:3–11. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.09.009>
141. Zafeiratos S., Kennou A.A. study of gold ultrathin film growth on yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub>(100). *Surf. Sci.* 1999;443(3):238–244. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)01014-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01014-6)

142. Fu Q., Wagner T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. *Surf. Sci. Rep.* 2007;62(11):431–498. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.07.001>
143. Fulghum J.E., Linton R.W. Quantitation of coverages on rough surfaces by XPS: an overview. *Surf. Interface Anal.* 1988;13(4):186–192. <https://doi.org/10.1002/sia.740130404>
144. Werner W.S.M., Chudzicki M., Smekal W., Powell C. Interpretation of nanoparticle X-ray photoelectron intensities. *Appl. Phys. Lett.* 2014;104(24):243106(3 p.). <https://doi.org/10.1063/1.4884065>
145. Frydman A., Castner D.G., Schmal M., Campbell C. A method for accurate quantitative XPS analysis of multimetallic or multiphase catalysts on support particles. *J. Catal.* 1995;157(1):133–144. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1274>
146. Martin J.E., Herzing A.A., Yan W., Li X.-Q., Koel B.E., Kiely C.J., Zhang W.-X. Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles. *Langmuir.* 2008;24(8):4329–4334. <https://doi.org/10.1021/la703689k>
147. Tunc I., Suzer S., Correa-Duarte M.A., Liz-Marzan L. XPS Characterization of Au(Core)/SiO<sub>2</sub> (Shell) Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2005;109(16):7597–7600. <https://doi.org/10.1021/jp050767j>
148. Diebold U., Pan J.-M., Madey T.E. Growth mode of ultrathin copper overlayers on TiO<sub>2</sub>(110). *Phys. Rev. B.* 1993;47(7):3868–3876. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.3868>
149. Sharp J.C., Campbell C.T. Quantitative modeling of electron spectroscopy intensities for supported nanoparticles: The hemispherical cap model for non-normal detection. *Surf. Sci.* 2015;632:L5–L8. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.08.010>
150. Yang D.Q., Gillet J.N., Meunier M., Sacher E. Room temperature oxidation kinetics of Si nanoparticles in air, determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 2005;97(2):24303(6 p.). <https://doi.org/10.1063/1.1835566>
151. Vazquez-Pufleau M.A. Simple Model for the High Temperature Oxidation Kinetics of Silicon Nanoparticle Aggregates. *Silicon.* 2021;13(3):189–200. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00415-3>
152. Gillet J.N., Meunier M. General equation for size nanocharacterization of the core-shell nanoparticles by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem. B.* 2005;109(18):8733–8737. <https://doi.org/10.1021/jp044322r>
153. Shard A.G., Wang J., Spencer S.J. XPS Topofactors: Determining Overlayer Thickness on Particles and Fibres. *Surf. Interface Anal.* 2009;41(7):541–548. <https://doi.org/10.1002/sia.3044>
154. Patrone L., Nelson D., Safarov V.I., Sentis M., Marine W. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation. *J. Appl. Phys.* 2000;87(8):3829–3837. <https://doi.org/10.1063/1.372421>
155. Hofmeister H., Huisken F., Kohn B. Lattice contraction in nanosized silicon particles produced by laser pyrolysis of silane. *Eur. Phys. J. D.* 1999;9(1–4):137–140. <https://doi.org/10.1007/s100530050413>
156. Werner W.S.M., Smekal W., Powell C.J. *Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis. Version 2.1 User's Guide.* 2017. 134 p. <https://doi.org/10.6028/NIST.NSRDS.100-2017>. Accessed April 01, 2023.
157. Risterucci P., Renault O., Zborowski C., Bertrand D., Torres A., Rueff J.-P., Ceolin D., Grenet G., Tougaard S. Effective inelastic scattering cross-sections for background analysis in HAXPES of deeply buried layers. *Appl. Surf. Sci.* 2017;402:78–85. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2017.01.046>
158. Baer D.R., Wang Y.-C., Castner D.J. Use of XPS to Quantify Thickness of Coatings on Nanoparticles. *Micros. Today.* 2016;24(2):40–45. <https://doi.org/10.1017/S1551929516000109>
159. Pauly N., Tougaard S., Yubero F. Modeling of X-ray photoelectron spectra: surface and core hole effects. *Surf. Interface Anal.* 2014;46(10–11):920–923. <https://doi.org/10.1002/sia.5372>
160. Hajati S., Zaporojtchenko V., Faupel F., Tougaard S. Characterization of Au nano-cluster formation on and diffusion in polystyrene using XPS peak shape analysis. *Surf. Sci.* 2007;601(15):3261–3267. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.06.001>
161. Mansilla C., Gracia F., Martin-Concepcion A.I., Espinós J.P., Holgado J.P., Yubero F., González-Elipse A.R. Study of the first nucleation steps of thin films by XPS inelastic peak shape analysis. *Surf. Interface Anal.* 2007;39(4):331–336. <https://doi.org/10.1002/sia.2509>
162. Mourdikoudis S., Pallares R.M., Thanh N.T.K. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale.* 2018;10(27):12871–12934. <https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>
163. Baer D.R. Guide to making XPS measurements on nanoparticles. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2020;38(3):031201. <https://doi.org/10.1116/1.5141419>
164. Baer D.R., Wang Y.-C., Castner D.J. Use of XPS to Quantify Thickness of Coatings on Nanoparticles. *Micros. Today.* 2016;24(2):40–45. <https://doi.org/10.1017/S1551929516000109>
165. Kjørsvik M., Hermanns A., Dietrich P., Thissen A., Bahr S., Ritter B., Kemnitz E., Unger W.E.S. Detection of suspended nanoparticles with near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2017;29(47):474002(9 p.). <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8b9d>

