

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»

**ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
к магистерской диссертации**

Марков Артём Николаевич

(фамилия, имя, отчество)

Институт (факультет) физико-химических технологий и  
материаловедения

Кафедра нанотехнологии и биотехнологии

Группа М18-НТ

Дата защиты «9» июля 2020 г.

Индекс

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ**  
**УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**  
**«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ**  
**УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»**  
**(НГТУ)**

Институт физико-химических технологий и материаловедения  
Направление подготовки (специальность) 11.04.04 Электроника и нанoeлектроника  
(код и наименование)

Направленность (профиль) образовательной программы Физика, химия и технология  
поверхностей и межфазных границ»  
(наименование)

Кафедра «Нанотехнологии и биотехнологии»

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
**МАГИСТРА**  
(бакалавра, магистра, специалиста)

Студента Маркова Артёма Николаевича группы M18-НТ  
(Ф.И.О.)

на тему «Разработка высокоселективных каталитических систем на основе  
иммобилизованных ионных жидкостей на полимерные и неорганические носители в  
процессе диспропорционирования хлорсиланов»  
(наименование темы работы)

**СТУДЕНТ**

Марков А.Н.  
(подпись) (фамилия, и.о.)

\_\_\_\_\_  
(дата)

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

1. По экономической части  
Моисеева И.В.  
(подпись) (фамилия, и.о.)

\_\_\_\_\_  
(дата)

**РУКОВОДИТЕЛЬ**

Воротынцев А.В.  
(подпись) (фамилия, и.о.)

\_\_\_\_\_  
(дата)

2. По экологичности и безопасности  
Трунова И.Г.  
(подпись) (фамилия, и.о.)

\_\_\_\_\_  
(дата)

**РЕЦЕНЗЕНТ**

Буланов Е.Н.  
(подпись) (фамилия, и.о.)

\_\_\_\_\_  
(дата)

3. По нормконтролю  
Воротынцев А.В.  
(подпись) (фамилия, и.о.)

\_\_\_\_\_  
(дата)

**ЗАВЕДУЮЩИЙ КАФЕДРОЙ**

Воротынцев В.М.  
(подпись) (фамилия, и.о.)

\_\_\_\_\_  
(дата)

ВКР защищена \_\_\_\_\_  
(дата)

протокол № \_\_\_\_\_  
с оценкой \_\_\_\_\_

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ**  
**УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**  
**«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ**  
**УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»**  
**(НГТУ)**

Кафедра «Нанотехнологии и биотехнологии»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

\_\_\_\_\_ В.М. Воротынцев

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение выпускной квалификационной работы магистра**

**по направлению подготовки (специальности) 11.03.04 Электроника и наноэлектроника**  
(код и наименование)

Студенту \_\_\_\_\_ Маркову Артёму Николаевичу \_\_\_\_\_ группы М18-НТ  
(Ф.И.О.)

1. Тема ВКР «Разработка высокоселективных каталитических систем на основе иммобилизованных ионных жидкостей на полимерные и неорганические носители в процессе диспропорционирования хлорсиланов»  
(утверждена приказом по вузу от 17.06.2020 № 1067/5)
2. Срок сдачи студентом законченной работы \_\_\_\_\_
3. Исходные данные к работе: зарубежные статьи; отечественная и зарубежная научно-техническая литература; электронные ресурсы сети интернет
4. Содержание расчетно-пояснительной записки (перечень вопросов, подлежащих разработке)  
Литературный обзор:
  - 1) Получение поликристаллического кремния
  - 2) Методы образования пористой структуры полимерных носителей
  - 3) Получение высокопористых функционализированных структур из диоксида кремнияЭкспериментальная часть:
  - 1) Методы характеристики и оценки каталитической активности полученных каталитических систем
  - 2) Разработка органических пористых носителей на основе дивинилбензола (ДВБ) и хлорметилстирола (ХМС)
  - 3) Синтез функционализированных нанопористых структур SiO<sub>2</sub> золь-гель методом из тетраэтоксисилана, трихлорсилана и тетрахлорида кремния с последующей иммобилизацией имидазольных ионных жидкостей
  - 4) Безопасность и экологичность
  - 5) Экономическое обоснование
5. Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)  
Приводятся графические иллюстрации, соответствующие и отражающие тематическое содержание разделов квалификационной работы.

Плакат 1  
Плакат 2  
Плакат 3  
Плакат 4

6. Консультанты по ВКР (с указанием относящихся к ним разделов)

По экономической части ВКР Моисеева И.В.;

По экологичности и безопасности ВКР Трунова И.Г.

Нормоконтроль ВКР Воротынцев А.В.

7. Дата выдачи задания 01.09.2019

<b>Код и содержание Компетенции</b>	<b>Задание</b>	<b>Проектируемый результат</b>	<b>Отметка о выполнении</b>
ОК-1. Способностью использовать иностранный язык в профессиональной сфере	Изучить зарубежные научные статьи для лит обзора по получению ионной жидкости	На основе изученной зарубежной литературы синтезированы имидазоливые ионные жидкости	Выполнено
ОК-2. Способностью использовать на практике умения и навыки в организации исследовательских и проектных работ, в управлении коллективом	использовать на практике умения и навыки в организации заказа реактивов	Заказаны необходимые реактивы для проведения синтезов	Выполнено
ОК-3. Готовностью к активному общению с коллегами в научной, производственной и социально-общественной сферах деятельности	Обучиться работе на ИК спектрометре	Изучена работа ИК Фурье спектрометре с диффузионным отражением	Выполнено
ОК-4. Способностью адаптироваться к изменяющимся условиям, переоценивать накопленный опыт, анализировать свои возможности.	Использовать опыт, приобретённый в магистратуре	Перед проведение ВКР составлен пан его выполнения	Выполнено
ОПК-1. Способностью понимать основные проблемы в своей предметной области, выбирать методы и средства их решения	Определить влияние концентрации полиэтиленгликоля на удельную поверхность SiO <sub>2</sub>	Исследована зависимость концентрации полиэтиленгликоля на удельную поверхность с помощью азотной порометрии	Выполнено
ОПК-2. Способностью использовать результаты освоения дисциплин программы магистратуры	Использовать полученные знания из курса Процессы и аппараты для анализа каталитической активности на авторской установке	Подобраны условия и параметры для определения каталитической активности	Выполнено
ОПК-3. Способностью демонстрировать навыки работы в коллективе, порождать новые идеи	Подобрать реактивы для изменения структуры SiO <sub>2</sub>	Для изменения структуры SiO <sub>2</sub> использовались дополнительные растворители гексан и толуол	Выполнено
ОПК-4. Способностью самостоятельно приобретать и использовать в практической деятельности новые	Изучить работу ГХМС	Освоена теоретически и практически технология термомодесорбционного анализа на ГХМС	Выполнено

знания и умения в своей предметной области			
ОПК-5. Готовностью оформлять, представлять, докладывать и аргументированно защищать результаты выполненной работы	Подготовить выступление по защите ВКР	Подготовлена презентация для демонстрации на экране и печатные плакаты с результатами проведенной работы	Выполнено
ПК-1. Готовность формулировать цели и задачи научных исследований в соответствии с тенденциями и перспективами развития электроники и нанoeлектроники, а также смежных областей науки и техники, способность обоснованно выбирать теоретические и экспериментальные методы и средства решения сформулированных задач	Сформулировать цели и задачи ВКР, а также найти теоретические и экспериментальные методы и средства их решения	Обзор современных методов получения органических и неорганических носителей	Выполнено
ПК-2. Способность разрабатывать эффективные алгоритмы решения сформулированных задач с использованием современных языков программирования и обеспечивать их программную реализацию	Разработать эффективные алгоритмы решения сформулированных задач	Использование пакета Microsoft Excel для обработки полученные результаты на ГХМС	Выполнено
ПК-3. Готовность осваивать принципы планирования и методы автоматизации эксперимента на основе информационно-измерительных комплексов как средства повышения точности и снижения затрат на его проведение, овладевать навыками измерений в реальном времени	Формулирование научно-обоснованных выводов по результатам теоретических и экспериментальных исследований	Проанализировать полученные экспериментальные данные и выявить оптимальный катализатор диспропорционирования трихлорсилана	Выполнено

ПК-4. Способность к организации и проведению экспериментальных исследований с применением современных средств и методов	Проведению экспериментальных исследований с применением современных средств и методов необходимых для проведения анализа	Проведен анализ полученных каталитических систем с помощью сканирующей электронной микроскопии, атомно силовой микроскопии	Выполнено
ПК-5. Способность делать научно-обоснованные выводы по результатам теоретических и экспериментальных исследований, давать рекомендации по совершенствованию устройств и систем, готовить научные публикации и заявки на изобретения	Сделать обоснованный вывод по НИР	По результатам теоретических и экспериментальных данных сделан обоснованный вывод использования каталитической системы и ионной жидкости	Выполнено
ПСК-1. Способностью использовать научно-обоснованные методы и принципы микро-, опто- и наноэлектроники с целью установления их зависимости от чистоты материалов	Использовать научнообоснованные методы и принципы микро-, опто- и наноэлектроники с целью установления большого выхода моносилана	Использованы научнообоснованные методы и принципы микро-, опто- и наноэлектроники для определения выхода моносилана	Выполнено
ПСК-2. Готовностью изучения проблем современных промышленных производств с позиций достижения современной микроэлектроники и наноэлектроники и науки о высокочистых материалов	Изучить проблемы современных промышленных производств микроэлектроники	Выработаны пути решения ряда проблем промышленных производств микроэлектроники	Выполнено
ПСК-3. Способностью к разработке путей промышленного применения новых технологий с повышенным уровнем промышленной и экологической безопасности и энергоэффективности	Разработать технологию применения полученных результатов исследования с повышением уровней промышленной и экологической безопасности и энергоэффективности	Определена экологическая безопасность разработанных систем а, так же экономический эффект от внедрения каталитических систем в производство	Выполнено
ПСК-4. Способностью создания технологии получения новых видов	Создание технологии для получения новой продукции	Создание структур SiO <sub>2</sub> золь-гель методом с использованием	Выполнено

продукции, включая продукцию, полученную с использованием наноразмерных технологий и технологий поверхностей и межфазных границ		полиэтиленгликоля и гексана получаю гексагональную структуру	
ПСК-5. Способностью анализировать состояние научно-технической проблемы путем подбора, изучения и анализа литературных патентных источников	Изучить патентные источники по разработке катализаторов для диспропорционирования трихлорсилана	Изучены патенты и отображены в литературном обзоре	Выполнено
ПСК-6. Способностью разрабатывать технические задания на проектирование технологических процессов производства материалов и изделий электронной техники	Описать механизм дисмутации трихлорсилана	Описан механизм диспропорционирования трихлорсилана до моносилана	Выполнено

Руководитель  А.В. Воротынцев  
(подпись)

Задание принял к исполнению 01.09.2019  
(дата)

Студент  А.Н. Марков  
(подпись)



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ**  
**УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**  
**«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ**  
**УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»**  
**(НГТУ)**

**АННОТАЦИЯ**

**к выпускной квалификационной работе**

**по направлению подготовки (специальности) 11.03.04 Электроника и нанoeлектроника**  
(код и наименование)

Студента Маркова Артёма Николаевича группы M18-НТ  
(Ф.И.О.)

по теме «Разработка высокоселективных каталитических систем на основе иммобилизованных ионных жидкостей на полимерные и неорганические носители в процессе диспропорционирования хлорсиланов»

Выпускная квалификационная работа выполнена на 102 страницах, содержит 36 иллюстраций, 24 таблицы, 2 схемы, библиографический список из 98 источников.

Актуальность: получение каталитических систем на основе пористых полимерных носителей и неорганических носителей иммобилизованных имидазолевыми ионными жидкостями для диспропорционирования трихлорсилана

Объект исследования: напористые структуры SiO<sub>2</sub>, нанопористые структуры ДВБ/ХМС

Предмет исследования: диспропорционирование SiHCl<sub>3</sub>.

Цель исследования: получение новых каталитических систем для увеличения выхода и селективности по моносилану дисмутацией трихлорсилана.

Задачи исследования: разработка каталитических систем на основе структур ДВБ/ХМС с ИЖ и структур SiO<sub>2</sub> с ИЖ.

Методы исследования: Анализ данных, полученных из различных источников.

Структура работы: Работа состоит из введения, литературного обзора из 2 глав, практической части из 3-х пунктов, экономической и экологической части, и заключения

Во введении описано обоснование актуальности выбранной темы исследования

В 1 разделе «Литературный обзор» описаны процессы получения кремния различного сорта; получение пористых органических структур методами мягкого, твердого шаблона и без шаблонов; получение структур SiO<sub>2</sub> с высокой удельной поверхностью.

Во 2 разделе «Экспериментальная часть» описан синтез получение каталитических систем из пористых микросфер ДВБ/ХМС иммобилизованных ИЖ и высокопористых структур

SiO<sub>2</sub> иммобилизованных ИЖ, их физико-химическая характеристика и определение каталитической активности.

В 3 разделе «Безопасность и экологичность» представлены меры, необходимые для безопасного проведения работы.

В 4 разделе «Экономическая часть» представлена рентабельность проекта.

В заключении приведен краткий анализ результатов проделанной работы

Выводы:

1. Разработаны каталитические системы на основе пористых микросфер ДВБ/ХМС иммобилизованных ИЖ на основе имидазола, 1-метилимидазола, 2-метилимидазола и 4-метилимидазола.
2. Разработаны каталитические системы на основе высокопористых структур SiO<sub>2</sub> полученных золь-гель методом из трихлорсилана, тетраэтоксисилана и тетрахлорида кремния иммобилизованных ИЖ на основе имидазола, 1-метилимидазола, 2-метилимидазола и 4-метилимидазола.
3. Изучена каталитическая активность полученных катализаторов в процессе диспропорционирования трихлорсилана.

Рекомендации:

1. \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

 / Марков А.Н.

подпись студента /расшифровка подписи

«05» июля 2020 г.

## Оглавление

Введение .....	7
1 Получение поликристаллического кремния .....	10
1.1 Производство металлургического сорта кремния .....	10
1.2 Основные маршруты производства кремния .....	10
1.3 Процесс Siemens .....	11
1.4 Union carbide процесс .....	14
1.5 Металлургический путь .....	15
1.6 Направленная кристаллизация .....	15
1.7 Вакуумное удаление фосфора .....	16
1.8 Удаление бора газом и плазмой .....	16
1.9 Удаление примесей с помощью рафинирования шлака .....	17
1.10 Диспропорционирование трихлорсилана.....	18
2 Получение пористых органических и неорганических каталитических систем.....	19
2.1 Стабильность пористых материалов.....	19
2.2 Иерархичность пористой структуры .....	20
2.3 Получение органических каталитических систем.....	20
2.4 Методы образования пористой структуры полимерных носителей.....	21
2.4.1 Получение пористых полимерных структур методом твердого шаблона.....	21
2.4.2 Получение пористых полимерных структур методом мягкого шаблона .....	23
2.4.3 Метод получения пористой структуры без шаблонов .....	25
2.5 Получение высокопористых функционализированных структур из диоксида кремния.....	27
3 Практическая часть .....	30
3.1 Методы характеристики и оценки каталитической активности полученных каталитических систем.....	30
3.1.1 Статический метод оценки каталитической активности при диспропорционировании ТХС (аппарат и методология) .....	30
3.1.2 ИК-Фурье-спектроскопия с диффузным отражением (DRIFTS).....	31
3.1.3 SEM, SEM-EDS, AFM .....	31
3.1.4 Термодесорбционный анализ .....	32

<i>ВКР-НГТУ-11.03.04-(М18-НТ)-5-20</i>				
<i>Изм</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>
<i>Разраб.</i>		<i>Марков А.Н.</i>	<i>Мари</i>	
<i>Провер.</i>		<i>Воротынцев А.В.</i>	<i>Ворот</i>	
<i>Н.контр.</i>		<i>Воротынцев А.В.</i>	<i>Ворот</i>	
<i>Утверд.</i>		<i>Воротынцев В.М.</i>		
<i>Пояснительная записка</i>				
		<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
		4	4	102
<i>Нанотехнологии и биотехнологии</i>				

3.1.5	Удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам .....	33
3.1.6	ГХМС. Качественный анализ .....	34
3.2	Разработка органических пористых носителей на основе дивинилбензола (ДВБ) и хлорметилстирола (ХМС).....	34
3.2.1	Синтез и функционализация пористых органических структур.....	34
3.2.2	Характеризация полученных органических каталитических систем (ОКР) .....	36
3.2.3	Каталитическая активность .....	48
3.2.4	Поверхностные явления, ответственные за каталитическую активность..	52
3.3	Синтез функцияинолизированных нанопористых структур SiO <sub>2</sub> золь-гель методом из тетраэтоксисилана, трихлорсилана и тетрахлорида кремния с последующей иммобилизацией имидазольных ионных жидкостей.....	54
3.3.1	Синтез пористых структур с высокой удельной поверхностью и их физико-химическая характеристика .....	54
4	Безопасность и экологичность .....	72
4.1	Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	72
4.2	Организация рабочего места .....	72
4.3	Безопасность производственного оборудования и технологического процесса.	73
4.4	Микроклимат.....	74
4.5	Производственное освещение .....	75
4.5.1	Расчет естественного освещения .....	77
4.6	Пожарная безопасность.....	78
4.7	Мероприятия по снижению вибрации и шума .....	79
4.8	Электробезопасность .....	81
4.9	Защита от электромагнитных полей.....	82
4.10	Защита окружающей среды .....	83
5	Организационный раздел.....	85
5.1	Экономическое обоснование проекта .....	86
5.1.1	Разбивка на этапы .....	86
5.1.2	Определяем количество исполнителей для этапов .....	86
5.1.3	Определяем длительность и трудоемкость этапов.....	87
5.1.4	Рассчитываем затраты на разработку проекта (капитальные вложения)...	87
5.1.5	Рассчитываем экономию по затратам.....	91

5.1.6 Рассчитываем экономический эффект от внедрения проекта (ЧДД) и срок окупаемости .....	92
Заключение.....	93
Список использованной литературы .....	94

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		6

## Введение

Кремний, является самым важным полупроводниковым материалом с момента появления твердотельной электроники в конце 50-х и начале 60-х годов. Сверхчистый кремний (коммерчески называемый поликремний) с удовлетворительными полупроводниковыми свойствами промышленно получают путем перегонки и термического разложения летучих соединений кремния, например трихлорсилана ( $\text{SiHCl}_3$ ) и моносилана ( $\text{SiH}_4$ ).

В настоящее время существует несколько различных методов синтеза поликристаллического кремния. Наиболее распространенный способ называется процессом Siemens. Он основан на термическом разложении трихлорсилана, что приводит к образованию кремния, водорода и соляной кислоты. Большая часть поликристаллического кремния в мире получается этим методом [1]. Но у этого есть определенные недостатки, такие как высокая стоимость и потребление энергии, примеси, большое количество токсичных побочных продуктов.

Основная идея другого способа - термическое разложение силана, которое приводит к получению целевого поликристаллического кремния. Этот процесс не требует высоких температур и токсичных реагентов. Низкая температура синтеза и отсутствие высококоррозионных побочных продуктов позволяют получать кремний чистоты электронного качества. Таким образом, он становится все более привлекательным с точки зрения качества продукции, экономики и экологичности [2–5].

Перспективным способом получения силана является каталитическая дисмутация трихлорсилана, который можно рассматривать как трехступенчатый процесс, описываемый уравнениями реакции [6]:



В качестве катализатора диспропорционирования трихлорсилана обычно используются основания Льюиса [7–12]. Использование органических гомогенных катализаторов приводит к необходимости стадии отделения катализатора от продуктов. Этого можно избежать, используя гетерогенный катализ [13–17].

Существует несколько ключевых особенностей, которым должен удовлетворять гетерогенный катализатор. Прежде всего, катализатор должен выполнять достаточную

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		7

активность. Он включает в себя характер активных центров, высокую удельную поверхность и доступность реакционных центров. Вторым является простота отделения от реакционной смеси и, следовательно, возможность повторного использования.

В настоящее время существует большое количество систем, которые могут быть использованы в качестве катализаторов при диспропорционировании ТХС, например, анионообменные смолы на основе химически инертных матриц с различными функциональными группами, характеризующиеся большими удельными площадями поверхности [18-26]. Существует два типа наиболее часто используемых анионообменных смол для каталитического диспропорционирования ТХС: Amberlyst™ А-21 Dry [27] и Amberlite® IRA-400 [18, 28, 29]. Основным недостатком этих систем является их низкая термостабильность [21], которая лишает возможности увеличения скорости десорбции тетраоксида кремния с активных центров катализатора при более высоких температурах.

Таким образом, решение основных проблем технологии каталитического диспропорционирования трихлорсилана является достаточно актуальной задачей. Во-первых, увеличение выхода и селективности по моносилану (теоретический выход составляет 5,9 %, практический - не превышает 1,2 %), утилизация побочного продукта - тетраоксида кремния, получаемого через реакции гидрирования/восстановления, и его возврат в технологический цикл производства с высокими степенями конверсии и, как следствие, снижение себестоимости поликристаллического кремния, а также увеличение промышленной и экологической безопасности.

В последнее время достаточную популярность приобрели каталитические системы на основе ионных жидкостей (ИЖ), иммобилизованных на различные пористые носители, в связи с их подобием анионообменным смолам, которые являются катализаторами диспропорционирования трихлорсилана и применяются в промышленном масштабе. Примечательная особенность ИЖ состоит в возможности получения катализаторов с активными центрами, имеющими известную химическую структуру и окружение, которое позволяет детально понимать механизмы каталитических превращений и осуществлять научно обоснованный подбор катализаторов с прогнозированием каталитического эффекта за счет варьирования огромного количества сочетаний катион-анион. При этом иммобилизованные катализаторы должны быть устойчивыми к реагентам, обладать воспроизводимостью функциональных свойств, а также достаточно удобно отделяться от продуктов реакции.

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		8

В работе разработаны высокоселективные каталитические системы на основе пористых полимерных носителей, иммобилизованных ионными жидкостями и неорганические носители иммобилизованных ИЖ.

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		9



## 1 Получение поликристаллического кремния

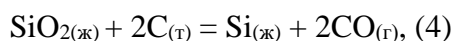
Очистка кремния происходит на разных стадиях, начиная с сырья, которое обычно представляет собой кварцевый песок. Различные процессы очистки приводят к разным уровням чистоты и количеству потребляемой энергии. Наиболее распространенными примесями являются Fe, Al, Ti, Mn, C, Ca, Mg, B, P. В зависимости от сорта кремния, к нему предъявляются пределы концентрации примесей, представленных в таблице 1.

Таблица 1 – Концентрация примесей в сортах кремния

Сорт Si	Массовая доля примесей
Металлургический (MG-Si)	$\approx 10^{-2}$
Солнечный (SoG-Si)	$\approx 10^{-6}$
Электронный (EG-Si)	$\approx 10^{-9} - 10^{-11}$

### 1.1 Производство металлургического сорта кремния

В большинстве случаев кремний, используемый для солнечных элементов, получают из кремния металлургического качества. Его получают восстановлением кремнезема из кварцевого песка углеродом:



Углеродные электроды используются в печи для создания температур около 2000 °С, так что многие примеси становятся летучими. Затем жидкий кремний собирается на дне печи, осушается и охлаждается, в результате чего получается кремний металлургического качества.

### 1.2 Основные маршруты производства кремния

Две наиболее важные цепочки процессов для очистки кремния от кремния металлургического качества (MG-Si) — это процесс Siemens и металлургический путь (рисунок 1).

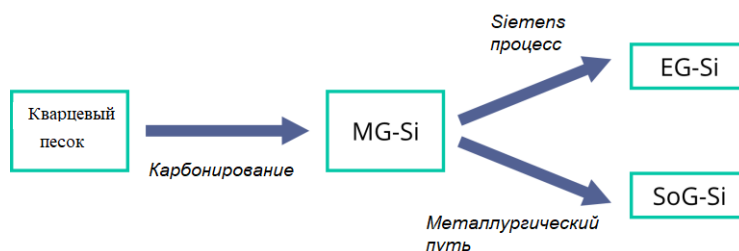
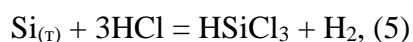


Рисунок 1 – технологический маршрут производства кремния

### 1.3 Процесс Siemens

Процесс Siemens (рисунок 2) является доминирующим процессом производства кремния для электроники и фотоэлектрической промышленности из MG-Si. Трихлорсилан получают гидрохлорированием кремния металлургического качества в реакторе с псевдооживленным слоем [30, 31, 32]:



Эта реакция происходит при 350 ° С, как правило, без катализатора. Конкурирующая реакция:



которая способствует образованию непригодного тетрахлорсилана в молярной пропорции от 10 до 20%.

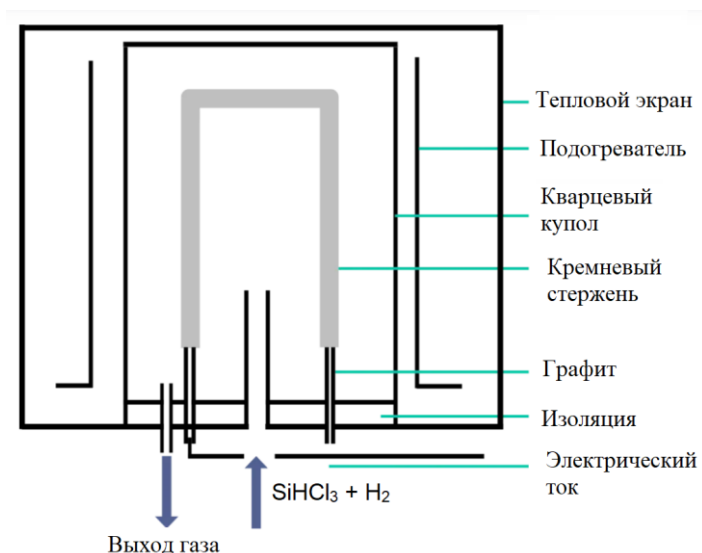
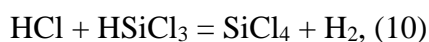
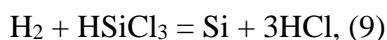
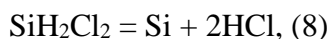


Рисунок 2 – устройство установки Siemens процесса

Трихлорсилан используется из-за его высокой скорости осаждения, его низкой температуры кипения (31,8 °С) и сравнительно высокой летучести, следовательно, простоты очистки от бора и фосфора до уровня ppb. Подходящий трихлорсилан подвергается двойной очистке путем фракционной перегонки, причем на первом этапе удаляются самые тяжелые компоненты, полученные в результате прямого синтеза, а на втором этапе удаляются компоненты, более легкие, чем трихлорсилан, также называемые летучими веществами. Затем высокочистый  $\text{SiHCl}_3$  испаряется, разбавляется водородом высокой чистоты и вводится в реакторы осаждения. Газ разлагается на поверхность нагретых кремниевых затравочных стержней, электрически нагревается до температуры

около 1100 ° С и происходит рост стержней из сверхчистого кремния. Основными реакциями являются:



Поток побочных продуктов реакции, который выходит из реактора, содержит  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ .

Процесс Siemens очень энергоемкий, большая часть энергии рассеивается и теряется. Чтобы избежать осаждения на внутренних поверхностях реакционной камеры, их необходимо охлаждать. Камера разложения состоит из стального колпака, в котором в каждом реакторе размещено 30 или более перевернутых U-стержней [31].

Как показывают реакции (7) - (10), процесс осаждения генерирует побочные продукты. К сожалению, не каждый моль Si, переходит в поликремний. От 3 до 4 моль превращается в  $\text{SiCl}_4$ , связывая большое количество хлора и ценного кремния. Основное промышленное применение тетрахлорсилана заключается в качестве исходного материала для производства пирогенного (также называемого коллоидного) диоксида кремния. Существующий рынок коллоидного кремнезема составляет около 60 000 тонн, измеренный в единицах кремния. В настоящее время это соответствует трехкратному увеличению производства поликремния в 2000 году. Кроме того, значительная часть коллоидного диоксида кремния образуется в результате сжигания производных побочных продуктов в силиконовой промышленности. На ранних стадиях производства поликремния, предприятие по производству коллоидного кремнезема могло поглощать избыток четыреххлористого кремния, образующийся в процессе Siemens. Это объясняет договоренности между производителями поликремния и кварцевого дыма по всему миру. Поскольку производство поликремния росло намного быстрее, чем силиконы и коллоидный кремнезем, вопрос заключался в том, следует ли удалять или рециркулировать тетрахлорсилан. Это стало экологической и экономической необходимостью. Концепция переработки побочного продукта обратно в ценный исходный материал для формирования производственного процесса с замкнутым циклом, как правило, является идеальным предпочтительным решением. Существует два основных химических процесса, применимых для преобразования  $\text{SiCl}_4$  в  $\text{SiHCl}_3$ :

1. Высокая температура восстановления четыреххлористого кремния водородом.

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		12



При температуре около 1000 °С молярная смесь SiCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> в соотношении 1:1 дает приблизительно 20-25% молярного SiHCl<sub>3</sub> в газовой смеси. Этот процесс требует достаточного количества электрической энергии, но имеет явное преимущество в том, что получаемый трихлорсилан имеет очень высокое качество, поскольку оба реагента, тетрахлорид кремния и водород, в основном имеют электронный класс, когда производятся по уравнениям (7) и (10).

2. Гидрирование тетрахлорида кремния в массовом слое металлургического кремния.



В результате этой реакции гидрирования образуется приблизительно 20% трихлорсилана при 500 °С и 35 бар с соотношением SiCl<sub>4</sub> к H<sub>2</sub> в соотношении 1:1 за один проход через кремний металлургического качества в реакторе с псевдоожиженным слоем. Несмотря на свое широко распространенное и доминирующее положение в отрасли, процесс Siemens, как описано выше, имеет следующие недостатки:

- Высокое энергопотребление, более 90% потребляемой мощности теряется на холодные стенки реактора.
- Обычно требуется два источника питания и предварительный нагрев семенных стержней, поскольку затравочные стержни с высоким удельным сопротивлением (~ 230 000 Ом · см) требуют очень высоких источников питания и высоких начальных мощностей для нагрева стержней. Таким образом, отдельный источник питания для кварцевых ламп или индукционного нагрева графитовых стержней используется для предварительного нагрева посевных стержней примерно до 400 °С (~ 0,1 Ом см). Затем можно использовать источники электропитания меньшей мощности для обеспечения непрерывного нагрева и контроля.
- Электрические контакты с посевными стержнями выполнены из графита, который является источником загрязнения.
- Сбой питания (особенно при запуске процесса) вызывает прерывание работы.
- Может произойти образование горячей точки и выгорание нити.
- Проблемы возникают из-за газовых включений и неравномерного осаждения в суставах.
- Газовые потоки и электрическая мощность должны быть отрегулированы во время процесса для достижения оптимальной скорости осаждения.
- Процесс ведется периодически.

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		13

Большое количество побочных продуктов должно быть обработано или переработано

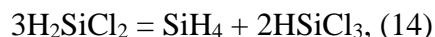
#### 1.4 Union carbide процесс

Основные этапы Union carbide процесса, следующие:

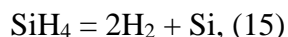
- Гидрирование тетрахлорсилана через массовый слой металлического кремния проводят в реакторе с псевдоожиженным слоем, как уже описано уравнением (12).

- Трихлорсилан отделяют перегонкой, а непрореагировавший тетрахлорсилан возвращают в реактор гидрирования.

- Очищенный трихлорсилан затем обрабатывают в две отдельные стадии через колонки с неподвижным слоем, заполненные ионообменными смолами четвертичного аммония, действующими в качестве катализатора.



Продукты (13) и (14) отделяют перегонкой. Тетрахлорсилан и трихлорсилан возвращают в реактор гидрирования (12) и первую стадию (13) соответственно. Силан дополнительно очищают дистилляцией, а затем пиролизуют для получения поликремния на нагретых кремниевых затравочных стержнях, установленных в металлическом реакторе с колпаком:



При утилизации водорода и хлора единственным требованием к сырью является кремний металлургического качества в гранулированной форме, предназначенный для псевдоожижения. Поскольку реакции (12) - (14) дают низкие фракции подходящих продуктов, а промежуточные соединения три- и тетрахлорсилана перегоняют, рециркулируют и очищают много раз перед превращением в силан. Это приводит к чрезвычайно высокой чистоте силана и последующего поликремния. Он работает как замкнутый процесс [31].

Преимущества использования  $\text{SiH}_4$  состоят в том, что пиролиз можно проводить при более низкой температуре, эффективность конверсии выше и не образуются коррозионные соединения. Полученные таким способом однородные, длинные, плотные, без пустот цилиндрические стержни из поликремния подходят для изготовления монокристаллов методом плавающей зоны.

Недостатком способа на основе моносилана является высокая стоимость, поскольку для превращения трихлорсилана в моносилан требуются дополнительные стадии. Каждая

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		14

рециркуляция неподходящих хлорсиланов дает лишь небольшой процент подходящего силана.

### 1.5 Metallurgical path

Термин «металлургический путь» объединяет различные методы очистки, при которых кремний остается в жидкой или твердой фазе в процессе очистки. Он состоит из цикла разных шагов, представленных на рисунке 3.



Рисунок 3 – Цикл металлургического пути

### 1.6 Directional crystallization

Большинство примесей можно удалить с помощью процесса, называемого направленной кристаллизацией (рисунок 4). При термодинамическом равновесии между твердой и жидкой фазой кремния примеси имеют тенденцию концентрироваться в жидкой фазе. Расплав кремния нагревается электромагнитным полем до температуры плавления. В результате верхняя часть тигля заполнена электромагнитно перемешиваемым жидким кремнием, тогда как нижняя часть заполнена твердым кремнием.

Процесс регулируется таким образом, что фронт затвердевания движется вверх. Это имеет тенденцию концентрировать примеси все больше и больше в верхней части тигля. После полного охлаждения кремния верхняя часть расплава будет удалена. Важно оптимизировать процесс таким образом, чтобы свести к минимуму потери удаляемого кремния и потребление энергии.

Это может быть достигнуто путем концентрирования как можно большего количества примесей в верхней части тигля и путем нагревания и перемешивания расплава

за более короткое время. Для этой цели сочетание экспериментов и численного моделирования имеет решающее значение.

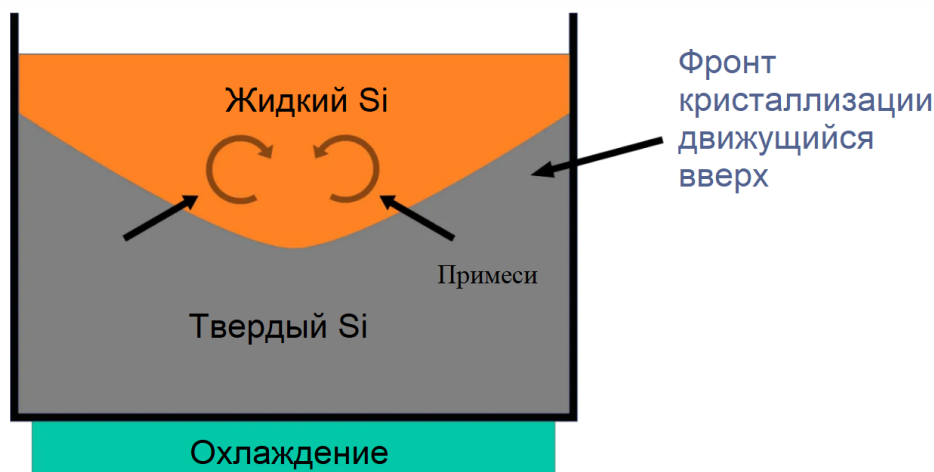


Рисунок 4 – Механизм направленной кристаллизации

Этот процесс хорошо работает для всех примесей, кроме бора и фосфора, которые требуют других типов процессов.

#### 1.7 Вакуумное удаление фосфора

Этот процесс основан на том факте, что под вакуумом фосфор улетучивается гораздо лучше, чем кремний из расплава. Расплав кремния электромагнитно нагревают до жидкого состояния и перемешивают в вакууме. Задачи состоят в том, чтобы получить достаточный вакуум и правильные термодинамические условия для правильного протекания процесса.

#### 1.8 Удаление бора газом и плазмой

Для удаления бора используются два похожих процесса (рисунок 5): процесс плазмы и холодного газа. В обоих случаях кремний электромагнитно нагревают до жидкого состояния и перемешивают до гомогенизации по температуре и составу. В расплаве кремния атомы кислорода и водорода вступают в реакцию с бором, который удаляется в виде газообразного гидроксида бора ( $\text{HBO}_g$ ). Атомы кремния также реагируют с атомами кислорода, но в меньшей степени. Это снижает концентрацию бора в жидком кремнии.

Задача состоит в том, чтобы минимизировать потребление энергии (путем минимизации времени нагрева) и потерь кремния. В связи с этим основными областями исследований являются моделирование сложных явлений переноса, включающих аэрозоли

кремнезема, моделирование плазмы и контроль концентрации кислорода в расплаве, а также повышение точности термодинамических данных.

По сравнению с холодными газами плазменные процессы увеличивают потребление энергии за единицу времени из-за высоких температур, но уменьшают некоторые проблемы с загрязнением аэрозолями кремнезема.

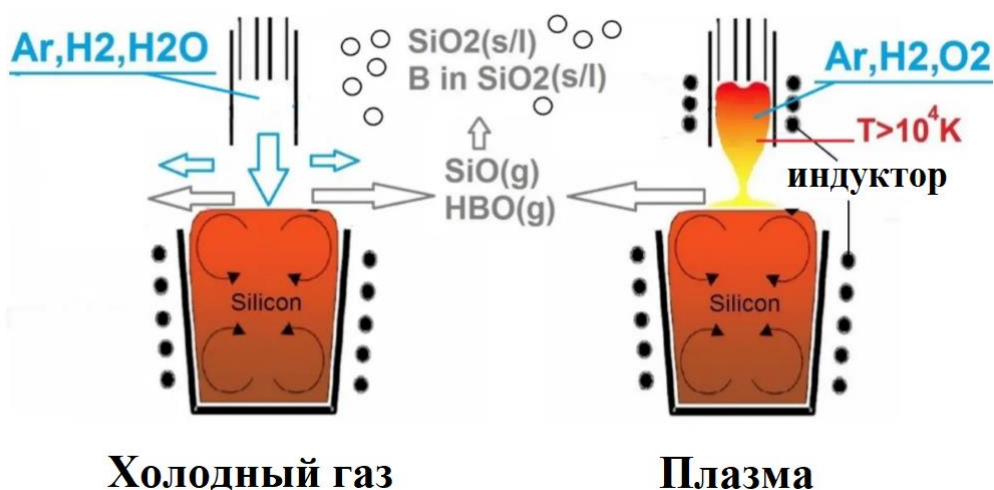


Рисунок 5 – Удаление бора холодным газом и плазмой

### 1.9 Удаление примесей с помощью рафинирования шлака

Очистка шлаком — это процесс, который конкурирует с другими процессами, представленными для удаления бора. В этом процессе (рисунок 6) шлак, обычно сделанный из CaO-SiO, помещают поверх нагретого жидкого кремния. Он поглощает бор из жидкого кремния.

По сравнению с холодными газовыми и плазменными процессами преимущество состоит в том, что удаляются другие примеси. Однако недостатком является расход большого количества шлака, который должен быть чистым от примесей, особенно от бора. Текущее исследование сосредоточено на различных составах шлака и термодинамических данных.



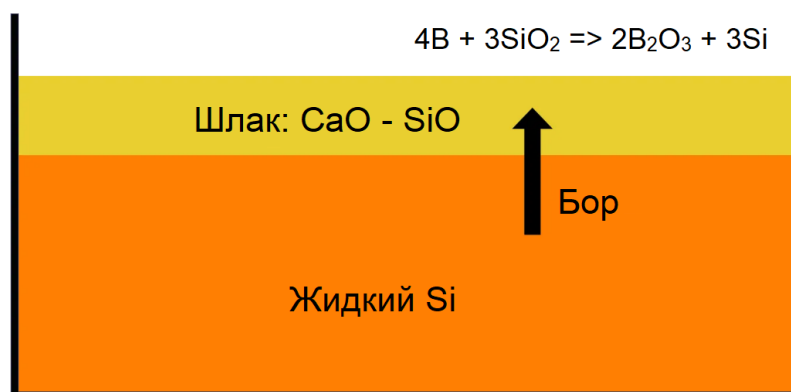


Рисунок 6 – Очистка кремния от бора шлаком

### 1.10 Диспропорционирование трихлорсилана

Трихлорсилан ( $HSiCl_3$ ) является предшественником для синтеза многочисленных кремнийорганических производных и играет важную роль в процессе получения сверхчистого кремния (процесс Siemens) [33].

Кроме того, известно, что высокореакционный трихлорсилан имеет тенденцию к дисмутации в присутствии основания или при высоких температурах. Эти реакции дисмутации часто дают аддукты кислоты Льюиса в качестве промежуточных соединений, приводящих к образованию галогенидов кремния и силана ( $SiH_4$ ) [34].

Wannagat и др. [35] сообщили о первом аддукте 1:2 трихлорсилана и пиридина (Py), который подвергается перераспределению H по сравнению с  $Cl\ HSiCl_3(Py)_2$  в присутствии полярных растворителей с образованием аддуктов пиридина  $H_2SiCl_2$  и  $SiCl_4$ . В 1996 году Fleischer и др. [36] описали дисмутацию бис(дихлорсилил)амин в присутствии замещенных пиридинов (RPy) с получением аддуктов  $H_3SiCl$ ,  $H_2SiCl_2$  и  $HSiCl_3$ . Boudjouk и др. [37] сообщили о первом структурно охарактеризованном аддукте дихлорсилана  $[(teeda) \cdot SiCl_2H_2]$ , полученном в результате дисмутации  $HSiCl_3$  в присутствии N,N,N',N'-тетраэтил-1,2-этандиамина (teeda). Kroke и др. [38] описали реакцию дисмутации  $HSiCl_3(RPy)_2$ , которая демонстрирует различные схемы замещения (R=H, 3-Br, 4-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 4-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) на молекуле пиридина (Py). Во всех этих исследованиях дисмутация трихлорсилана приводит к образованию октаэдрических аддуктов дихлорсилана. В работе [39] синтезировали пятикоординатный аддукт  $aNHC \cdot SiCl_2H_2$  дихлорсилана в мягких условиях при дисмутации трихлорсилана в присутствии aNHC в качестве основания Льюиса.

## 2 Получение пористых органических и неорганических каталитических систем

С момента открытия цеолитов и их успешного промышленного применения, пористые материалы стали актуальным направлением в современной химии, потому что пористые материалы наделены способностью взаимодействовать не только на их поверхности, но и во всем объеме материала вследствие их пористости. В последнее десятилетие область пористых материалов претерпела революционный рост. Ряд новых пористых материалов, таких как металлоорганические каркасы (MOFs) [40], кристаллические ковалентно-органические каркасы (COFs) [41], и аморфные пористые органические полимеры (POPs) [42, 43], вызвали большое внимание не только благодаря их высокой пористости, подобной обычным пористым материалам, таким как цеолиты или активированные угли, но также и их способность включать целевые или множественные химические функциональные группы в пористую структуру с помощью подхода модифицирования снизу вверх или после синтеза. Они были исследованы в качестве перспективных кандидатов для применений в области хранения газа, газоразделения и катализа, а также в качестве полезных платформ для разработки современных функциональных материалов [44, 45]. Катализаторы на основе этих конструируемых пористых структур демонстрируют потенциал для объединения лучших особенности гомогенных катализаторов (простота модификации) и гетерогенных катализаторов (простота извлечения и переработки).

### 2.1 Стабильность пористых материалов

Стабильность пористых материалов является важной предпосылкой для их практического применения, то есть они должны быть достаточно устойчивыми к различным условиям, с которыми они могут столкнуться. Широкий спектр применения цеолитов в промышленных процессах обоснованно объясняется их превосходной термической и гидротермальной стабильностью. COFs и MOFs благодаря своей кристалличности имеют абсолютно одинаковые размеры пор по сравнению с цеолитами, тем не менее, их практическое применение затрудняется их относительно высокой чувствительностью к влаге, особенно в присутствии кислотных или основных химических веществ. Одна из возможностей для этих недостатков состоит в том, что периодические сети COFs и MOFs, связанные молекулярными строительными блоками, собираются посредством обратимых химических реакций образования связей [40, 41]. Принимая во внимание, что POPs, содержащие химически стабильные ковалентные связи, не должны

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		19

страдать от такой деградации каркаса, проявляя высокую химическую и гидротермальную стабильность. Кроме того, они также показывают хорошую термическую стабильность (обычно выше 300 ° C), выдерживая широкий диапазон температур реакции, хотя это намного ниже, чем для неорганических структур. Эти свойства делают POPs потенциально выгодным по сравнению с COFs и MOFs в качестве платформы для развертывания гетерогенных катализаторов из-за их повышенной стабильности, что значительно облегчает восстановление и повторное использование гетерогенных катализаторов на основе POPs [42-48].

## 2.2 Иерархичность пористой структуры

Поры материалов классифицируются на микропоры (<2 нм), мезопоры (2 нм) и макропоры (>50 нм) в соответствии с рекомендацией IUPAC. Иерархическая пористость означает, что пористые материалы содержат два или более вида пор, даже один вид пор имеет более одного распределения пор по размерам. Для каталитических применений катализаторы с единственной микропорой благоприятны для увеличения каталитической селективности, но относительно небольшие микропоры могут ограничивать диффузию реагентов, что приводит к низкой каталитической активности. Решением этой проблемы является введение мезо/макропор в микропористые катализаторы. В результате иерархические пористые катализаторы демонстрируют как превосходные каталитические характеристики, так и превосходные диффузионные свойства [49]. Например, в работе [49] сообщалось, что в цеолитах наличие только одних микропор сильно влияет на массообмен при каталитическом органическом превращении. Введение иерархической структуры в пористость цеолитов значительно улучшает их каталитические свойства, в частности, в отношении каталитического превращения объемных молекул на основе тяжелой нефти.

## 2.3 Получение органических каталитических систем

В последние годы появилось новое направление в катализе - иммобилизация различных активных веществ (металлы, ионный жидкости и др.) на поверхность различных носителей [50-54]. Особый научный интерес представляет выяснение деталей этих процессов, которые можно рассматривать как образование новой сферы лигандов. С практической точки зрения исследования в этом направлении особенно плодотворны и приводят к новым каталитическим системам, которые могут улучшить химическую инженерию и химию полимеров.

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
						20
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Полимерные носители с активными центрами могут быть получены различными способами. Первый — это полимеризация и/или сополимеризация мономеров с необходимыми функциональными группами. Однако при этом возникает ряд проблем, таких как синтез исходных мономеров, взаимодействие каталитически активных центров с двойными связями мономера в процессе полимеризации, требования к растворимости и т.д.

Вторым способом является присоединение функционализированных групп на поверхность пористых гранулированных полимерных шариков, сшитые оптимальным количеством сшивающего агента для удовлетворения требований механической жесткости и проницаемости. Трудности, которые встречаются, являются побочными реакциями, приводящими к неоднородности полимерных носителей и незавершенным реакциям. Когда полимерный носитель разработан, представляется весьма желательным прикрепить определенные функциональные группы к развитой поверхности полимерного носителя.

Радиационно-индуцированная методика газофазной привитой полимеризации представляется наиболее удобной для этой цели [55-58]. Этот метод включает облучение полимерного носителя, контактирующего с газовым мономером, рентгеновскими лучами, гамма-лучами или быстрыми электронами. Активные частицы, то есть ионы свободных радикалов, образуются на поверхности при облучении, и, таким образом, инициируется привитая полимеризация. Важной особенностью метода является тот факт, что он практически не дает гомополимера, и поэтому образованный полимерный слой химически связан с полимерным носителем. Преимущества этого метода заключаются в том, что почти каждый полимер может быть использован в качестве носителя и что на поверхность может быть привито множество различных мономеров. Поскольку должна активироваться только поверхность полимерного носителя, процесс может быть инициирован плазмой тлеющего разряда.