**Об авторах:**

**Ищенко Анатолий Александрович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: aischenko@yasenevo.ru. Scopus Author ID 6701507307, ResearcherID B-2767-2014, <https://orcid.org/0000-0003-1532-377X>

**Лазов Михаил Александрович**, к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: lazovm@gmail.com. Scopus Author ID 56466030700, <https://orcid.org/0000-0001-8578-1683>

**Миронова Елена Валерьевна**, старший преподаватель кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: mironova.ev.mitht@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8213-7059>

**Путин Алексей Юрьевич**, к.х.н., доцент кафедры общей химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: putin@mirea.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1333-7318>

**Ионов Андрей Михайлович**, д.ф.-м.н., профессор, ведущий научный сотрудник, ФГБУН «Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна» Российской академии наук (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2). E-mail: ionov@issp.ac.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2094-1065>

**Стороженко Павел Аркадьевич**, академик РАН, д.х.н., профессор, научный руководитель ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38). E-mail: bigpastor@mail.ru. Scopus Author ID 9633186700, ResearcherID D-4645-214

**About the authors:**

**Anatoly A. Ischenko**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: aischenko@yasenevo.ru. Scopus Author ID 6701507307, ResearcherID B-2767-2014, <https://orcid.org/0000-0003-1532-377X>

**Mikhail A. Lazov**, Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: lazovm@gmail.com. Scopus Author ID 56466030700, <https://orcid.org/0000-0001-8578-1683>

**Elena V. Mironova**, Senior Lecturer, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: mironova.ev.mitht@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8213-7059>

**Alexey Yu. Putin**, Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: putin@mirea.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1333-7318>

**Andrey M. Ionov**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Leading Researcher, Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences (2, Akademika Osip'yana ul., Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia). E-mail: ionov@issp.ac.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2094-1065>

**Pavel A. Storozhenko**, Academician at the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Scientific Director of State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (38, Entuziastov shosse, Moscow, 111123, Russia). E-mail: bigpastor@mail.ru. Scopus Author ID 9633186700, ResearcherID D-4645-214

*Поступила: 06.06.2022; получена после доработки: 07.11.2022; принята к опубликованию: 27.03.2023.  
The article was submitted: June 06, 2022; approved after reviewing: November 07, 2022; accepted for publication: March 27, 2023.*

---

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 30.04.2023.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 11.5.

Тираж 100 экз. Заказ № 300.

Подписку на печатную версию журнала  
*Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies*  
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,  
[www.akc.ru](http://www.akc.ru).

Подписной индекс: **36924**.

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on April 30, 2023.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 11.5.

100 copies. Order No. 300.

Subscription to the  
*Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies*  
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,  
[www.akc.ru](http://www.akc.ru).

Subscription index: **36924**.