## 2.4 Методы образования пористой структуры полимерных носителей

### 2.4.1 Получение пористых полимерных структур методом твердого шаблона

Твердый шаблон – это метод воспроизведения обратной структуры жесткого шаблона. Большое количество мезомасштабных материалов, таких как наночастицы кремнезема, мезоструктурированные кремнеземы и анодные оксиды алюминия, успешно использовались в качестве твердых матриц, и после травления этих матриц можно окончательно получить четко определенные поры. Технология твердых шаблонов признана прямым и универсальным подходом для получения пористых полимеров. Например, Johnson и др.. [59] сообщили об успешном получении упорядоченных мезопористых

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		21



#### 2.4.2 Получение пористых полимерных структур методом мягкого шаблона

По сравнению с жесткими шаблонами подход мягких шаблонов является универсальным. Так один из наиболее полезных мягких шаблонов, блоксополимеры широко применяются для изготовления сложных структур, особенно для тех, которые имеют четко определенные упорядоченные мезопористые структуры. Существуют две разные роли для блок-сополимеров в процедурах, используемых для синтеза наноструктурированных пористых полимеров. Во-первых, блоксополимеры служат шаблонами пор. В этом процессе блок-сополимеры самостоятельно собираются с предшественниками полимера посредством различных нековалентных взаимодействий с последующим удалением этих блок-сополимеров, оставляя поры в полученных полимерах.

Существует ряд успешных примеров мягкого темплатного синтеза иерархически пористых полимеров, включая фенольные смолы, меламиновые смолы и мочевино-фенолформальдегидные смолы. В частности, серия фенольных смол с различными упорядоченными мезоструктурами, такими как объемно-центрированная кубическая, двумерная гексагональная и гранцентрированная кубическая, была разработана посредством совместной сборки резолей и коммерческих триблок-сополимеров этиленоксида / пропиленоксида (например, F127 и P123) [61]. Примечательно, что мягкие шаблоны в полученных полимерах могут быть успешно удалены промывкой в этаноле или прокаливанием при высокой температуре. На рисунке 7 представлена типичная схема, иллюстрирующая получение упорядоченных мезопористых полимеров с использованием процесса испарения растворителя, инициируемого поверхностно-активным веществом, который индуцируется самостоятельно (EISA).

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		23









## 2.5 Получение высокопористых функционализированных структур из диоксида кремния

На сегодняшний день нанопористые материалы, в частности диоксид кремния, являются достаточно востребованными материалами, применяемыми в различных областях промышленности, за счет уникальных характеристик, таких как высокая химическая и термическая стабильность, а также адсорбционная способность [65, 66]. Важное применение диоксид кремния нашёл как пористый носитель в катализе для создания гетерогенных катализаторов через физическую адсорбцию или ковалентное связывание с ионными жидкостями (ИЖ) с последующим введением активного компонента - наночастиц, так называемые «фаза с нанесенной ионной жидкостью» – SILP (от англ. supported ionic liquid phase) и «катализатор с нанесенной ионной жидкостью» – SILC (supported ionic liquid catalyst). SILP получают путем физической адсорбции ИЖ на поверхности, а SILC получают за счет связывания ИЖ с поверхностью через функциональные группы [67], например силанольные. В кремнеземе силанольные группы находятся как на внешней поверхности, так и располагаются в более глубоких слоях материала. Тем не менее, основное значение для иммобилизации кремнезема ИЖ имеют поверхностные силанольные группы. Они являются более доступными, а также обладают высокой активностью и легче вступают в химические реакции, чем силоксановые, так как протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен легко вступать в реакции обмена.

Как правило, эффективность использования кремнезёмов в качестве каталитических носителей определяется их текстурными характеристиками: удельной площадью поверхности, объемом пор и распределением пор по размерам, поэтому регулирование соответствующих показателей является актуальной и важной задачей [68].

Большой интерес исследователей направлен на разработку нанопористых материалов с высокой удельной площадью поверхности, обычно в диапазоне 1200–1900 м<sup>2</sup>/г рассчитанное по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ) [69]. Чтобы улучшить характеристики получаемых материалов, часто необходимо увеличить удельную площадь поверхности и объем пор. Например, кремнезем МСМ-41 синтезируется методом мягких темплатов, где цилиндрические мицеллы алкиламинов служат матрицами для создания упорядоченной структуры [70]. Удельная площадь поверхности может повышаться с помощью поверхностно-активных веществ, имеющих короткую алкильную длину (C8, C10), с аминовыми неалкильными поверхностно-активными веществами, удельная поверхность таких образцов может достигать 1250 м<sup>2</sup>/г при диаметре пор 2 нм [70, 71].

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
						27
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Кремнезёмы типа SBA-15 имеют не только моодисперсные цилиндрические мезопоры с диаметром в диапазоне 5 – 30 нм, как в MCM-41, но и микропоры в стенках [69]. В синтезах SBA-15 роль поверхностно-активных веществ играют триблок-сополимеры поли(этиленоксид)(ПЭО)-поли(пропиленоксид)(ППО)-поли(этиленоксид). ПЭО является гидрофильным фрагментом, тогда как цепи РРО гидрофобными, что приводит к образованию прямых цилиндрических мицелл с ПЭО снаружи [72]. При взаимодействии SiO<sub>2</sub> с мицеллой, цепи ПЭО располагаются внутри структуры SiO<sub>2</sub>, а после удаления поверхностно-активного вещества промывкой и отжигом, образуются фракции с диаметром пор 1-3 нм [73]. Использование в качестве поверхностно-активного вещества блок-сополимера с относительно большим гидрофильным блоками, такими как Pluronic F127 позволяет получать сферические кремнезёмы [72, 74].

Ионные жидкости на носителе, являются перспективными катализаторами, их кислотность может варьироваться в широких пределах. Путем модификации органического катиона, поверхность катализатора может быть отрегулирована в широких пределах. Это дает доступ к универсальности ионных жидкостей в гетерогенной системе [75]. Обычно иммобилизация ИЖ происходит через силанольные группы с их последующей модификацией. При использовании золь-гель метода нужно правильно выбрать источник SiO<sub>2</sub> для получения пористого носителя с силанольными группами. В настоящее время чаще всего применяют алкоксисиланы, например Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (TMOS) и Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (TEOS) [76, 77].

Методы получения частиц кремнезема можно разделить на два типа: физические и химические методы. Основными широко применяемыми технологиями являются золь-гель метод, темплатный синтез и синтез в пламени [78, 79]. В темплатном синтезе растворенное в органическом растворителе поверхностно активное вещество (ПАВ), образует мицеллы. ПАВ состоит из полярных и неполярных групп, где в присутствии воды полярные «хвосты» организуются, образуя полости с водой. При добавлении алкоксидов кремния в этих полостях образуются наночастицы кремнезема [80]. Полученные таким образом частицы кремнезема имеют большую удельную поверхность, однако мало применяются из-за высокой стоимости. Синтез в пламени проходит путем окисления тетрахлорида кремния (STC) в кислородно-водородном пламени [81]. Технология является достаточно дешевой и применяется для производства ультрадисперсных порошков. Основным недостатком данного метода является сложность контроля фазового состава и размера частиц.

Золь-гель синтез широко применяется в промышленности из-за получения чистых продуктов с возможностью контроля морфологии, фазового состава и размера частиц [82]. В качестве прекурсоров для синтеза кремнезема применяют соединения кремния, способные к гидролизу: алкоксисиланы (TEOS, TES) или неорганические соли силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Основным стадиям золь-гель процесса, при использовании в роли прекурсора TEOS, являются: гидролиз, конденсация, старение, сушка и прокаливание [81-84]. Гидролиз молекул TEOS проходит с образованием силанольных групп. Конденсация силанольных групп образует силоксановые мостики, на которых строится структура кремнезема.

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		29



относительно ТХС. На первой ступени система нагревается до 80 °С с газовой смесью ТХС/He (соотношении 1/20) от линии потока He и испарителя ТХС и впрыскивается в вакуумную систему ввода пробы с давлением 10 кПа (указанным на подключенной токовой петле, к датчику давления). На второй стадии газовую смесь впрыскивали в реактор с катализатором (масса катализатора = 0,4 г), отсекали от вакуумной системы и оставляли на 1 ч при 100 °С. Затем газовую смесь из реактора в момент достижения стационарных условий и термодинамического равновесия определяли количественным анализом на ГХМС (газовый хроматограф, масс-спектрометр) (эксперимент повторяли до тех пор, пока результаты сходились в среднем не менее 3 раз).

Разработанная экспресс-методология оценки каталитической активности позволяет нам быстро сравнивать катализаторы с аналогичными структурными характеристиками и выбирать наиболее активный функциональный фрагмент для дальнейших кинетических исследований.

### 3.1.2 ИК-Фурье-спектроскопия с диффузным отражением (DRIFTs)

Полученные образцы были охарактеризованы с помощью DRIFTs (IRTracer-100 (Shimadzu, Kyoto, Japan)). Минимум 30 сканирований были усреднены по сигналу с разрешением 4 см<sup>-1</sup> в диапазоне 4000-600 см<sup>-1</sup>. Образцы были размолоты в агатовой ступке до консистенции, обеспечивающей минимальный эффект рассеяния в матрице селенида цинка. В каждом случае соотношение смешиваемых компонентов подбиралось таким образом, чтобы можно было зафиксировать поглощение гранул в соответствующем спектральном диапазоне с минимальным фоновым поглощением. Образцы готовились в соотношении 1/9 по массе для сравнения интенсивностей полученных спектров, масса исследуемого порошка для приготовления раствора 50 мг с точностью ± 1 мкг.

### 3.1.3 SEM, SEM-EDS, AFM

Образцы были закреплены на держателе образца с помощью проводящей углеродной клейкой ленты и покрыты пленкой Au/Pd толщиной 3 нм методом магнетронного распыления (Q150R S, Кворум, Великобритания) для компенсации заряда, вызванного электронным пучком.

Морфологические и визуальные характеристики внешнего вида визуализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Merlin, Carl Zeiss, Германия) с использованием встроенного в линзу вторичного электронного детектора при энергии ускорения электронов 5-7 кВ. Вакуум в камере микроскопа составлял 10<sup>-6</sup> мБар.

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(M18-НТ)-5-20	Лист
						31
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Образцы опрыскивали проводящим слоем углерода толщиной 20 нм. Наблюдение с помощью энергодисперсионной спектроскопии (EDS) (C, N, O, Si и Cl картирование) и поверхностей разрушения, которые были подготовлены с помощью жидкого азота, гибридов проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии JSM-6700F (JEOL, Япония). EDS картирование проводилось для характеристики элементного распределения образцов.

Структуру поверхности изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония) с динамическим диапазоном  $30 \times 30 \times 5$  мкм<sup>3</sup>. АСМ-сканирование выполняли с использованием режима постукивания поликремниевыми зондами ETALON (TipsNano, Эстония) с коэффициентом жесткости 3,5 н/м и типичным радиусом наконечника не более 10 нм, высота наконечника составляла от 10 до 15 мкм. Сканирования представляли собой массивы данных размером  $512 \times 512$  пикселей. Подготовку образцов осуществляли путем их фиксации в специальном держателе с использованием клеевых углеродных вкладок (SPI Supplies Division of Probe Inc., США) и очистки их поверхности от пыли этанолом. Чувствительность зонда и точность сканирования сканирующего зондового микроскопа позволили получать изображения поверхности с боковым разрешением 0,2 нм и вертикальным разрешением 0,01 нм. Уровни аппроксимации составляли 30 мкм, 10 мкм и 3 мкм. Для проверки воспроизводимости АСМ-сканирование проводилось на разных участках исследуемых образцов. Эксперименты проводились в условиях окружающей среды. Чтобы устранить возможные артефакты перекрестных помех (дефекты изображения, вызванные сканером перекрестных помех), во время сканирования была применена автоматическая коррекция линейного шума (AFM с обратной связью). Согласно AFM-сканированию были получена средняя арифметическая высота шероховатости ( $R_a$ ) и средняя глубина шероховатости ( $R_z$ ). Базовая длина (длина линии, используемой для выбора неровностей) составляла 3 мкм. Обработка полученных изображений AFM и их анализ выполнялись программным обеспечением SPM Manager ver. 4.02 (Shimadzu, Япония).

### 3.1.4 Термодесорбционный анализ

Термодесорбционный анализ в сочетании с выделенным газообразным анализом (Direct EGA-MS) выполняли на программируемом по температуре двойном пиролизаторе EGA / PY-3030D (Frontier Laboratories, Japan), включенном в ГХМС QP-2010Plus (Shimadzu, Япония). Для проведения эксперимента чистую чашку для образцов из нержавеющей стали, загруженную приблизительно 100 мг образца, помещали в кварцевую трубку для пиролиза.

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(M18-НТ)-5-20	Лист
						32
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Кварцевая трубка погружалась в трубчатой печи, которая обеспечивала равномерный нагрев и поддерживала температуру пиролиза в соответствии со следующей температурной программой:

1) Для пористых органических систем. При потоке гелия со скоростью 50 мл / мин, при этом на пиролизере была снижена до 1 мл / мин на капиллярной колонке с помощью разветвителя: 1-й этап - выдержка при 323 К в течение 10 мин, после чего на 2-м этапе образец нагревался в диапазоне 323–773 К (10 К / мин).

2) Для пористых неорганических систем. При потоке гелия со скоростью 50 мл / мин, при этом на пиролизере была снижена до 1 мл / мин на капиллярной колонке с помощью разветвителя: 1-й этап - выдержка при 323 К в течение 5 мин, после чего на 2-м этапе образец нагревался в диапазоне 323–1273 К (10 К / мин).

На втором этапе идентификация полученных хроматографических пиков осуществлялась с помощью масс-селективного детектора. Ионизацию в масс-спектрометре осуществляли электронной ионизацией (ЭИ) при 70 эВ, а диапазон масс от 12 до 500 мкм сканировали со скоростью 2000 с/сканирование. Продукты реакции разделяли на 2,5 м трубке, изготовленных из Ultra ALLOY EGA (Frontier Laboratories, Japan), при 573 К (30 мин) с помощью выбранного мониторинга ионов, газ-носитель-гелий. Продукты реакции идентифицировали с помощью базы данных масс-спектров NIST-11 и программного обеспечения «GCMS Real Time Analysis». Температурная стабильность образцов определялась 3-сигма-методом, в то время как характеристика массового сигнала в 3 раза превышала фоновый сигнал, определялась соответствующая температура.

### 3.1.5 Удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам

Удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам измерялась на приборе Sorbi MS (МЕТА, Россия). Перед началом измерения, проводилась дегазация на станции подготовки образцов SorbiPrep в потоке аргона при температуре 250 °С в течении 1 ч. Распределение пор по размерам определялось по ветви изотермы адсорбции с использованием метода ВЈН, полный объема пор – по методу ВЈН в диапазоне давлений 0.95-0.98. Измерение удельной поверхности – по многоточечному методу БЭТ в интервале относительных парциальных давлений  $P/P_0$  0.06-0.2, внешняя удельная поверхность – по методу де Бура – Липпенса (STSA) в диапазоне давлений 0.2-0.5. Метод БЭТ позволяет определить удельную площадь поверхности микро- и мезопор с использованием модели монослоя. Метод STSA измеряет удельную площадь поверхности мезо-, макропор и внешней удельной площади поверхности по методу многослойной модели [85]. Форма пор

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		33



определялась по петле гистерезиса изотермы адсорбции-десорбции. В качестве газа адсорбата использовался азот.

### 3.1.6 ГХМС. Качественный анализ

Качественный анализ основных продуктов реакции «ex-situ» проводился на GCMS - QP2010Plus (Shimadzu, Япония) с вакуумной системой ввода проб через автоматический впрыскивающий клапан (Valco Instruments Co Inc, США). Продукты, которые были получены в реакции, разделяли на капиллярной колонке Restek Rtx-200 (60 м, 0,25 мм ID, пленка 1,0 лм) с неподвижной фазой на основе трифторпропилметилполисилоксана с поперечными связями при 323 К в течение 15 мин; газ-носитель - гелий. Продукты реакции идентифицировали с помощью базы данных масс-спектров NIST-11 и на основе m/z образовавшихся фрагментов и программного обеспечения «GCMS Real Time Analysis». Согласно полученным данным основные продукты состояли из SiH<sub>4</sub> (m / z 30), SiH<sub>3</sub>Cl (m/z 64), SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (m/z 99), SiHCl<sub>3</sub> (m/z 133), SiCl<sub>4</sub> (m/z 170) с помощью режима SIM (выбор ионного мониторинга) в масс-спектрометре и абсолютной калибровки чистыми реагентами.

## 3.2 Разработка органических пористых носителей на основе дивинилбензола (ДВБ) и хлорметилстирола (ХМС)

### 3.2.1 Синтез и функционализация пористых органических структур

Микросферы сополимера ДВБ/ХМС получали путем радикальной сополимеризации в суспензии [86, 87] из 4 мл ДВБ (33% сшитого агента), 8 мл ХМС, 6 мл толуола и 6 мл гептана. В качестве порогенов использовался водный раствор 3% NaCl, 5% поливиниловый спирт (ПВС) и 0,13 г 2,2-азобисизобутиронитрила для инициирования реакции. Прделанные синтезы позволили разработать высоко воспроизводимую технику, суть которой заключалась в ультразвуковой дисперсии. На первом этапе, ультразвуковым диспергированием смеси органической и неорганической фаз на стадии зародышеобразования и четкой выдержке временного диапазона на стадиях смешения органической фазы с порогенами (15 минут) и смешения органической и водной фаз (45 минут). На втором этапе органическую и водную фазы смешивали в ультразвуковой бане верхнеприводной мешалкой (300 об / мин, пропеллерная мешалка) в течение 45 минут. На третьей стадии реагенты помещали в ванну с силиконовым маслом и перемешивали при 80 ° С в течение 6 часов. Через 6 ч продукт трижды промывали горячей водой и дважды этанолом для удаления с поверхности ПВС. Далее примеси, порогены и непрореагировавшие мономеры экстрагировали с использованием аппарата Сокслета (1

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		34

день в ацетоне, 2 дня в этаноле). После экстракции полимерные микросферы сушили в вакуумной (2 мБар) шкафу в течение 1 дня при 110 С. Полученные таким образом полимерные микросферы имели смешанную мезопористую и макропористую структуру с высокой степенью монодисперсии. Схема получения целевых микросфер и SILLP приведена на рисунке 11.

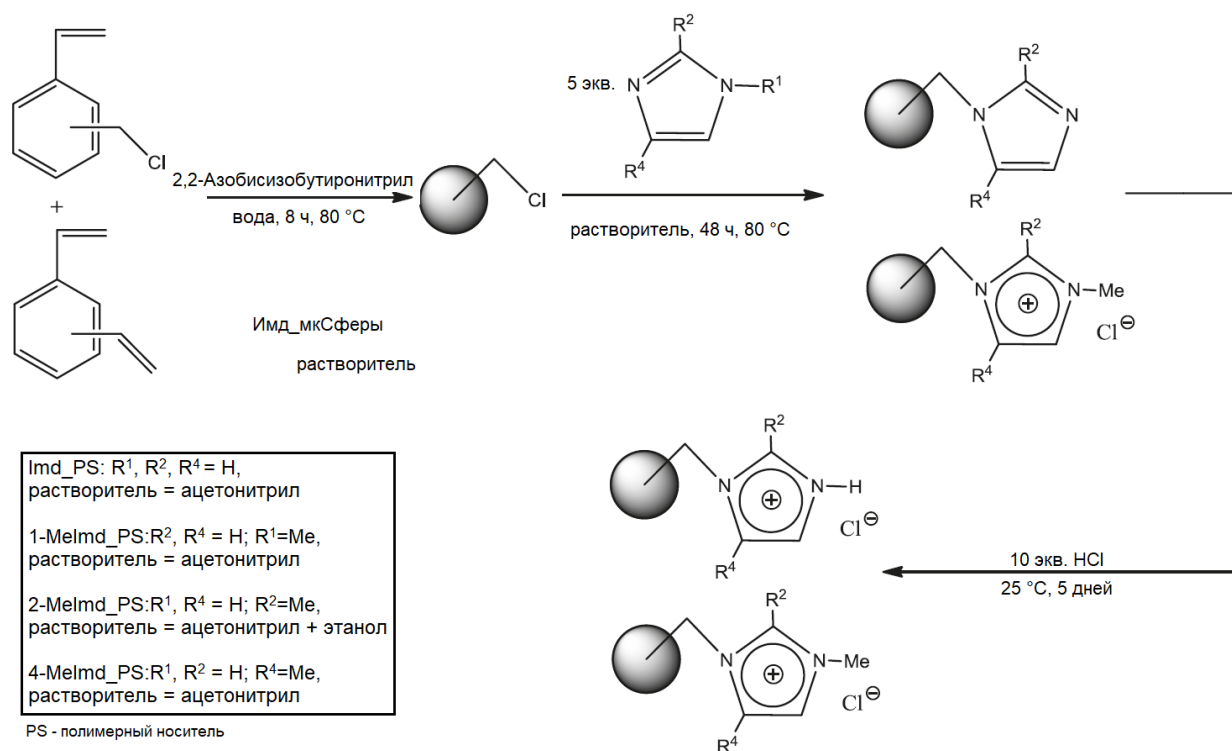


Рисунок 11 - Схема синтеза полимерных микросфер и функционализация производных имидазола

Функционализированный полимер получали реакцией исходных микросфер ДВБ/ХМС в 5-ти эквивалентном соотношении (содержание метилхлоридных групп рассчитывали в предположении, что ДВБ и ХМС реагировали в соотношении 1:4) соответствующего производного имидазола (или самого имидазола) в подходящем растворителе при медленном перемешивании и нагреве 80 ° С в течении 48 ч [88]. Избыток имидазола или его производного удаляли экстракцией с использованием аппарата Сокслета (этанол, 1 день). Далее промежуточный продукт засыпали в 1 М раствор соляной кислоты при температуре окружающей среды в течение 5 дней. После чего, перед оценкой каталитической активности, продукт сушили в проточной печи Не в течение 6 часов при 110 ° С.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

### 3.2.2 Характеризация полученных органических каталитических систем (ОКР)

Для получения органических каталитических систем (ОКР) были получены пористые полимерные подложки на основе сополимеров дивинилбензола (ДВБ) и хлорметилстирола (ХМС) и функционализированные производными имидазола. Выбор исходной полимерной матрицы был обусловлен ее хорошими физико-химическими характеристиками, экономичностью и способностью варьировать структуру (синтез микро-, мезо- и макропористых полимерных подложек) в широком диапазоне путем изменения условий синтеза. Получение микро-, мезо- и макропористых микросфер «Merrifield» описывается в литературе как простой процесс с препаративной точки зрения, однако на практике получение образцов с определенными характеристиками затруднено. Даже точное повторение методик, описанных в опубликованных статьях [89-93], не позволило получить микросферы с заявленными характеристиками. Вероятно, это связано с неточностью описания экспериментальных данных в статьях. Однако авторы упомянутых выше работ часто утверждают, что радикальная суспензионная полимеризация является довольно «капризным» процессом, и не всегда возможно воспроизвести процедуру синтеза. В связи с этим в данной работе был разработан метод синтеза монодисперсных образцов с высокой воспроизводимостью структурных характеристик.

При полимеризации в суспензии размер исходных капель эмульсии зависит от баланса между разрушением капли и коалесценцией, который, в свою очередь, контролируется типом и скоростью используемого перемешивания. Для усиления перемешивания использовали ультразвуковую дисперсию и точные (экспериментально установленные) временные интервалы.

Распределение размеров полученных полимерных микросфер лежит в интервале от 0,2 до 0,5 мкм. Они имеют пористую структуру со встроенными полыми пузырьками диаметром 2–4 мкм, что видно на полученных СЭМ-изображениях (рисунок 12). В процессе полимеризации поры диаметром от десятков до сотен нанометров образовались в результате пропитывания растущей полимерной цепи толуолом. И полые пузырьки образовались из-за фазового разделения гептана, который является плохим растворителем для полистирола и производных из цепной системы толуол-ХМС-ДВБ-полимер, по мере увеличения доли полимера в фазе. Как и следовало ожидать, эти полые пузырьки имеют довольно узкое распределение по размеру, так как растущие капли гептана отделяются друг от друга полимерными цепями во время полимеризации. Узкое распределение микросфер по размерам можно объяснить эффектом ультразвуковой обработки, поскольку он размешивает капли мономера и обеспечивает равномерное распределение зарождающихся

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		36

цепей на ранних стадиях полимеризации путем разрыва полимерных цепей, превышающих некоторую длину, что определяется мощностью ультразвукового излучателя и составом звуковой волновой среды.

Размер микросфер в поперечном сечении определяли с использованием СЭМ-изображений (размер образца составлял 100 мкм). Затем из диапазона значений был сформирован межвалочный упорядоченный образец. Оптимальное количество интервалов  $k$  измерялось по формуле Стерджеса:  $k = \log_2 n + 1$ , где  $n$  - размер выборки. Для выбранного размера выборки оптимальное количество интервалов было около 8. Затем было подсчитано количество значений, попадающих в каждый интервал, и была построена гистограмма (рисунок 13).

Микросферы имеют средний диаметр 410 мкм, а коэффициент вариации (CV) составляет около 14%. Значительное значение параметра CV связано с наличием двух пиков (387 мкм и 453 мкм) на гистограмме рисунок 13.

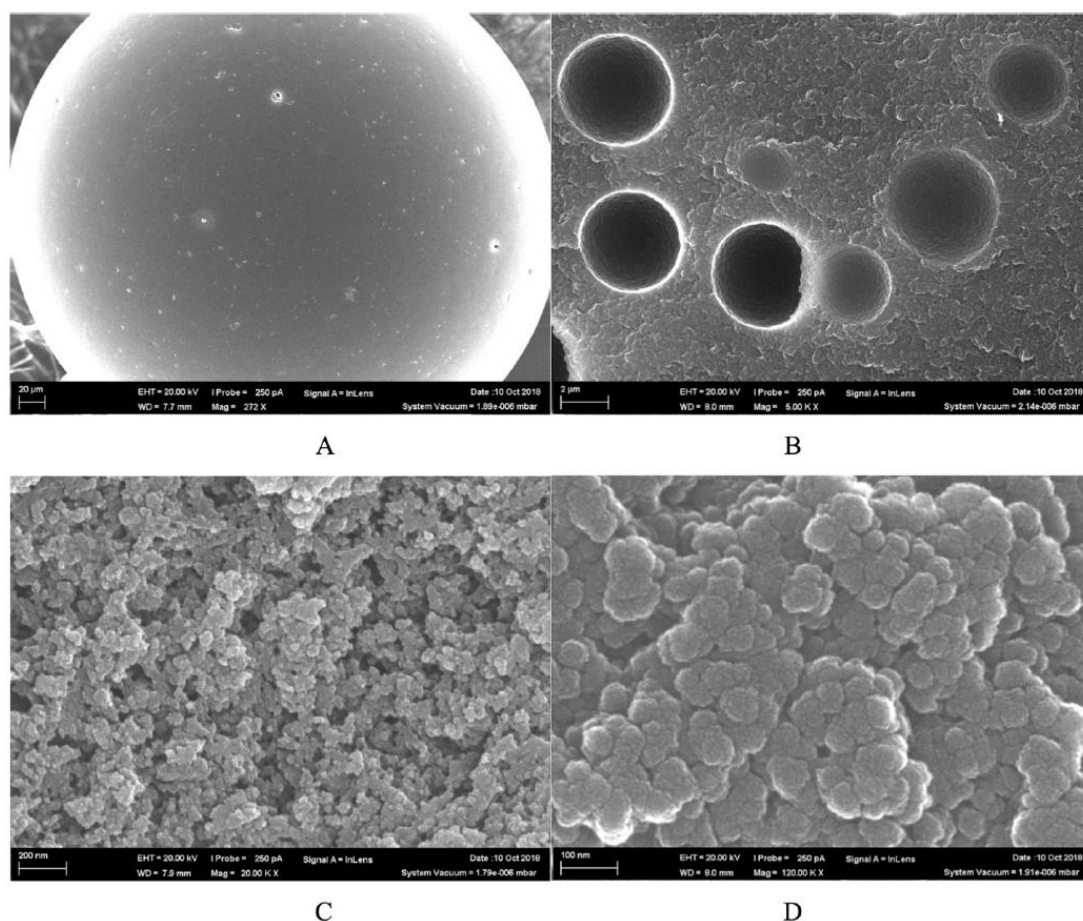
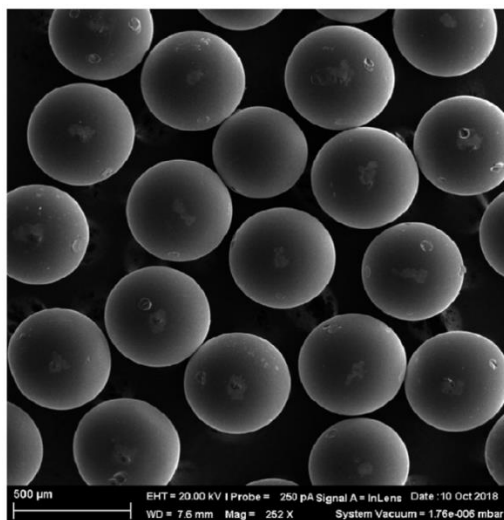
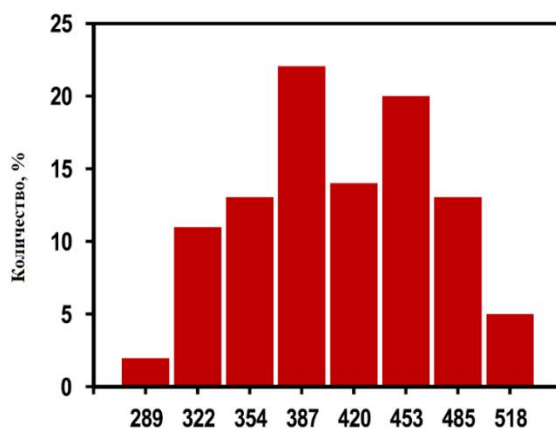


Рисунок 12 - СЭМ-изображения 4-мерных SILLP (А - вид сбоку 272 X, В - вид разреза 5000X, С - вид внутренней поры 503,300X, D - вид внутренней структуры пор 120,000)



А

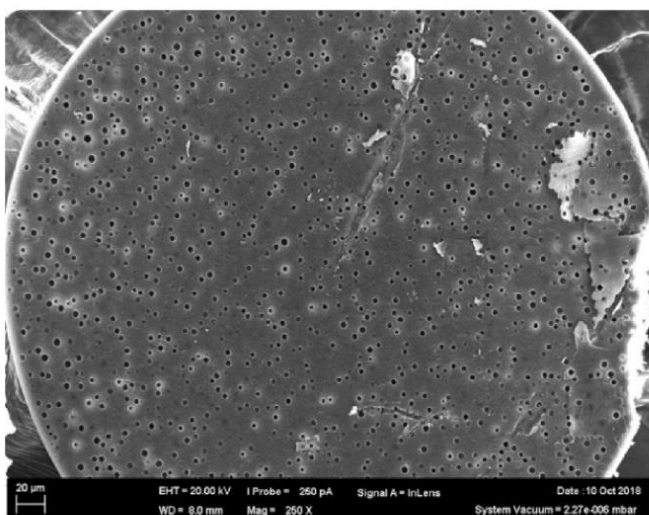


Диаметр частиц, мкм

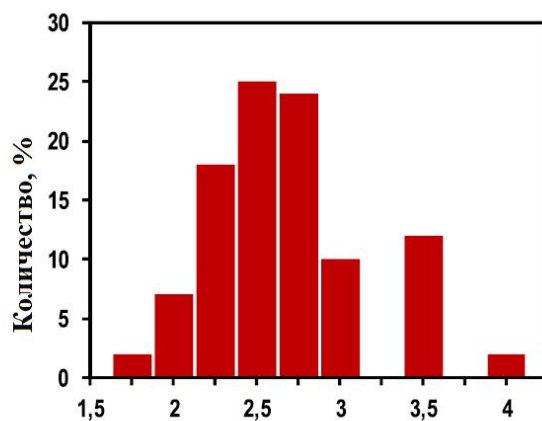
В

Рисунок 13 - Гистограмма распределения микросфер по размерам для образца, содержащего 33% ДВБ и 67% ХМС

СЭМ-микротографии фрагментов микросфер (рисунок 14А) иллюстрируют однородную пористую структуру. Размеры поперечного сечения этих пор были определены (размер образца 100) и проанализированы статистически (рисунок 14В).



А



Диаметр пор, мкм

В

Рисунок 14 - СЭМ-изображения поперечного сечения образца, содержащего 33% ДВБ и 67% ХМС для проведения статистического анализа (А), и гистограмма распределения макропор по размерам (В) для того же образца

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

Наблюдаемые поры имеют средний диаметр 2,67 мкм, а коэффициент вариации (CV) составляет около 17%. Большое значение параметра CV объясняется наличием двух хорошо выраженных отсеков (в области 3,25 мкм и 3,75 мкм) в распределении пор по размерам.

Мезопористые подложки имеют преимущества перед микро- и макропористыми. Удельная площадь поверхности увеличивается с уменьшением диаметра пор, поэтому подложка с той же массой, но поры с меньшим диаметром будут иметь большую удельную площадь поверхности. Но с уменьшением диаметра пор газотранспортные свойства носителя ухудшаются из-за увеличения сопротивления потока. Таким образом, мезопористые подложки представляют собой компромисс между удельным размером поверхности и характеристиками переноса газа подложки.

Мы использовали два метода измерения (BET и STSA), так как метод BET позволяет измерять микропоры и мезопоры с использованием однослойной модели, а метод STSA подходит для расчета мезопор, макропор и удельной поверхности внешней поверхности (но не микропор, поскольку микропоры уже находятся в диапазоне относительных давлений от 0,1 до 0,5, в которых работает метода STSA), используя многослойную модель [94]. Так, для смол, содержащих преимущественно мезопоры и макропоры, удельная площадь поверхности STSA всегда больше, чем у BET. Как показано в таблице 2, наши смолы имеют мезопористую и макропористую морфологию. Уменьшение удельной площади поверхности (как BET, так и STSA) и безразличие между измерениями методами BET и STSA позволяет сделать вывод, что во время функционализации самые маленькие поры были закрыты или заполнены, поскольку полярные фрагменты имидазолия притягивают опорные цепи внутрь и затрудняют удаление растворителя. Уменьшение удельной площади поверхности становится наиболее очевидным в случае 1-MeImd<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Это можно объяснить конденсацией избытка 1-метилимидазола в порах размером менее нескольких нанометров. Что касается уменьшения доли пор диаметром 14 нм в совокупном объеме пор, следует отметить, что наше оборудование позволяет измерять объем пор только пор диаметром менее 100 нм. Таким образом, хотя микропоры закрыты или заполнены в результате функционализации, некоторые макропоры также становятся меньше и доступны для измерения объема пор нашим оборудованием. Увеличение отношения  $dV_{14nm}/V_{sum}$  в случае 4-MeImdH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> можно рационализировать, предполагая, что на этапе функционализации неполярные молекулы 4-метилимидазола имеют большее сродство к полимерной цепи и более склонны к закрытию микропор, чем сужать макропоры.

Таблица 2 - Структурные свойства органических каталитических систем с другим функциональным фрагментом

№	Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	$S_{\text{STSA}}$ ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	Удельный объем пор ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	Средний диаметр пор (нм)	$dV_{14\text{nm}}/V_{\text{sum}}$ (%)
1	Пористая подложка (PS)	70.0	85.4	0.223	14.998	39.9
2	PS / $\text{ImdH}^+\text{Cl}^-$	64.9	73.2	0.211	14.998	35.9
3	PS / 1-Melmd $^+\text{Cl}^-$	40.8	34.9	0.180	14.998	37.1
4	PS / 2-Melmd $^+\text{Cl}^-$	63.1	70.3	0.219	14.998	35.8
5	PS / 4-Melmd $^+\text{Cl}^-$	61.4	64.4	0.215	14.998	46.7

Во всех случаях функционализация прошла успешно - имидазольный заменитель прикреплен к полимерной подложке посредством химического взаимодействия. Влияние функционализации на морфологические свойства носителя в большинстве случаев незначительно, однако для 1-метилимидазола уменьшение удельной площади поверхности можно отнести к конденсации 1-метилимидазола (это жидкость) в микропорах полимерной матрицы.

По данным низкотемпературной адсорбции азота при 77 К и изотерме десорбции получено распределение пор по размерам (рисунок 15). Максимальный диаметр пор составляет 15 нм, что вместе с петлей гистерезиса указывает на мезопористую структуру образца.

Интересный факт: при сравнении рисунка 15А и рисунка 15В можно заметить аналогичное распределение пор по размерам относительно их общего объема с характерными максимумами в области 2,5 мкм и 15 нм (наиболее интенсивный максимум) и диапазоном 3,5 мкм и 56 нм (наименее интенсивный максимум) и две рецессии. Сходство этого распределения в нанометровом и микрометровом масштабе, по-видимому, обусловлено двумя разными методами, применяемыми при синтезе. Мезопоры с максимумом при 15 нм образуются при ультразвуковом диспергировании на стадии нуклеации смесью порошков. Во время этого процесса измельчение полимерных цепей и их сборка по типу «слоеного пирога» происходит одновременно с захватом нанометровых пузырьков порошка, которые формируются с помощью ультразвукового поля. Макропоры с максимумом 3,5 мкм возникают во время полимеризации суспензии при механическом перемешивании (перемешивание с помощью верхнего привода). В ходе этого процесса макроцепи растут, а сферические частицы представляют собой образование с захватом пузырьков порошковой смеси микронных размеров. Однако есть и другое объяснение,

основанное на использовании смеси, содержащей два разных порогена (гептан и толуол). Дело в том, что во время полимеризации поры диаметром десятки и сотни нанометров образуются из-за смачивания растущей макроцепи толуолом и образования полых пузырьков микронных размеров при фазовом разделении с гептаном, который является плохим растворителем для полистирола и его производные.

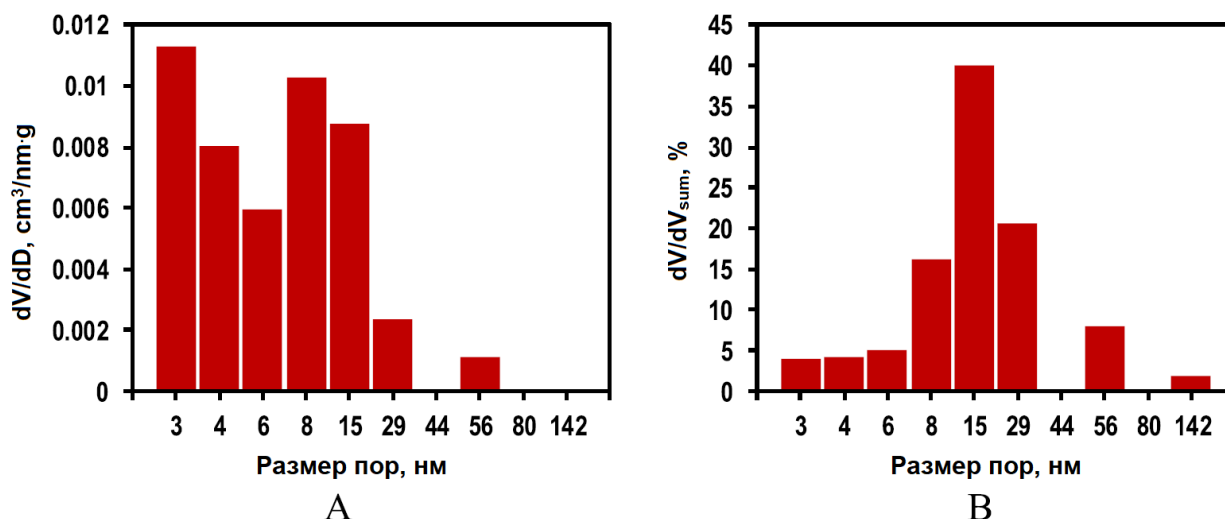


Рисунок 15 - Распределение пор по размерам пористой подложки (33% ДВБ, 67% ХМС) (А - распределение пор по размерам, В - распределение пор по размерам относительно их общего объема)

Согласно АСМ-сканированию (рисунок 16), поверхность микросфер состоит из глобулярных элементов с различными размерами и имеет свободно упакованную структуру с двумя типами неровностей поверхности: (А) - мелкая шероховатость и (В) - крупномасштабная шероховатость. Поскольку функция распределения максимумов (согласно профилю поверхности) является унимодальной, среднеарифметическую высоту шероховатости ( $R_a$ ) и среднюю глубину шероховатости ( $R_z$ ) можно использовать в качестве количественных параметров неровностей поверхности. В этом случае  $R_a$  коррелирует с амплитудой мелкомасштабной шероховатости, а  $R_z$  - с крупномасштабной. По результатам АСМ,  $R_a$  составляет около 30 нм, а  $R_z$  составляет около 130 нм.



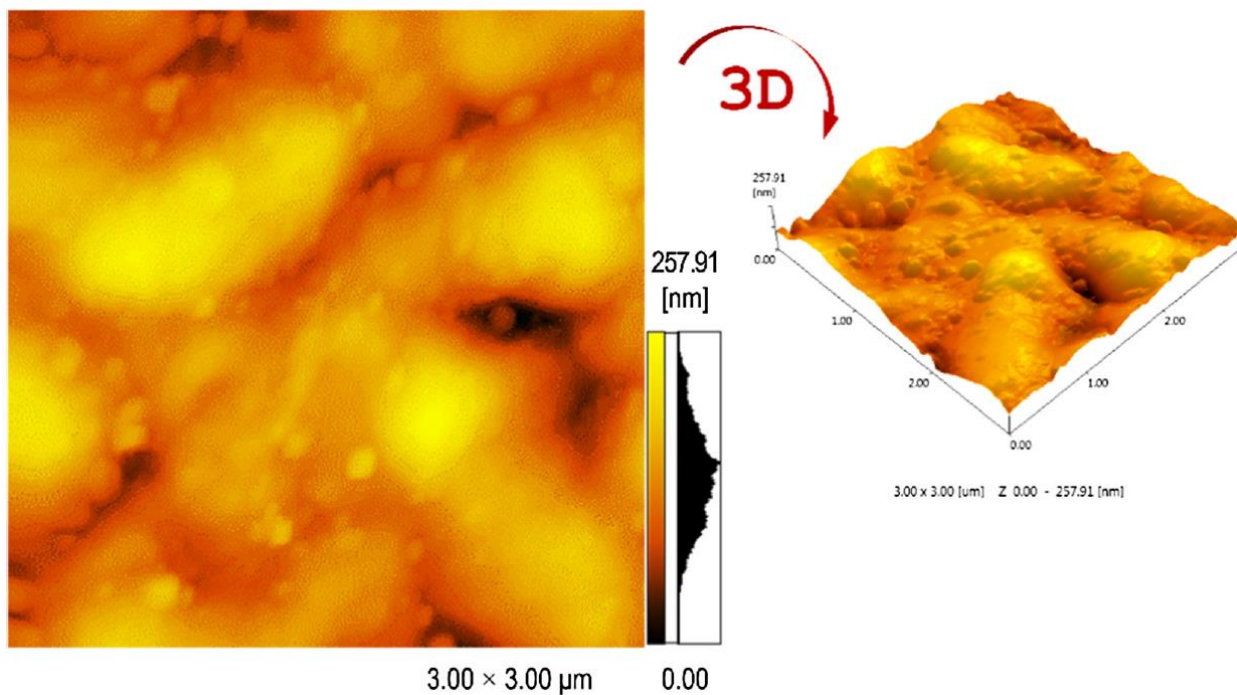


Рисунок 16 - АСМ-изображения поверхности микросфер

Для определения элементного распределения образцов были проведена энергодисперсионная спектроскопия (EDS анализ). На рисунке 17А изображена многоцветная многослойная микрофотография СЭМ. Соответствующие элементные отображения для С, Сl и N показаны на рисунке 17 (В, С и D соответственно). На рисунке 18 показан вид сбоку и внутренняя часть в разрезе.

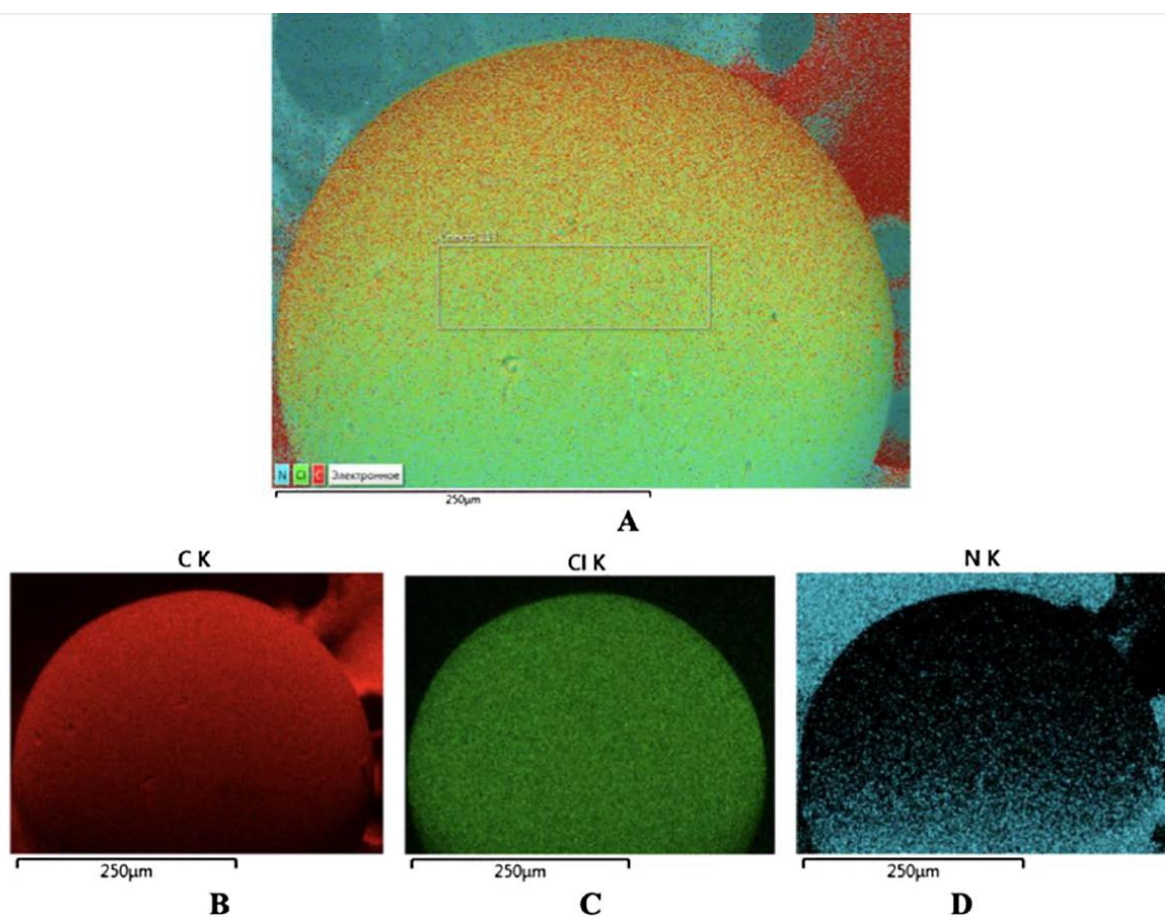


Рисунок 17 - Карты ложных цветов EDS анализа: А – общая карта, той же области В - углерод, С – хлор, D - азот (вид сбоку)

EDS анализ отображает однородное распределение N-элемента в выбранной области, что указывает на наличие N как на поверхности подложки, так и во внутренней структуре. N-картирование демонстрирует более плотное распределение на виде сбоку, чем на области внутри, что указывает на слегка N-богатую природу структуры микросферы, что объясняет сложность функционализации хлорметилстирола имидазолом из-за ограничений диффузии. Что касается картирования C, Cl, то видно равномерное распределение элементов, что характерно для однородной структуры полимера.

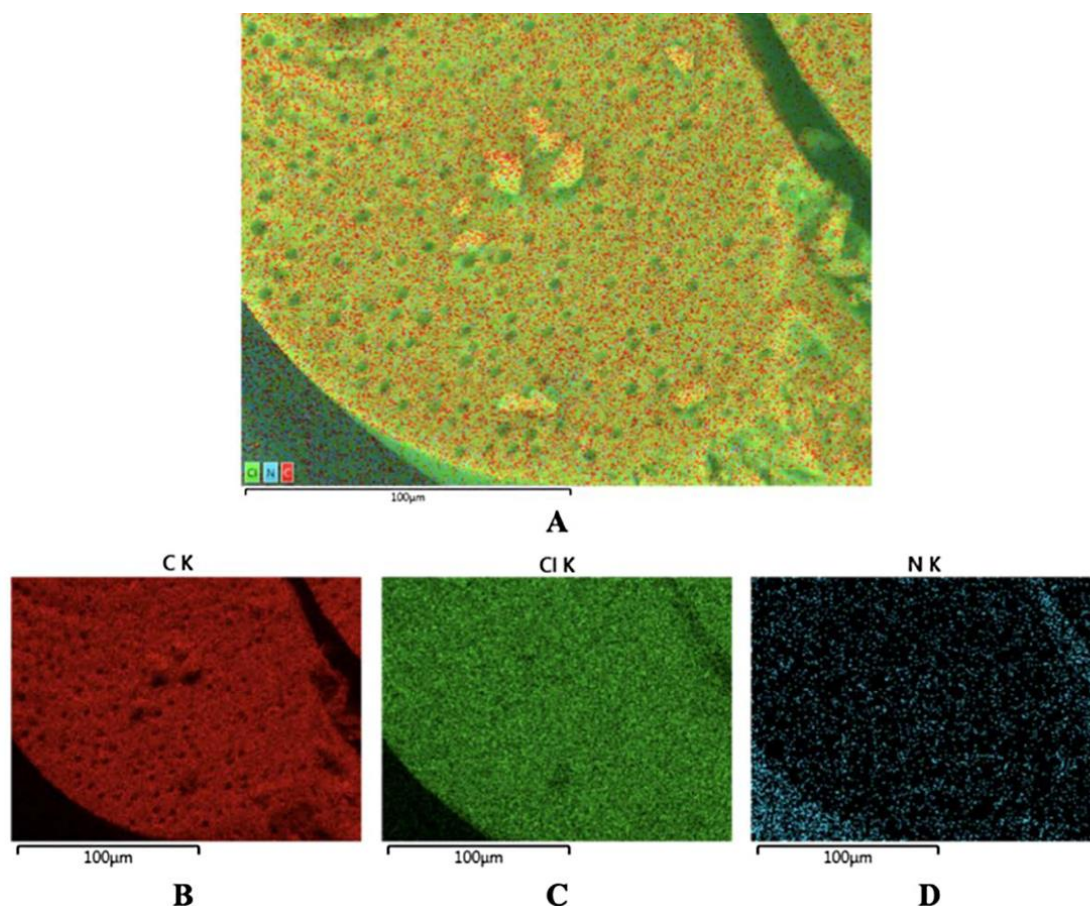


Рисунок 18 - Карты ложного цвета EDS анализа: А – общая карта, той же области В - углерод, С – хлор, D - азот (вид изнутри)

ИК-спектры полученных смол регистрировали на всех стадиях. Присутствие хлорметильных групп в смолах Merrifield можно легко распознать по наличию полос в  $1265\text{ см}^{-1}$  и  $675\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре, которые отнесены к валентным колебаниям группы  $\text{CH}_2\text{Cl}$  и валентным колебаниям связи C-Cl соответственно (рисунок 19) [95, 96]. Эти полосы исчезают после обработки исходных смол избытком производного имидазола, поэтому фрагмент имидазола ковалентно связан с цепью ДВБ/СТ (где СТ - стирол) через метиленовые мостики. Также появляются полосы в диапазоне  $1580\text{--}1530\text{ см}^{-1}$  и  $1150\text{--}1170\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы относятся соответственно к моде колебаний имидазольного кольца и моде изгиба C-H атома углерода во втором положении в имидазольном кольце и могут быть использованы в качестве качественного доказательства наличия фрагмента имидазола [97]. Полоса в диапазоне  $1150\text{--}1170\text{ см}^{-1}$  не появляется в случае 2-MeImd из-за отсутствия связи C-H атома углерода во втором положении имидазольного кольца.

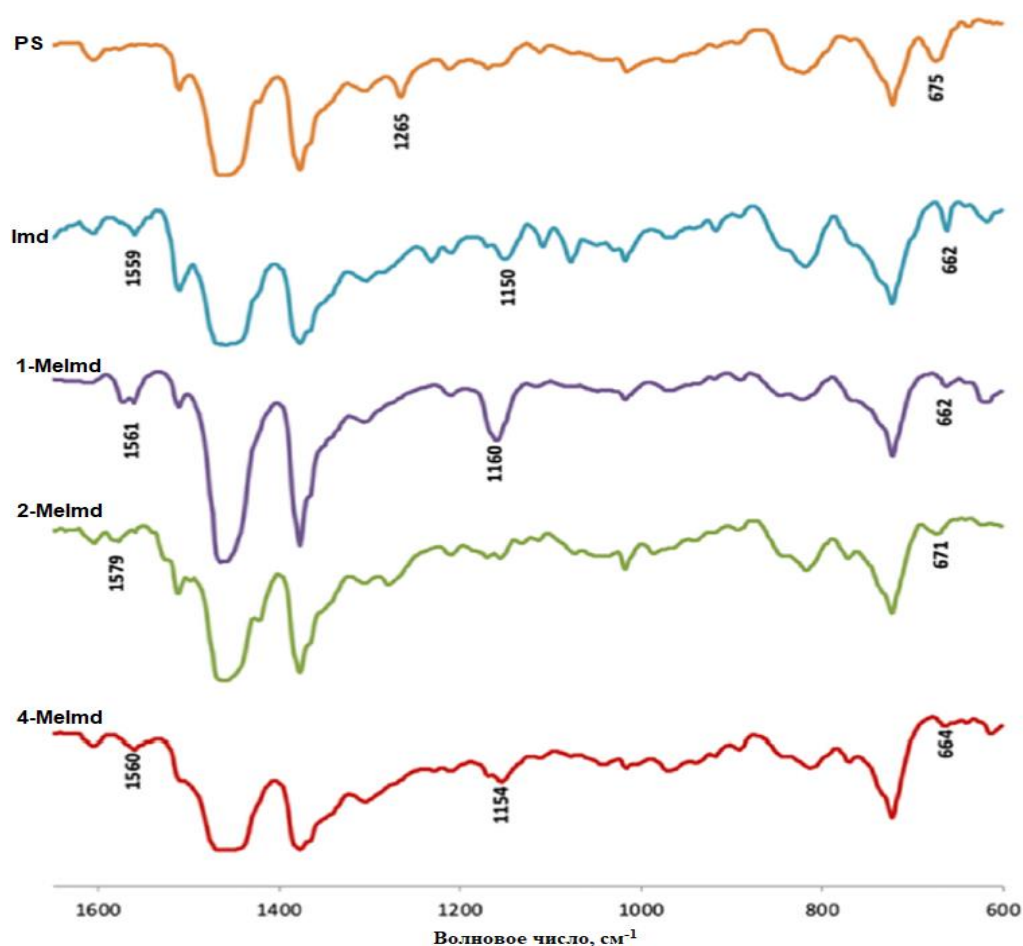


Рисунок 19 - ИК-спектры (сверху вниз): исходной пористой подложки (PS), Imd, 1-MeImd, 2-MeImd, 4-MeImd

После обработки соляной кислотой, полоса, соответствующая связи N-H, должна появиться около  $3300\text{ см}^{-1}$ . Но эта область сильно перекрывается полосой связи O-H из-за присутствия воды, которую невозможно удалить из микросфер даже в вакууме. Однако изменения в ИК спектрах после этого шага очевидны. Некоторые полосы смещены из-за изменений в распределении заряда, некоторые появляются или исчезают из-за изменений молекулярного дипольного момента. Поскольку в упомянутой химической системе нет других реакций, которые могли бы протекать в этих условиях, изменения могут быть связаны с кислотно-щелочной реакцией между соляной кислотой и имидазольными фрагментами. Никаких изменений в ИК-спектре 1-MeImd не произошло, как ожидалось.

Элементный анализ позволяет оценить степень функционализации путем сравнения общего содержания хлора с содержанием азота. В полностью функционализированных образцах ожидается, что степень, в которой один атом хлора аниона хлора падает на два атома азота в катионном имидазольном фрагменте. Предполагая, что все активные центры

имидазола преобразованы в ионную форму, можно рассчитать степень функционализации (таблица 3) как отношение числа функционализированных активных центров к общему количеству активных центров. Как видно, степень функционализации возрастает, так как исходный имидазол становится менее полярным. Для более полярной функционализации имидазола и 4-метилимидазола степень составляет около 55%, и она возрастает до 60 и 64% в случае 2-метилимидазола и 1-метилимидазола соответственно. Менее полярные молекулы обладают большей смачиваемостью цепи сополимера ДВБ/СТ и могут проникать дальше через пористую подложку.

Таблица 3 - Элементный анализ органических каталитических систем и оценка степени функционализации

образец	Содержание азота, % мас.	Содержание углерода, % мас.	Содержание водорода, % мас.	Содержание хлора, % мас.	Степень функционализации, %
Пористая подложка (PS)	0.0	75.2	7.1	17.7	-
PS / ImdH <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	5.8	73.6	7.3	13.4	55
PS / 1-Melmd <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	7.1	71.6	7.2	14.1	64
PS / 2-MelmdH <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	5.9	74.1	7.5	12.5	60
PS / 4-MelmdH <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	5.6	73.2	7.4	13.8	52

На заключительном этапе определения характеристик были получены тепловые характеристики полимерных подложек. Стоит отметить, что термогравиметрический анализ (ТГА) - стандартный метод определения температуры начала разложения, не позволяет получить достаточно точные результаты. В частности, это связано с тем, что в ТГА начальная температура разложения определяется как 2% отклонение от начальной массы образца. Как будет показано позже, это слишком завышенная характеристика, поскольку количество примесей (в данном случае), поступающих в реакционный объем от катализатора, превышает 5 об.%. Таким образом, при работе с производными кремния (моносиланом, дихлорсиланом и т. д.) требуются катализаторы, которые не увеличивают общее содержание примесей (наименьшая приемлемая чистота для кремния электронного качества составляет 99,99999999%). С этой точки зрения в данной работе для определения начальной температуры разложения применялся метод термодесорбции (анализ

выделенного газа) в сочетании с масс-спектрометрией (также известной как Direct EGA-MS), которая проводилась на программируемом двухступенчатом пиролизере.

Температурный профиль пористых полимерных подложек на основе ДВБ/ХМС представлен в работе [13]. Согласно результатам EGA-MS, образцы с различной пористой структурой, но одинаковой природы, дезактивируются термическим разложением с образованием хлористого водорода ( $m/z$  36) на первой стадии и разложением полимерной матрицы с образованием толуола ( $m/z$  91) и м-винилэтилбензола ( $m/z$  117) на второй стадии. Все образцы имеют одинаковую термостабильность 475 К. Температуру начала разложения определяли методом 3 сигм: точка начала разложения фиксировалась, когда характерный сигнал массы был в 3 раза выше, чем фоновый сигнал. На рисунке 20 показано, что толуол выделяется в виде 2 пиков (первый: 450–550 К; второй: > 550 К), это говорит о том, что толуол, который был использован в качестве одного из порогенов в синтезе, частично оставался в порах. Второй пик обусловлен разрушением самой полимерной матрицы, что также подтверждается образованием м-винилэтилбензола.

В таблице 4 представлены результаты термодесорбционного анализа. Механизмы деградации функционализированных фрагментов были изучены с использованием метода EGA-MS в режиме SIM. Из данных в таблице 4 можно наблюдать, что все функционализированные образцы термически разлагаются за счет разрушения связи между функционализированным фрагментом и пористой матрицей. В случае образца № 2 это образование имидазола в продуктах разложения (что соответствует  $m/z$  68), № 3, № 4, № 5: 1-метилимидазол, 2-метилимидазол и 4-метилимидазол, соответственно, которые соответствуют молекулярному иону  $m/z$  82 на полученных масс-спектрах. Следует отметить, что в случае 1-метилимидазола первой стадией термического разложения является образование метилхлорида ( $m/z$  50), также при температурах выше 400 К ионная пара разрушается с образованием хлористого водорода ( $m/z$  36), В случае 4-метилимидазола (рисунок 20) в продуктах разложения также присутствует 1,2-диметилимидазол, который является примесью в исходном предшественнике 4-метилимидазола. Так, в случае функционализированных систем температуру начала разложения регистрировали по образованию функциональных фрагментов (в продуктах), а в случае 1-метилимидазола - по появлению метилхлорида в продуктах разложения. Стоит отметить, что введение 4-метилимидазола в полимерную матрицу увеличивает температуру начала разложения с 475 до 507 К.

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
						47
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

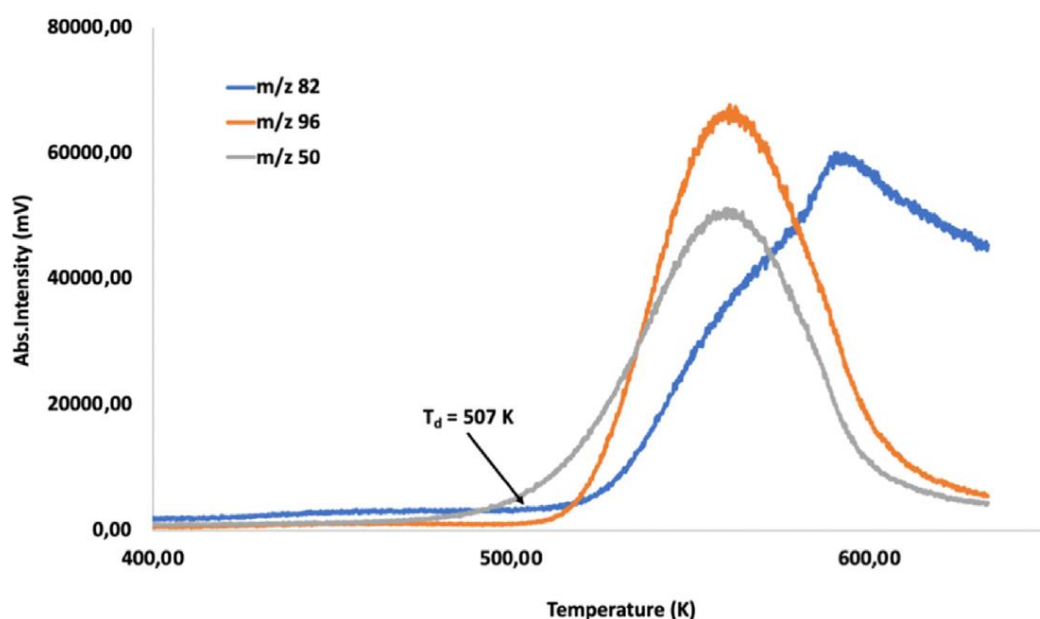


Рисунок 20 - Термостабильность PS/4-MelmdH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> от температуры 350 до 650 К

Таблица 4 - Результаты термодесорбционного анализа для органических каталитических систем

Образец	T <sub>d</sub> (K)	T <sub>EGA</sub> для m/z 36 (K)	T <sub>EGA</sub> для m/z 50 (K)	T <sub>EGA</sub> для m/z 68 (K)	T <sub>EGA</sub> для m/z 82 (K)	T <sub>EGA</sub> для m/z 96 (K)
Пористая подложка (PS)	475.15	<b>475.15</b>	-	-	-	-
PS / Imd <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	297.25	415.75	-	<b>297.25</b>	-	-
PS / 1-Melmd <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	425.65	475.65	<b>425.65</b>	-	460.65	-
PS / 2-Melmd <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	438.95	413.15	-	-	<b>438.95</b>	-
PS / 4-Melmd <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	506.95	410.65	-	-	<b>506.95</b>	499.45

### 3.2.3 Каталитическая активность

Чтобы рационализировать каталитическую активность полученных органических каталитических систем, в работе рассматривается механизм реакции, основанный на кислотно-щелочном взаимодействии Льюиса между ТХС и производными имидазола (рисунок 21), подобный тому, который описан в работе [14] для системы ТХС - подложка - 2-метил-5-винилпиридин. Как было постулировано Робертом Бенкезером [98], ТХС реагирует с третичными аминами с образованием ионной пары: трихлорсилильный анион - четвертичный аммониевый катион. Эта ионная пара дополнительно реагирует с другой молекулой ТХС с образованием молекул тетрахлорид кремния (ЧКХ) и дихлорсилана

(ДХС). Позднее десорбируется из активного центра, а затем реагирует с другой ионной парой ТХС - имидазолия с образованием ЧКХ и МХС (моноклорсилан) в качестве продуктов. После еще одного цикла поглощения - реакции - десорбции молекула МХС дает молекулу МС (моносилан).

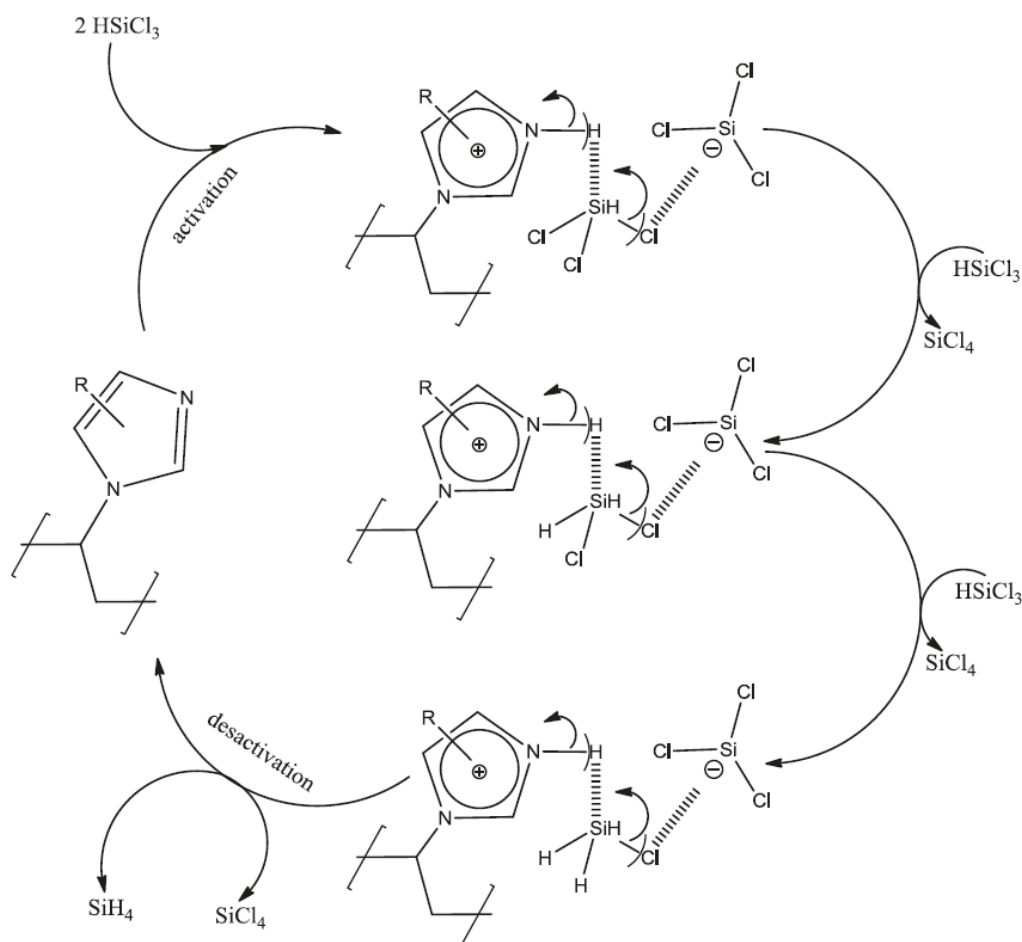
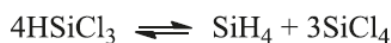


Рисунок 21 - Каталитический цикл диспропорционирования ТХС по органическим каталитическим системам, полученных на основе производных имидазола

В этом исследовании мы исследовали каталитическую активность полученных иммобилизованных ионных жидкостей в статических условиях, чтобы определить, какая из них имеет наибольшую конверсию и выход по отношению к моносилану. Для сравнения было добавлено исследование каталитической активности коммерческого катализатора Amberlyst A-21 (микропористая матрица Стирол(СТ)/ ДВБ от Sigma-Aldrich (Германия), предварительно преобразованная в Cl-форму).

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата



Как видно из таблицы 5, иммобилизованная ионная жидкость на основе 4-метилимидазола продемонстрировала самый высокий выход моносилана и самую высокую конверсию среди исследованных ионных жидкостей. Следующим по эффективности является катализатор на основе имидазола. Поскольку эксперимент проводился в отсутствие ТХС по отношению к количеству каталитических центров, значительное количество реагентов и продуктов не десорбировалось и, соответственно, не отражалось в результатах. Исследование носит качественный характер, и его целью является определение наиболее перспективного катализатора.

Таблица 5 - Каталитическая активность ОКС в диспропорционировании ТХС

Образец	МС $m/z$ 30 (%)	МХС $m/z$ 64 (%)	ДХС $m/z$ 99 (%)	ТХС $m/z$ 133 (%)	ЧКХ $m/z$ 170 (%)
Пористая подложка (PS)	-	-	-	98.42	1.58
PS / Imd <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	0.61	-	-	39.07	60.31
PS / 1-Melmd <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	0.01	-	0.02	53.58	46.39
PS / 2-Melmd <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	0.04	0.10	-	48.92	50.95
PS / 4-Melmd <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	<b>2.26</b>	-	-	39.98	57.76
Amberlyst A-21 (Cl <sup>-</sup> форма)	0.07	-	0.1	42.3	57.53

Определение факторов, ответственных за разницу в каталитической активности среди исследованных катализаторов, затруднено из-за сложности процессов. Однако в случае производного 1-метилимидазола можно с достаточной уверенностью утверждать, что его каталитическая активность связана с образованием производных имидазола во время температурного разложения и их взаимодействием с ТХС на активных центрах. Это подтверждается наличием значительных количеств хлорметана и диметилдихлорсилана в продуктах реакции.

Учитывая, что максимальный теоретический выход моносилана составляет 4,5%, результаты, полученные статическим методом определения каталитической активности, являются достаточно многообещающими. Поэтому катализатор на основе 4-метилимидазола является перспективным в диспропорционировании ТХС, так как он имеет самую высокую каталитическую активность среди всех образцов.

Для объяснения каталитической активности ОКС на основе 4-MeImd<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> была оценена энергия активации десорбции SiCl<sub>4</sub> при различных температурах. Использовалась классическая методика разложения полученных спектров на сумму пиков, описываемых распределением Гаусса. На основании результатов спектров термостимулированной десорбции (ТСД) нами были рассчитаны как порядок реакции, так и энергии активации процесса десорбции, и приведены эти данные в таблице 6. Зависимости сигналов ТСД соответствуют ионам с массой m / z 170.

Таблица 6 - Энергия десорбции SiCl<sub>4</sub> из разных ОКС

образец	T <sub>МАХ</sub> , К	τ, К	δ, К	χ	E <sub>d</sub> , kJ/mol
PS / ImdH <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	418.12	39.9	40.8	2	71.3
PS / 1-Melmd <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	449.85	16.83	10.33	1	118.0
PS / 2-MelmdH <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	428.33	37.4	38.8	2	78.6
PS / 4 -MelmdH <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	410.25	43.6	43.3	2	64.6

Что касается пиков термической десорбции, то следует отметить, что значительная разница в их формах наблюдалась при сравнении спектров высокотемпературных областей (ВТА) и низкотемпературных областей (НТА). Форма пиков десорбции зависит от порядка десорбции и, следовательно, может использоваться для раскрытия порядка десорбции. Пик, соответствующий реакциям второго порядка, имеет симметричную форму ( $\tau \approx \delta$ ), тогда как пик первого порядка является асимметричным ( $\tau > \delta$ ). Площади низко- и высокотемпературных областей пиков десорбции совпадали (в пределах RSD ≈ 3%).

Исходя из значений  $\delta$  и T<sub>max</sub>, энергия активации десорбции E<sub>d</sub> рассчитывалась по формуле Redhead:

$$E_d = \chi RT_{\max}^2 / \delta, \quad (7)$$

где  $\chi$  - порядок десорбции (1 или 2 для первого и второго порядка соответственно), T<sub>max</sub> - температура максимального ТД-сигнала, а  $\delta$  - полуширина пика десорбции на половине высоты.

Рассчитанные значения E<sub>d</sub> могут объяснить максимальную активность катализатора PS/4-MelmdH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, поскольку, как говорилось ранее, предельной стадией диспропорционирования трихлорсилана является десорбция тетрахлорида кремния с активных центров катализатора. Снижение энергии активации десорбции обратно пропорционально активности катализатора и однослойного выхода. Для каталитической

системы PS/1-MeImd<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> был получен первый порядок десорбции, что указывает на ассоциативную десорбцию с поверхности, что объясняет высокую энергию стадии и низкий выход моносилана.

### 3.2.4 Поверхностные явления, ответственные за каталитическую активность

В данной работе температурные профили трихлорсилана и тетрахлорида кремния были получены и представлены на рисунке 22. Видно, что в результате термостимулированной десорбции концентрации обоих компонентов увеличивается: типичные пики десорбции заметны. Стоит отметить, что существует два типа пиков для обоих компонентов: в диапазоне 35–40 °С и 40–60 °С. Первая группа пиков соответствует десорбции физически адсорбированных компонентов ЧКХ и ТХС, вторая группа пиков соответствует десорбции из активных центров катализатора. Пик ТХС имеет асимметричное распределение, тогда как пик ЧКХ имеет гауссово распределение. Асимметрия пика ТХС наиболее вероятна из-за параллельной реакции диспропорционирования ТХС в процессе термостимулированной десорбции. На рисунке 22 показаны ЧКХ и ТХС в режиме SIM (выбор ионного мониторинга), где ЧКХ соответствует m/z 170, ТХС соответствует m/z 133.

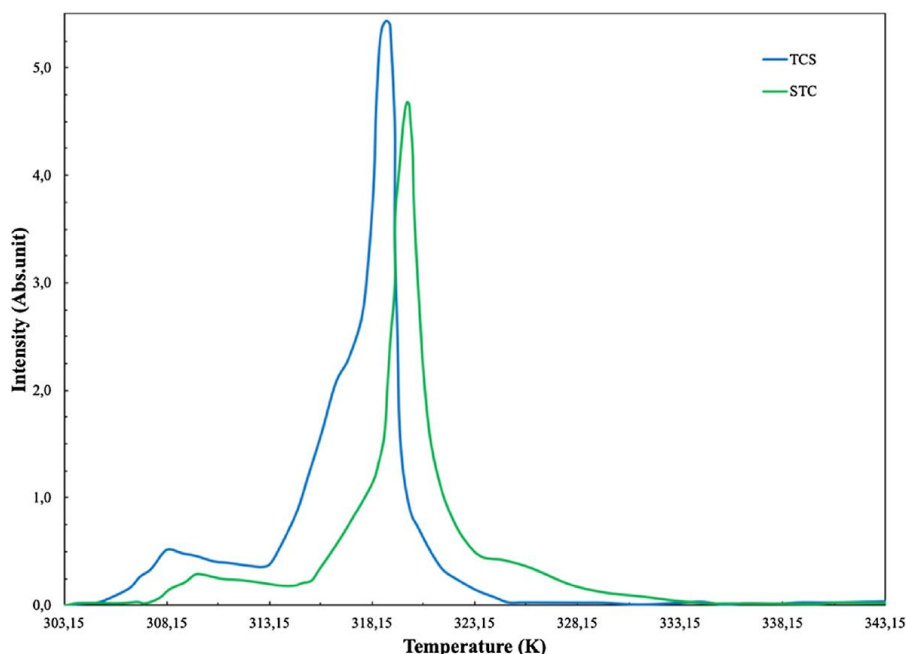


Рисунок 22 - Спектры термостимулированной десорбции (ТСД) ТХС и ЧКХ в режиме SIM из 4-мерных ОКС

Чтобы установить основные интермедиаты, участвующие в реакции диспропорционирования, был проведен эксперимент: термодесорбер объединяли с масс-спектрометром путем прямого входа в источник ионов, где происходила ионизация электронов. Длина линии, соединяющей масс-спектрометр с термодесорбером, составляла 7 см, вакуум ( $1,2 \times 10^{-4}$  Па) поддерживался во всей системе для стабилизации промежуточных соединений. Трихлорсилан подавали через дозирующий клапан в микрореактор термодесорбера, где помещали образец катализатора, и после взаимодействия ТХС с поверхностью катализатора при  $100^\circ \text{C}$  проводили онлайн-мониторинг массы. Как видно из рисунка 23, в первый момент времени (после импульсной инъекции ТХС) в системе появляются ионы с  $m/z$  270, 249, 235, 215 и 179, которые можно разделить на две группы (по характеру пика): первый -  $m/z$  270 и 235, второй - 249, 215, 179, которые можно отнести к конкретным промежуточным продуктам. Можно видеть, что в первый момент времени в системе преобладают оба интермедиата, однако со временем концентрация 1-го интермедиата начинает падать, а 2-го возрастать. Исходя из механизма реакции, можно предположить, что основным промежуточным продуктом должен быть трихлорсилильный ион  $\text{SiCl}_3^+$ . Однако его определение в этом эксперименте невозможно, поскольку в масс-спектре трихлорсилильный ион ( $m/z$  133) перекрывается молекулярным ионом трихлорсилана с одинаковым отношением массы к заряду.

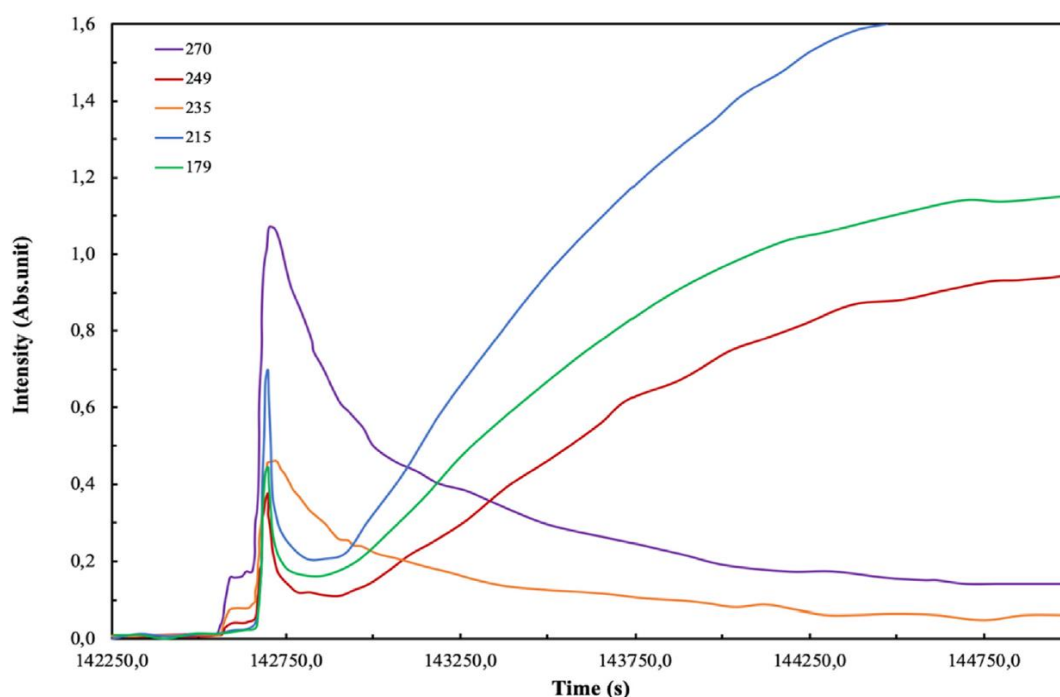


Рисунок 23 - Хроматограмма импульсного ТХС, вводимого в катализатор PS/4 -  $\text{MelmdH}^+\text{Cl}^-$  в высоком вакууме

3.3 Синтез функционализированных нанопористых структур SiO<sub>2</sub> золь-гель методом из тетраэтоксисилана, трихлорсилана и тетрахлорида кремния с последующей иммобилизацией имидазольных ионных жидкостей

3.3.1 Синтез пористых структур с высокой удельной поверхностью и их физико-химическая характеристика

Для получения каталитических систем на носителе с высокой удельной поверхностью проводился синтез кремнезёма золь-гель методом. В промышленном производстве в качестве прекурсора SiO<sub>2</sub> используют соединения кремния, способные к гидролизу: алкоксисиланы или неорганические соли силиката натрия (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), традиционно применяется тетраэтоксисилан (ТЭОС). Для удешевления технологии получения в работе рассматривается тетрахлорид кремния (ЧКХ) и трихлорсилан (ТХС) в сравнении тетраэтоксисиланом (ТЭОС).

Обычно пористые носители с высокой удельной поверхностью получают темплатным методом, где в качестве мицеллообразующих агентов используют коммерческие полаксамеры, например Pluronic F127 позволяет получать сферический кремнезём с большой удельной поверхностью (1000-1500 м<sup>2</sup>/г). Однако стоимость таких поверхностноактивных веществ (ПАВ) не позволяет использовать в промышленных масштабах. В роли структуроорганизующего агента в работе использовался ПЭГ, который относится к доступным и экономически выгодным материалам в синтезе кремнезёмных структур, по сравнению с темплатным синтезом. ПЭГ представляет собой простой линейный, синтетический, растворимый в воде полимер с различной молекулярной массой и вязкостью. Из-за гидрофобных и гидрофильных сегментов он растворим в водных и органических растворителях. В работе ПЭГ использовался в роли флокулянта золя кремнезёма. ПЭГ с молекулярной массой 1500 был выбран в связи с его устойчивостью к высоким температурам гидротермальной обработки.

Как правило, эффективность использования кремнезёмов в качестве каталитических носителей определяется их текстурными характеристиками: удельной площадью поверхности, объемом пор и распределением пор по размерам, поэтому в работе применялись различные «приемы» для влияния на эти параметры.

Основными стадиями золь-гель процесса, при использовании в роли прекурсора соединений кремния, являются: гидролиз, конденсация, старение, сушка и прокаливание. Исследовалось влияние каждой из стадий на поверхностные свойства полученных наноструктур. Гидролиз молекул проходит с образованием силанольных групп.

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		54

Конденсация силанольных групп образует силоксановые мостики, на которых строится структура кремнезема.

Синтез SiO<sub>2</sub> проводился в стеклянной колбе с рубашкой, где в 60 мл 2М HCl растворяли 8,4 ПЭГ-1500 и KCl 2,5 г, потом добавляли 8 мл толуола или 8 мл гексана, затем смесь перемешивалась магнитной мешалкой при 400 об/мин в течении 2-3 ч при температуре 10 °С в закрытой колбе. Далее по каплям добавлялся ТЭОС (ТХС или ЧКХ), и реакционная смесь перемешивалась еще 24 ч. Дальше проводили гидротермальную обработку - смесь переливали в автоклав и состаривали в течении 24ч при 100 °С. После чего промежуточный продукт промывали через воронку Бюхнера деионизированной водой, и подвергали кислотной обработке в 60 мл 2М HCl в автоклаве 1-3 дня при 100 °С. Продукт отфильтровывали. Далее помещали в аппарат Сокслета и промывали гексаном 24 ч. После помещали в эксикатор с подогревом. Для предотвращения схлопывания пор, температуру постепенно поднимали до 60 °С, одновременно понижая давление до 10 мБар в течении одного дня. Для удаления матрицы ПАВ синтезированный материал прокаливали в муфельной печи на воздухе при температуре 550-600 °С в течении 6 ч.

Структурные характеристики (таблица 7) оценивались при помощи низкотемпературной азотной порометрии приборе Sorbi MS (МЕТА, Россия). Перед началом измерения, проводилась дегазация на станции подготовки образцов SorbiPrep в потоке аргона при температуре 250 °С в течении 1 ч. Образцы обозначались P<sub>x</sub>\_S<sub>x</sub>\_НТ\_АНТ<sub>x</sub>\_Т<sub>x</sub>, где P<sub>x</sub> – номер партии, S<sub>x</sub> – номер образца, НТ-гидротермальная обработка, АНТ<sub>x</sub> - температура гидротермальной обработки в соляной кислоте, Т<sub>x</sub> – температура прокаливания в муфельной печи.

Таблица 7 - Структурные характеристики полученных образцов

Образец	Прекурсор	Растворитель	ВЕТ m <sup>2</sup> /g	STSA m <sup>2</sup> /g	V <sub>micro</sub> , cm <sup>3</sup> /g	V <sub>meso</sub> , cm <sup>3</sup> /g	dV <sub>i</sub> /V <sub>su</sub> m, %
P1_S1_T550	ТЭОС	толуол	101.7 ± 1.79	91.1 ± 2.43	0.02	0.2	(20 nm) 34%
P1_S2_T550	ТЭОС	гексан	130 ± 1.79	95.1 ± 3.54	0.035	0.2	(67 nm) 14%
P1_S3_НТ_T550	ТЭОС	толуол	286.7 ± 1.79	89.5 ± 1.2	0.053	0.3	(65 nm) 34%

Продолжение таблицы 7.

P1_S4_HT_T550	ТЭОС	гексан	322.7 ± 1.79	99.76 ± 1.98	0.048	0.3	(27 nm) 27%
P1_S5_HT_АНТ 100_V100_T550	ТЭОС	толуол	320.1 ± 4.89	140.3 ± 1.9	0.084	0.4	(29 nm) 20%
P1_S6_HT_АНТ 100_V100_T550	ТЭОС	гексан	343.5 ± 2.11	136.7 ± 1.46	0.043	0.3	(15 nm) 17%
P2_S1_V100_T550	ЧХК	толуол	94.4 ± 1.99	20.3 ± 1.1	0.02	0.2	(34nm) 17%
P2_S2_V100_T550	ЧХК	гексан	109.0 ± 0.72	45.2 ± 1.56	0.023	0.2	(52 nm) 21%
P2_S3_HT_V100_T550	ЧХК	толуол	314.8 ± 0.32	57.93 ± 1.09	0.08	0.2	(75 nm) 24%
P2_S4_HT_V100_T550	ЧХК	гексан	329.1 ± 0.88	85.7 ± 1.74	0.076	0.3	(84 nm) 21%
P2_S5_HT_АНТ 100_V100_T550	ЧХК	толуол	369.5 ± 2.75	62.14 ± 19.9	0.138	0.4	(53 nm) 23%
P2_S6_HT_АНТ 100_V100_T550	ЧХК	гексан	377.6 ± 4.36	94.35 ± 2.17	0.084	0.3	(142 nm) 20%
P3_S1_T550	ТХС	толуол	220±4.2	94.3±3.1	0.05	0.1	(101 nm) 24%
P3_S2_T550	ТХС	гексан	353±2.1	195±4.3	0.081	0.35	(57 nm) 37%
P3_S3_HT_T550	ТХС	толуол	301.2±2.5	196.1±7.6	0.08	0.3	(96 nm) 35%
P3_S4_HT_T550	ТХС	гексан	456.1±2.1	334.1±1.55	0.1	0.46	(54 nm) 26%
P3_S5_HT_АНТ 100_V100_T550	ТХС	толуол	314.2 ± 0.00	201±1.4	0.086	0.3	29 нм (27%)
P3_S6_HT_АНТ 100_V100_T550	ТХС	гексан	465.2 ± 10.2	245.1 ± 9.17	0.109	0.5	(29 nm) 36%

Удельная площадь поверхности по модели BET рассчитывалась, учитывая микропоры (<2 нм) и мезопоры (2-50 нм). Применение модели STSA было обусловлено тем,

что в ней учитывается площадь поверхности для макропор (> 50 нм). Из данных, представленных в таблицы 7 видно, что, в образцах преобладают микро- и мезопоры, так как удельная поверхность по модели BET больше, чем по модели STSA. Для образца P1\_S5 синтезированного с ТЭОС и толуолом преобладающим размером пор является 29 нм (20%), для образца P1\_S6 синтезированного с ТЭОС и гексаном 15 нм (17%). В образцах P2 полученных из STC преобладающими порами являются макропоры, для образца синтезированного с использованием толуола 53 нм (23%), а с гексаном 142 нм (20%). В образцах P3 полученных из ТХС преобладают макропоры, для образца с толуолом 29 нм (27%), а с гексаном 29 нм (36%). С помощью модели ВН было получено распределении пор по размерам относительно их общего объема, представленное на рисунке 25.

Измерения образцов на азотной порометрии показало, что использование прекурсора SiO<sub>2</sub> с большой скоростью гидролиза давало большую удельную поверхность, так использование ТХС дало возможность получать наноструктуры с удельной площади поверхностью 465.2 м<sup>2</sup>/г, а использование ЧХК приводило к образованию поверхности с 377.6 м<sup>2</sup>/г, и использование ТЭОС приводило к образованию поверхности с удельной площадью 343.5 м<sup>2</sup>/г.

Для полученных образцов были построены графики изотермы адсорбции и десорбции. На рисунке 26 под буквой «А» представлены изотермы адсорбции-десорбции синтезированного образца P1\_S6\_НТ\_АНТ100\_V100\_T550. Изотерму можно отнести к 4-му типу, что говорит о большом количестве мезопор, а при низких относительных давлениях видно большой объём поглощенного газа, что говорит о наличие микропор. Гистерезис пересекающихся кривых относится к порам цилиндрической формы.

Под буквой «Б» представлены изотермы адсорбции-десорбции образца P2\_S6\_НТ\_АНТ100\_V100\_T550. Полученная кривая относится к изотерме смешанного типа 2 и 3, которая присуща макропористым адсорбентам. Этот тип изотермы представляет свободную моно-полислойную адсорбцию. Незначительная точка перегиба в области 0,15 относительного давления обусловлена повышенным взаимодействием адсорбат-адсорбат по сравнению с адсорбат-адсорбент. Образующийся гистерезис между изотермой адсорбции и десорбции указывает на наличие мезопор. Данный тип гистерезиста является типом А и относится к порам цилиндрической формы.

Под буквой «В» представлены изотермы для образца P3\_S6\_НТ\_АНТ100\_V100\_T550. Кривая является смешанного 5-го типа которые являются разновидностью изотермы 3-го типа в присутствии мезопор. Гистерезис можно отнести к типу С, что говорит о наличие клиновидных пор с открытыми концами.

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(M18-НТ)-5-20	Лист
						57
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		



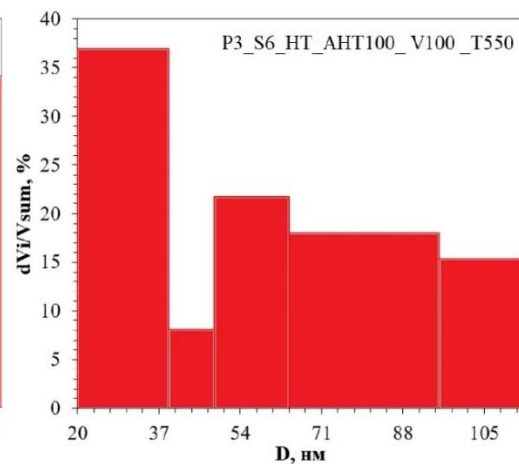
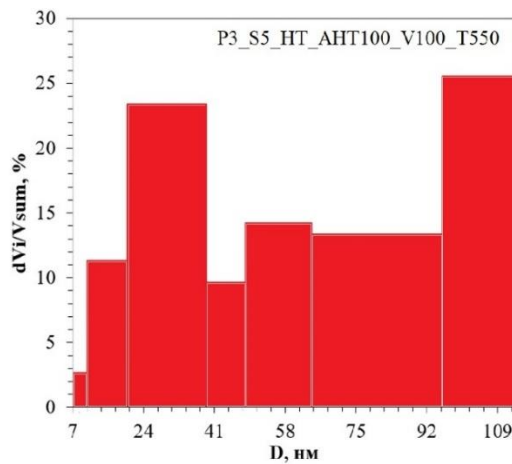
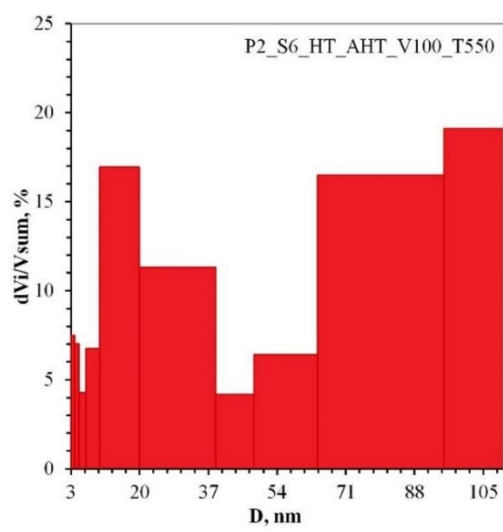
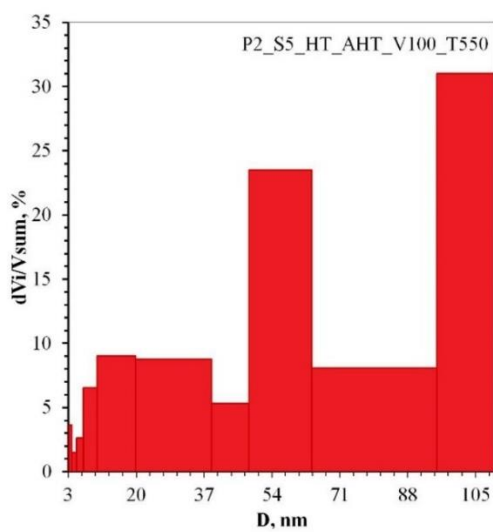
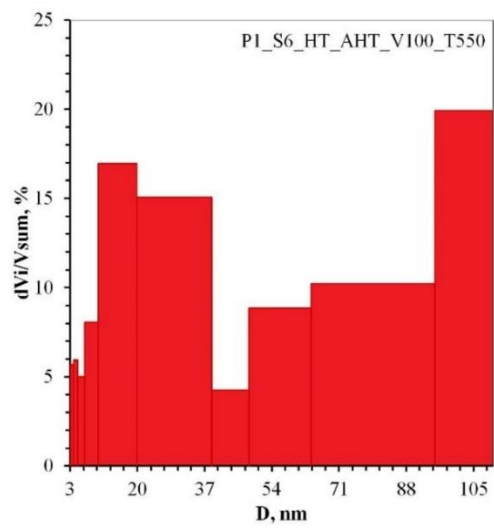
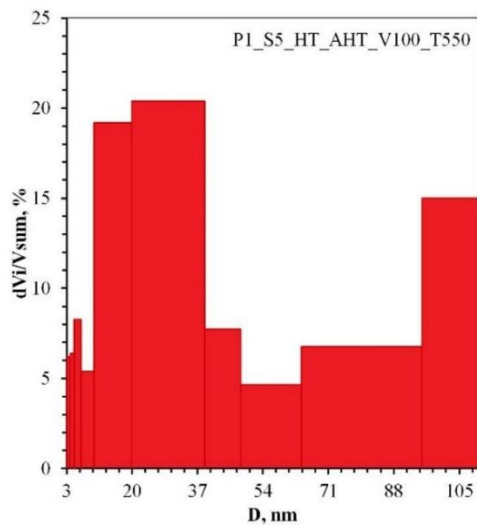
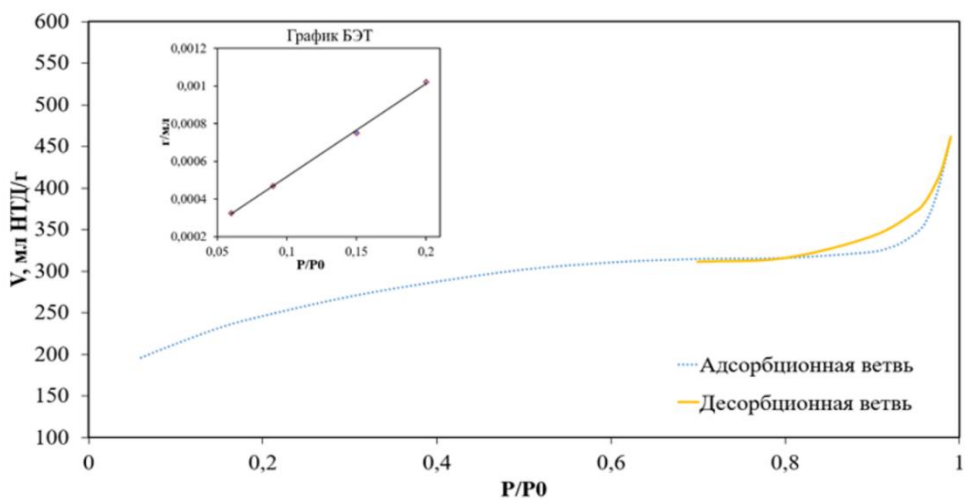
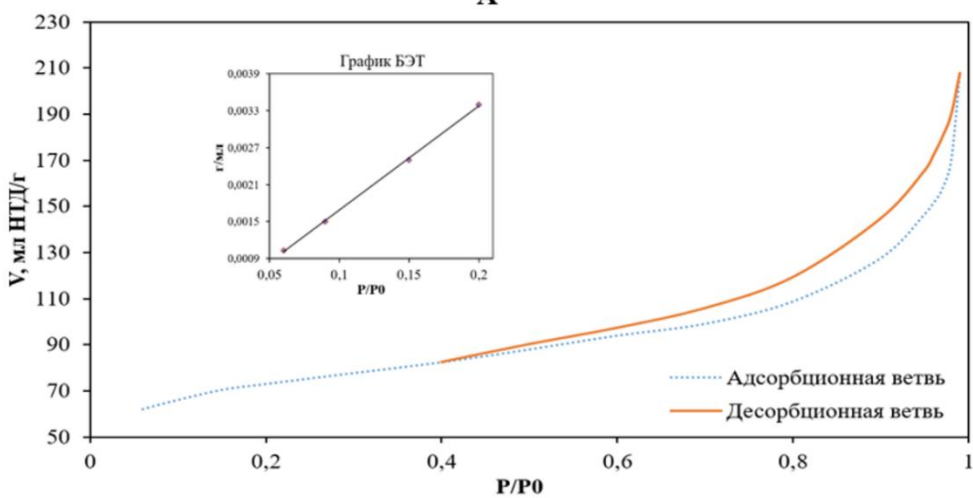


Рисунок 25 - Распределение пор по размерам относительно их общего объема

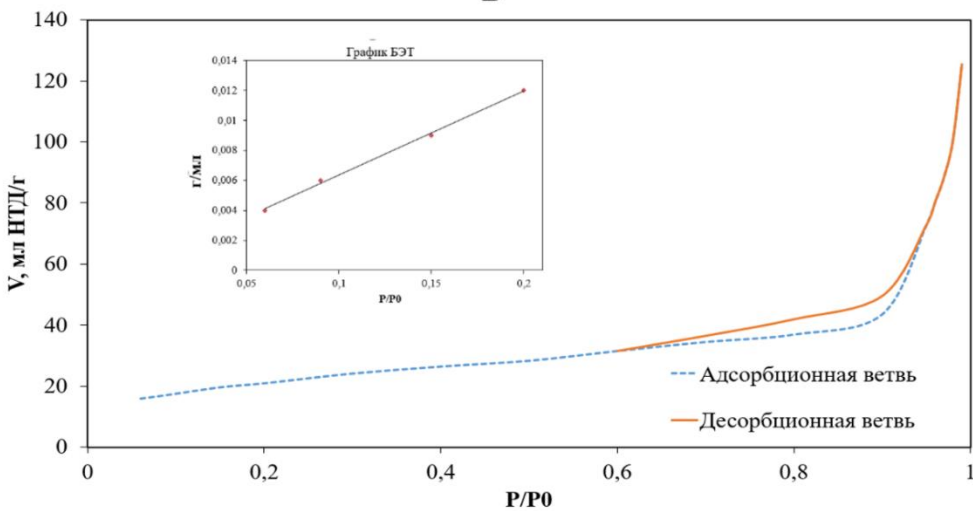
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата



**А**



**Б**



**В**

Рисунок 26 - Изотерма адсорбции-десорбции: А – P1\_S6\_HT\_АНТ100\_V100\_T550, Б – P2\_S6\_HT\_АНТ100\_V100\_T550, В - P3\_S6\_HT\_АНТ100\_V100\_T550

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

Обычно иммобилизация ИЖ на поверхность кремнезема происходит через силанольные группы с их последующей модификацией, поэтому при использовании золь-гель метода нужно правильно выбрать источник SiO<sub>2</sub> (чаще всего это ТЭОС) для получения пористого носителя с высокой концентрацией силанольных групп. В кремнеземе силанольные группы лежат как на внешней поверхности, так и расположены в более глубоких слоях материала. Тем не менее, основное значение для иммобилизации в кремнеземе имеют поверхностные силанольные группы. В связи с этим важной задачей является оценка содержания свободных силанольных групп в образцах, приготовленных в разных условиях. Для определения концентрации силанольных групп была использована DRIFT спектроскопия на приборе IRTracer-100 (Shimadzu, Kyoto, Japan). Минимум 30 сканирований были усреднены по сигналу с разрешением 4 см<sup>-1</sup> в диапазоне 4000-600 см<sup>-1</sup>. Образцы были размолоты в агатовой ступке до консистенции, обеспечивающей минимальный эффект рассеяния в матрице селенида цинка. В каждом случае соотношение смешиваемых компонентов подбиралось таким образом, чтобы можно было зафиксировать поглощение гранул в соответствующем спектральном диапазоне с минимальным фоновым поглощением. Образцы готовились в соотношении 1/9 по массе для сравнения интенсивностей полученных спектров, масса исследуемого порошка для приготовления раствора 50 мг с точностью ± 1 мкг.

На рисунке 27 представлены ИК спектры структур, полученных из ТЭОС, ЧХК и ТХС. В области 3750 см<sup>-1</sup> находятся изолированные и геминальные Si-OH группы. Широкая полоса около 3440 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям -ОН. Пик 1630 см<sup>-1</sup> соответствует -ОН колебаниям воды. Пик в области 3660 см<sup>-1</sup> соответствует -ОН группам соединённой слабой водородной донорно-акцепторной связью. Пики при 1100 см<sup>-1</sup> и 814 см<sup>-1</sup> указывают на наличие валентных ассиметричных колебаний Si-O-Si и O-Si-O соответственно. Эти результаты свидетельствуют об успешной конденсации между группами Si – OR. Концентрация силанольных групп в образце, приготовленном из ТХС (P3\_S6\_НТ\_АНТ100\_V100\_T550) оказалась больше чем в образце из ТЭОС (P1\_S6\_НТ\_АНТ100\_V100\_T550) и ЧХК (P2\_S6\_НТ\_АНТ100\_V100\_T550). Концентрация в образце из ТЭОС и ЧХК приблизительно одинаковая.

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(M18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
						60
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		

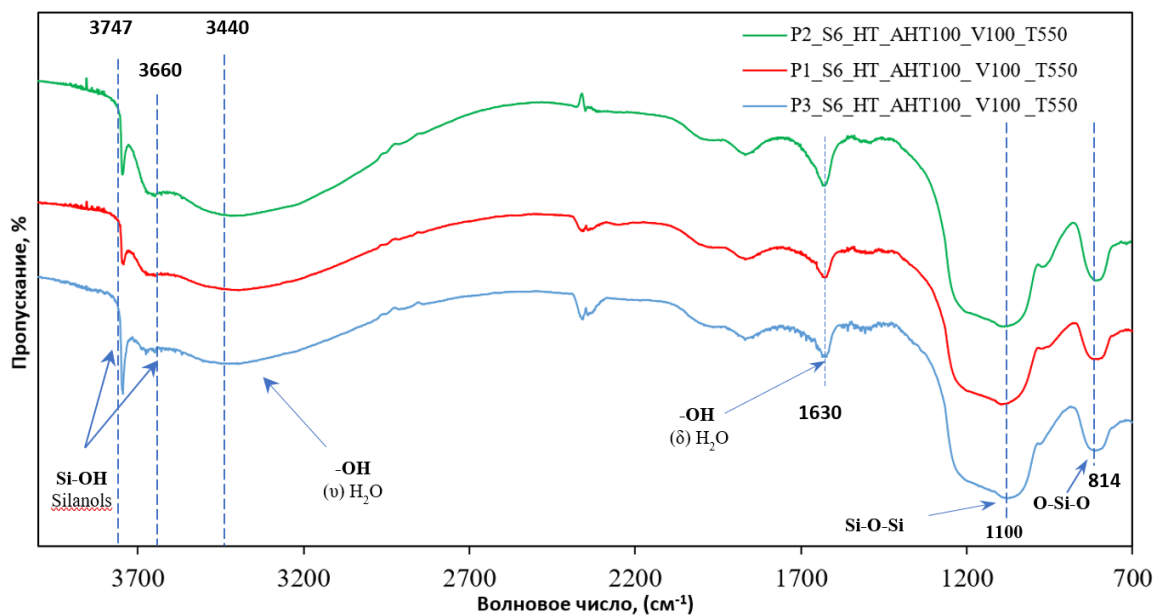


Рисунок 27 - ИК спектры образцов P1\_S6\_HT\_ANT100\_V100\_T550, P2\_S6\_HT\_ANT100\_V100\_T550, P3\_S6\_HT\_ANT100\_V100\_T550 полученных из ТХС, ЧКХ и ТЭОС соответственно

Краткий обзор многочисленных работ, посвященных изучению DRIFTs адсорбатов, особенно в журналах по гетерогенному катализу, показывает, что функция Кубелка-Мунка (К-М) использовалась примерно в половине работ. На рисунке 28 представлены ИК спектры DRIFTs в К-М единицах. Видно, что для образцов, где в качестве исходного прекурсора использовался ТХС? концентрация свободных силанольных групп составляла 0,11 единиц К-М, ЧКХ – 0,05 К-М и ТЭОС – 0,04 К-М. Это указывает на высокую перспективность использования ТХС для получения кремнезёмных носителей.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

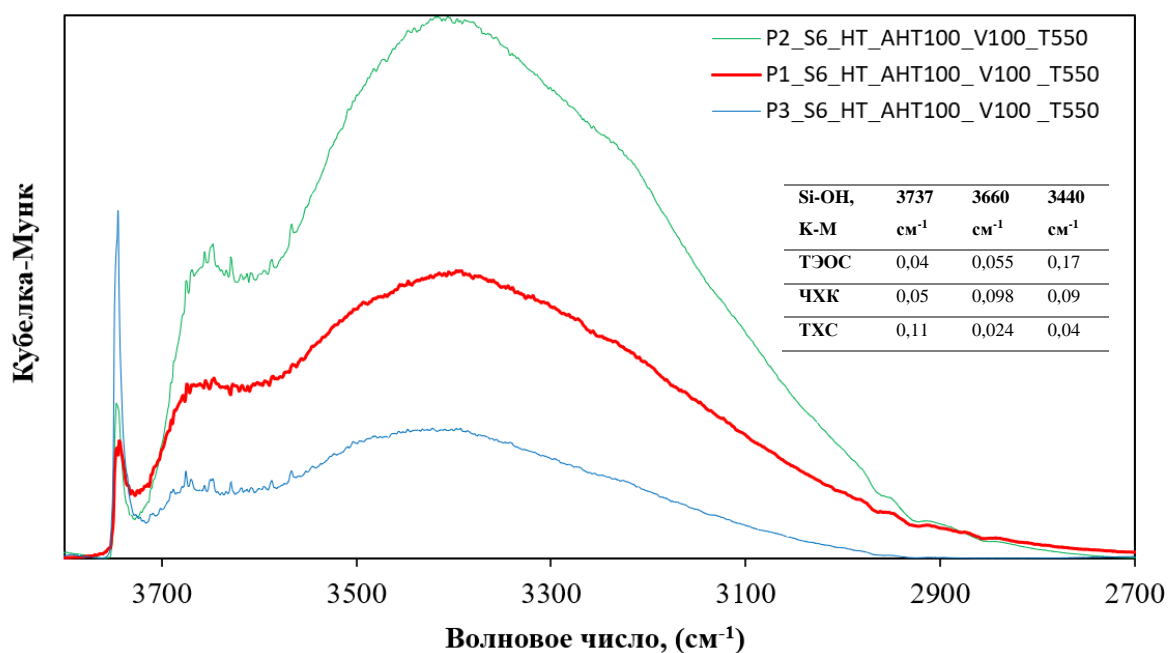
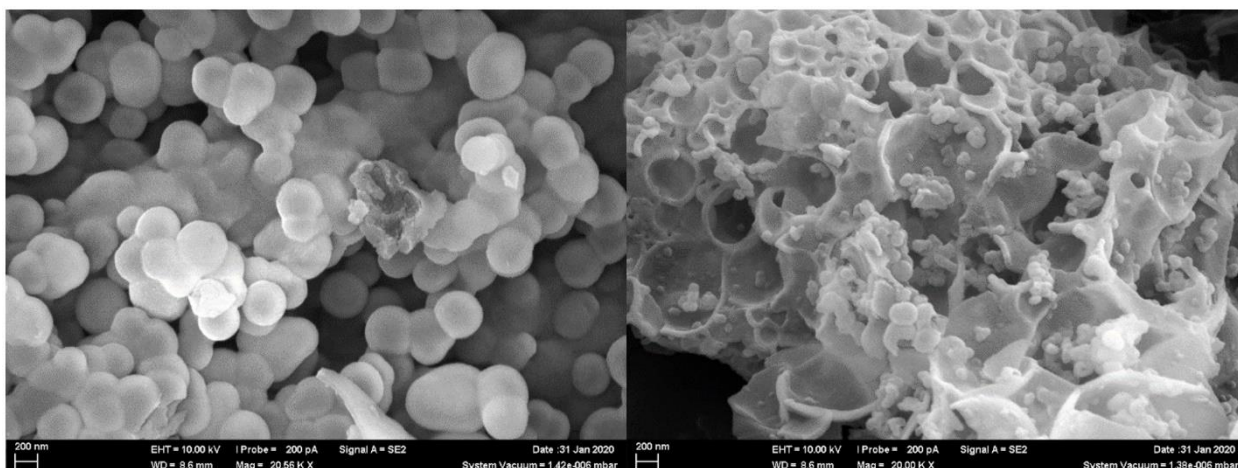


Рисунок 28 ИК спектры в единицах К-М для образцов P1\_S6\_HT\_ANT100\_V100\_T550, P2\_S6\_HT\_ANT100\_V100\_T550, P3\_S6\_HT\_ANT100\_V100\_T550 полученных из ТХС, ЧКХ и ТЭОС соответственно

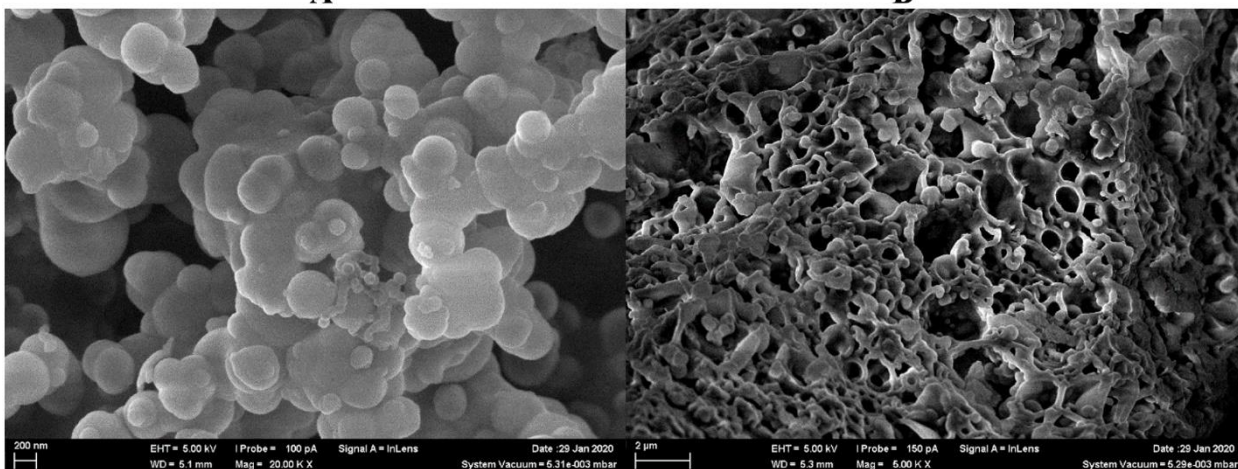
Морфология полученных образцов изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе Merlin (Carl Zeiss, Germany). На рисунке 29 представлены микрофотографии СЭМ, на которых видно, что использование толуола в качестве дополнительного растворителя ПЭГ приводило к образованию агломератов из сфер правильной формы, при том, как использование гексана приводило к образованию ячеистой гексагональной структуры.

Для оценки содержания остаточного углерода в образцах, наличие которого обусловлено недостаточным соксретированием и неполным отжигом образца была проведена энергодисперсионная спектроскопия (EDS анализ) с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6700F (JEOL, Япония), представленная на рисунке 30 для образцов синтезированных их ЧКХ в присутствии гексана (рисунок 30 А) и ЧКХ в присутствии толуола (рисунок 30 Б) соответственно. Из представленных таблиц видно, что при идентичных условиях проведения всех стадий процесса, образцы, полученные из ЧКХ с гексаном, требуют дополнительной обработки что бы избавиться от примесей углерода в конечном образце.



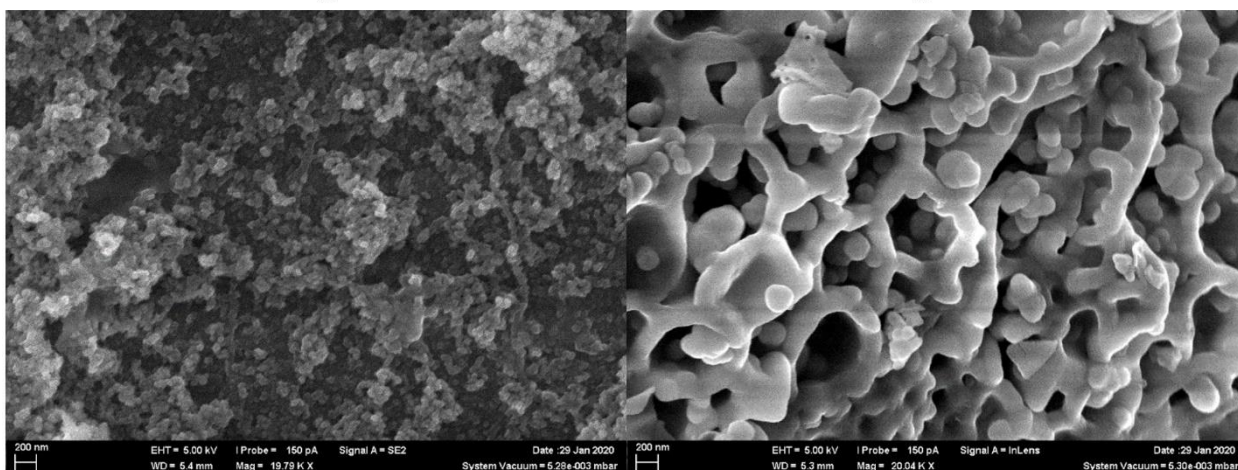
**А**

**Б**



**В**

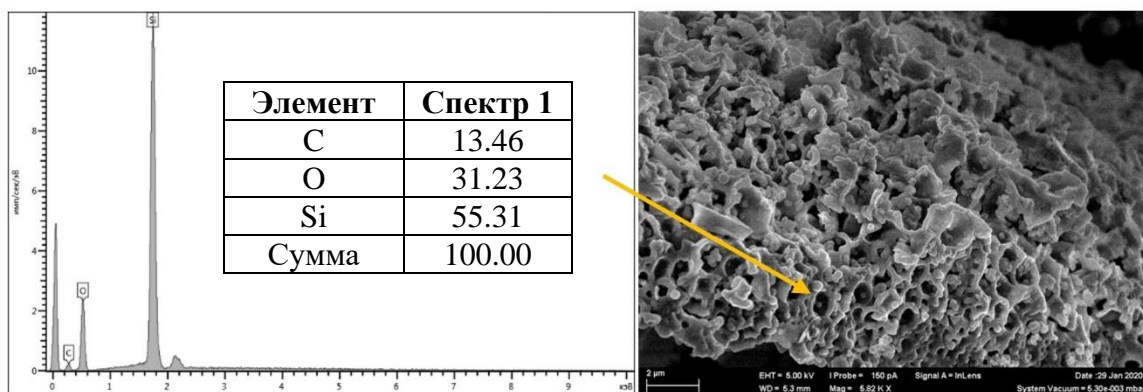
**Г**



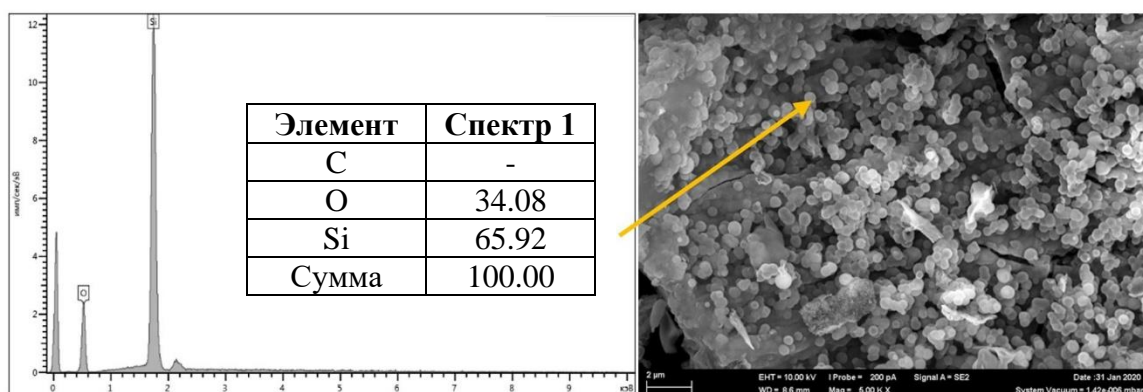
**Д**

**Е**

Рисунок 29 - СЭМ-микрофотографии образцов  $\text{SiO}_2$  из ТЭОС - А, Б, ЧХК - В, Г и ТХС – Д,Е (толуол - А, В, Д; гексан - Б, Г, Е)



А



Б

Рисунок 30 - Спектры EDS анализа показывающие состав образцов из ЧХК: А – полученных в гексане, Б – полученных в толуоле

Поскольку в образце полученного из ЧХК с гексаном было обнаружено 13.46 % углерода, то для определения температурных интервалов, в которых может быть проведено выжигание остаточного ПЭГ был выполнен термодесорбционный анализ (EGA). Перед началом измерения образец обдувался потоком инертного газа гелия в течении 2 ч при 50 °С, в реакторе пиролизера, для удаления влаги и углекислого газа. Нагрев проводился по следующей программе: 50 °С (5 мин) – 10 °С /мин – 1000 °С (30 мин). На рисунке 31 представлена пирограмма абсолютной интенсивности выделяющихся газов от температуры для  $m/z$  18 – вода,  $m/z$  28 – СО,  $m/z$  57 – Гептадеканал (продукт разложения ПЭГ при  $T > 176$  °С). При сравнении  $m/z$  57 и 28 можно заметить зеркальный характер изменения кривых, что свидетельствует о разложении Гептадеканал с образованием СО, которое наблюдается выше 467 °С. Стоит отметить, что в процессе выполнения температурной программы наблюдается два пика для  $m/z$  28 в области 256, 576 и 686 °С, которые

свидетельствуют десорбции остаточной воды, адсорбированных -ОН групп молекул воды и -ОН групп соединённых слабой водородной донорно-акцепторная связью.

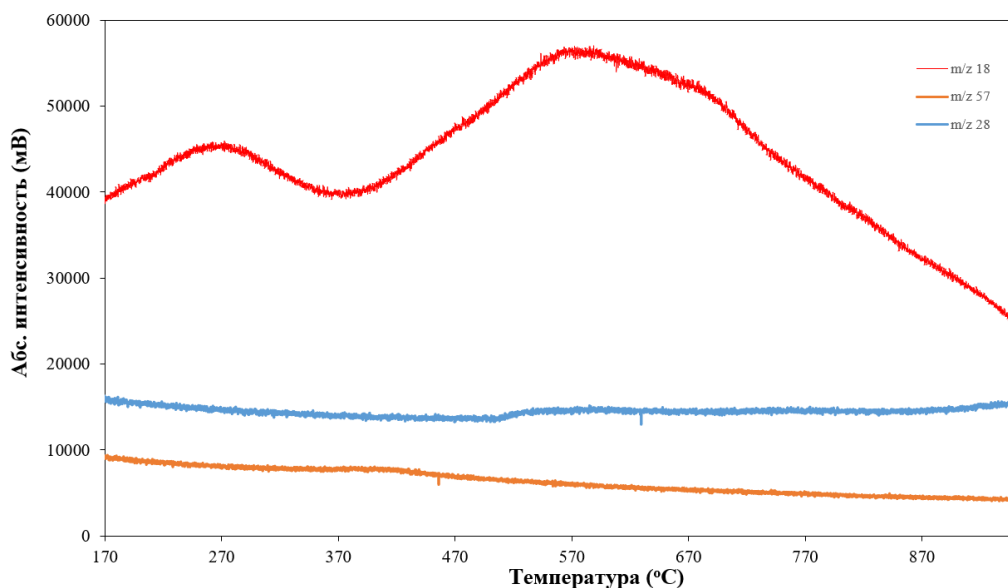


Рисунок 31 - EGA анализ образца P2\_S6\_HT\_АНТ100\_V100\_T550

Для подтверждения выводов сделанных после EGA анализа было проведено повторное исследование образца методом DRIFT спектроскопии, которое показало, что колебания в области  $3660$  и  $3440$   $\text{cm}^{-1}$  полностью исчезают (рисунок 32), тогда как силанольные группы в области  $3747$   $\text{cm}^{-1}$  остаются на том же уровне даже после обработки образца при пиролизе образца при  $1273$  K в течение 30 минут.

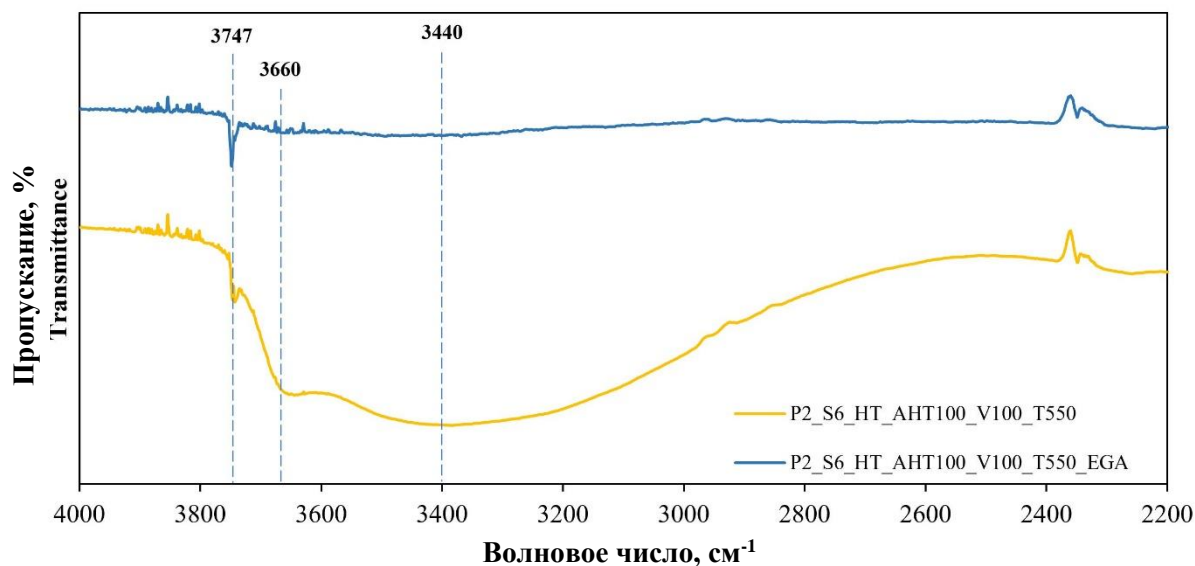


Рисунок 32 - ИК спектр P2\_S6\_HT\_АНТ100\_V100\_T550 до и после EGA



Для исследования влияния каждой стадии на удельную площадь поверхности, после каждого этапа проводилась низкотемпературная адсорбция азота при 77 К. В таблице 8 представлена удельная площадь поверхности по модели БЭТ для каждой стадии синтеза из ТЭОС, в таблице 9 для ЧХК и в таблице 10 для ТХС. Для анализа после каждой стадии образцы промывались, подвергались нагреву до 60 °С в вакууме для удаления воды, растворителей, и отжигу при температуре 550 °С для удаления остатков ПАВ. У образцов 3 и 4 после гидротермальной обработки удельная площадь выросла на 281 %, а у образцов 5 и 6 после гидротермальной и кислотной обработки площадь увеличивалась еще на ≈ 111 %. Таким образом было показано, что основной вклад в развитие поверхности оказывает гидротермальная обработка. Добавление гексана и толуола приводило к образованию разных структур, гексагональных или сферических (рисунок 29), однако на удельную поверхность не оказывало значительного влияния.

Таблица 8 - Удельная поверхность для образцов SiO<sub>2</sub> из ТЭОС на каждой стадии обработки

№	Образец	Прекурсор	Растворитель	ВЕТ m <sup>2</sup> /g
1	P1_S1_T550	ТЭОС	толуол	101.7 ± 1.79
2	P1_S2_T550	ТЭОС	гексан	130 ± 1.79
3	P1_S3_НТ_T550	ТЭОС	толуол	286.7 ± 1.79
4	P1_S4_НТ_T550	ТЭОС	гексан	322.7 ± 1.79
5	P1_S5_НТ_АНТ100_V100_T550	ТЭОС	толуол	320.1 ± 4.89
6	P1_S6_НТ_АНТ100_V100_T550	ТЭОС	гексан	343.5 ± 2.11

Таблица 9 - Удельная поверхность для образцов SiO<sub>2</sub> из ЧХК на каждой стадии обработки

№	Образец	Прекурсор	Растворитель	ВЕТ m <sup>2</sup> /g
1	P2_S1_V100_T550	ЧХК	толуол	94.4 ± 1.99
2	P2_S2_V100_T550	ЧХК	гексан	109.0 ± 0.72
3	P2_S3_НТ_V100_T550	ЧХК	толуол	314.8 ± 0.32
4	P2_S4_НТ_V100_T550	ЧХК	гексан	329.1 ± 0.88
5	P2_S5_НТ_АНТ100_V100_T550	ЧХК	толуол	369.5 ± 2.75
6	P2_S6_НТ_АНТ100_V100_T550	ЧХК	гексан	377.6 ± 4.36

Таблица 10 - Удельная поверхность для образцов SiO<sub>2</sub> из ТХС на каждой стадии обработки

№	Образец	Прекурсор	Растворитель	ВЕТ m <sup>2</sup> /g
1	P3_S1_T550	ТХС	толуол	220±4.2
2	P3_S2_T550	ТХС	гексан	353±2.1
3	P3_S3_НТ_T550	ТХС	толуол	301.2±2.5
4	P3_S4_НТ_T550	ТХС	гексан	456.1±2.1
5	P3_S5_НТ_АНТ100_V100_T550	ТХС	толуол	314.2 ± 0.00
6	P3_S6_НТ_АНТ100_V100_T550	ТХС	гексан	465.2 ± 10.2

### 3.3.2 Синтез имидазолиевых ионных жидкостей и иммобилизация на неорганический носитель полученный золь-гель методом

В отличие от синтеза каталитических систем с использованием полимерных носителей (Supported Ionic Liquid-Like Phases (SILLPs) технология) функционализация SiO<sub>2</sub> проводилась по технологии Supported Ionic Liquid Phase (SILP). Стоит отметить, что ионные жидкости (ИЖ) на носителе являются перспективными катализаторами, поскольку путем модификации органического катиона, поверхность катализатора может быть отрегулирована в широких пределах. Это дает доступ к универсальности ионных жидкостей в гетерогенной системе. Для этого были синтезированы 4 ионные жидкости (схема 1) на основе имидазола (IMD), 1-метилимидазола (1MeIMD), 2-метилимидазол (2MeIMD) и 4-метилимидазола (4MeIMD) которые смешивались в молярном соотношении 1:1 с 3-хлорпропил-триэтоксисиланом (CPTES) в расчете на 2 г готовой ИЖ. В таблице 11 представлены концентрации, плотность и молярная масса синтезированных ИЖ.

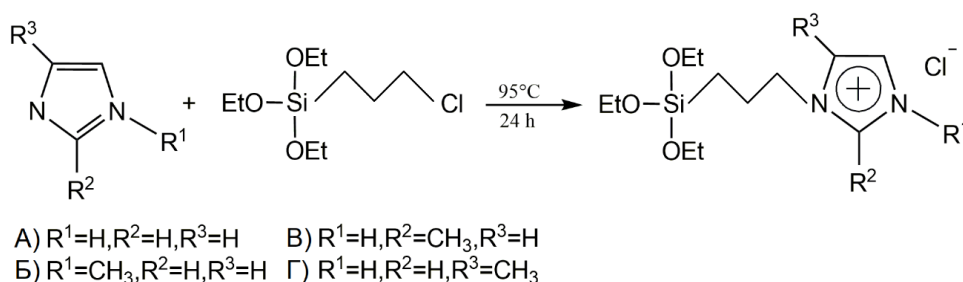


Схема 1 - Синтезированные ионные жидкости: А – IMD\_CPTES; Б - 1MeIMD\_CPTES; В - 2MeIMD\_CPTES; Г - 4MeIMD\_CPTES

В двухгорловой круглодонной колбе на 50 мл, заполненную аргоном, смешивали IMD (1MeIMD, 2MeIMD или 4MeIMD) и CPTES в пропорциях, указанных в таблице 11.

Устанавливали колбу на масляную баню с перемешиванием, и подключали обратный холодильник, продували сборку аргоном, и на обратный холодильник надевали воздушный шарик, заполненный аргоном. Синтез протекал при температуре 95°C и перемешивании 350 об/мин в течении 24 ч. Далее продукт остывал до комнатной температуры дважды экстрагировался с двойным избытком диэтиловым эфиром. Далее полученные ИЖ помещались в эксикатор при комнатной температуре под вакуум на 24 ч.

Таблица 11 - Свойства синтезированных ИЖ

	IMD	1MeIMD	2MeIMD	4MeIMD	CPTES
Молярная масса, г/моль	68,077	81,1	82,1	82,1	240,8
Плотность, г/мл	1,23	1,03	-	1,02	1
V, мл	0,355	0,494	-	0,499	1,491
M, г	0,431	0,509	0,509	0,509	1,491

Успешность синтеза синтезированных ИЖ оценивалась при помощи DRIFTS. На рисунке 33 представлены ИК спектры полученных ионных жидкостей. Отсутствие спектра широкой полосы связи C-Cl при  $698\text{ см}^{-1}$  из-за перехода хлора в анион, свидетельствует об успешности синтеза ИЖ. Вибрационные колебания C – H можно наблюдать при  $2959\text{ см}^{-1}$ . Полосы около  $1439$  и  $1412\text{ см}^{-1}$  были отнесены к изгибающим колебаниям C – H групп  $\text{CH}_2$  - симметричных и асимметричных колебаний. Спектры показывают появление полос поглощения, отнесенных к растяжению  $\text{CH}_2 - \text{Si}$  при  $646$  и  $650\text{ см}^{-1}$ .

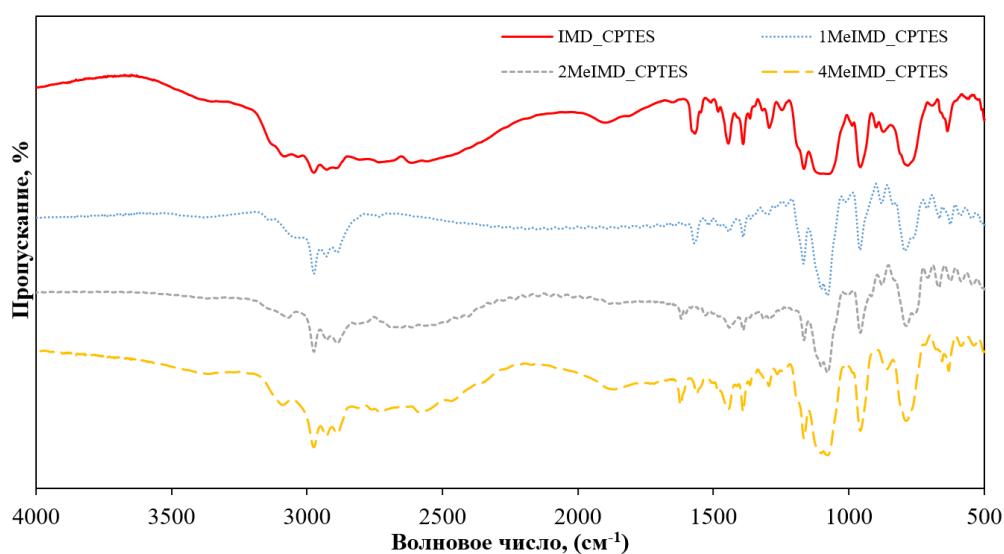


Рисунок 33 - ИК спектры полученных ионных жидкостей: IMD\_CPTES; 1MeIMD\_CPTES; 2MeIMD\_CPTES; 4MeIMD\_CPTES

Синтезированные ИЖ были иммобилизованы на пористый носитель (схема 2), приготовленный из ТХС, так как имел большую удельную поверхность (по модели БЭТ). SiO<sub>2</sub> диспергировался в осушенный толуол из расчета 200 мл толуола на 12 г пористого носителя. После в колбе с ИЖ (которая находилась в атмосфере аргона) смешивался с диспергированным носителем. К колбе подключался обратный холодильник, установка продувалась аргоном, и на верх холодильника надевался воздушный шарик, наполненный аргоном. Далее колба устанавливалась на масляную баню при температуре 90 С и 400 об/мин на 16 ч. После к колбе подключали прямой холодильник с колбой для отгонки растворителя и этанола, полученного на стадии прививки. Избыток оставшейся ИЖ удаляли путем 24-часовой экстракции на аппарате Сокслета кипящим хлороформом. После снова помещали в вакуумный шкаф на 48 ч.

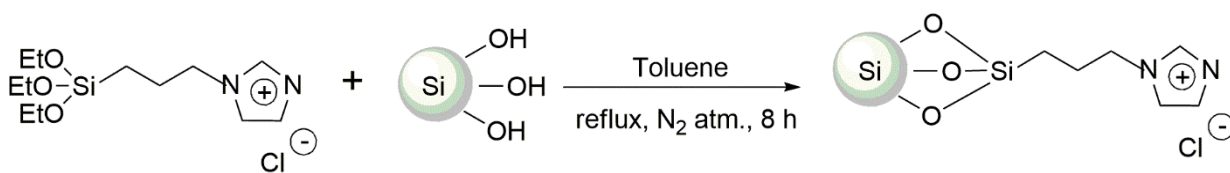


Схема 2 – Иммобилизация ИЖ на пористый носитель

Успешность иммобилизации оценивалась с помощью DRIFTs (рисунок 34). На спектре виден уход пика силанольных групп. Это свидетельствует, что поверхность носителя почти полностью покрыта органическим катионом.

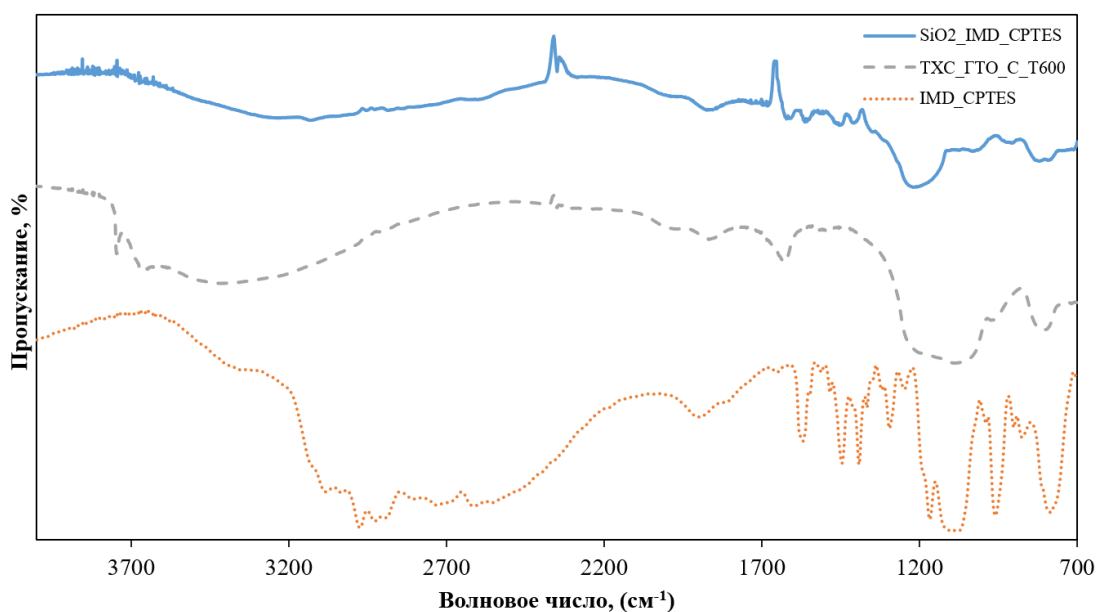


Рисунок 34 - ИК спектр образца SiO<sub>2</sub> приготовленного из ТХС с иммобилизированной ионной жидкостью IMD\_CPTES

Для сравнения каталитической активности были выбраны системы на основе замещенных производных имидазола. Каталитическая активность оценивалась по статическому методу, когда в реактор закрытого типа поочередно загружались образцы в 3- ом избытке по отношению к ТХС, система откачивалась до вакуума 10-5 мбар при 100 оС (турбомолекулярным насосом масс-спектрометра) для удаления следовых количеств влаги и воздуха (стадия дегазации для избавления от гидролиза). Далее, реактор охлаждали до 80 оС, и в систему напускался ТХС до давления 10 кПа, реактор выдерживался в течение 1 ч, после чего проводился анализ ГХМС по моносилану и тетрахлориду кремния (конечным продуктам диспропорционирования). Избыток катализатора и статические условия позволяли реакции пройти до конца. Результаты приведены в таблице 12. В количественном составе моносилана учтен вклад непрореагировавших дихлорсилана и моноклорсилана.

Таблица 12 – Количественный состав газовой фазы реакции диспропорционирования ТХС в статических условиях

Пористый носитель / функциональный фрагмент	МС m/z 30 (%)	ТХС m/z 170 (%)	ЧХК m/z 170 (%)
PS* / Imd+Cl-	0,61	39,07	60,32
IS** / CPTES-IMD+Cl-	0,76	37,22	62,02
PS / 1-MeImd+Cl-	0,03	53,58	46,39
IS / CPTES-1-MeIMD+Cl-	0,44	42,12	57,44
PS / 2-MeImd+Cl-	0,14	48,91	50,95
IS / CPTES-2-MeIMD+Cl-	0,82	43,47	55,71
PS / 4-MeImd+Cl-	2,26	39,98	57,76
IS / CPTES-4-MeIMD+Cl-	2,73	36,31	60,96

\*PS – полимерный носитель, \*\*IS – неорганический носитель

Как видно из представленных экспериментальных данных общая тенденция в ряду от имидазолий хлорида до 4-метилимидазолий хлорида сохраняется, что обусловлено, десорбцией ЧХК с активных центров катализатора. Стоит отметить, что каталитические системы на основе неорганического носителя имеют небольшой прирост в выходе по моносилану, однако это может быть связано со степенью функционализации каталитических систем, и однозначно говорить о лучшей каталитической активности

образцов на неорганических пористых матрицах по сравнению с полимерными говорить рано, не проведя термодесорбционный анализ для сравнения количества активных центров. Однако главным моментом здесь является, во-первых, сохранение тенденции каталитической активности, что говорит о похожих механизмах взаимодействия, и, во-вторых, о возможности применения каталитических систем с неорганическими носителями при более высоких температурах и, как следствие, увеличение скорости десорбции ЧХК с активных центров катализатора, что обуславливает высокую селективность к синтезу моносилана.

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		71

#### 4 Безопасность и экологичность

В данном разделе рассмотрены безопасность и экологичность проведения экспериментов по синтезу каталитических органических и неорганических структур, описанных в магистерской диссертационной работе. Выявлены опасные и вредные производственные факторы и предложены мероприятия, чтобы понизить опасность причинения вреда здоровью и жизнедеятельности человека при выполнении магистерской диссертации.

##### 4.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Анализ опасных и вредных производственных факторов проводился в соответствии с ГОСТ 12.0.003-2015 ССБТ “Опасные и вредные производственные факторы. Классификация”.

Среди опасных и вредных производственных факторов, существующих в лаборатории, где проводились синтезы структур, описанных в работе, выявлены:

##### 1) Физические:

- опасные и вредные производственные факторы, связанные с чрезмерно высокой или низкой температурой материальных объектов производственной среды, могущих вызвать ожоги тканей организма человека;
- опасные и вредные производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов, под действие которого попадает работающий, включая действие молнии и высоковольтного разряда в виде дуги;

##### 2) Химические:

- косвенно действующие на организм работающего как опасные и вредные производственные факторы физической природы действия, обусловленные свойствами этих химических веществ воспламеняться, гореть, тлеть, взрываться и т.п.;
- по пути проникновения - через органы дыхания;
- по характеру – общетоксические, канцерогенные.

##### 3) Психофизиологические:

- длительность сосредоточенного наблюдения.

##### 4.2 Организация рабочего места

Работа оператора осуществляется преимущественно в положении сидя. В

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		72

соответствии с требованием СанПиН 2.2.2/2.4.2732-10 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы» площадь на одно рабочее место составляет 10 м<sup>2</sup>, объем 30 м<sup>3</sup>, что соответствует нормативным нормам. Предусмотрена следующая конфигурация рабочего места. Стул регулируется по высоте и углу наклона сиденья и спинки. Высота поверхности сиденья составляет 450 мм. Высота рабочей поверхности стола составляет 850 мм. Рабочий стол имеет пространство для ног высотой более 600 мм, шириной – более 500 мм, глубиной на уровне колен – более 450 мм, и на уровне вытянутых ног – более 750 мм. На столе расположен экран ЭВМ, который находится от глаз пользователя на расстоянии 650 мм. Системный блок компьютера помещён под деревянную перегородку под столом.

#### 4.3 Безопасность производственного оборудования и технологического процесса

Безопасность производственного оборудования обеспечена согласно ГОСТ 12.2.003-91 «ССБТ. Оборудование производственное общие требования безопасности».

Вспомогательное оборудование, такое как, магнитная мешалка, роторный испаритель, вакуумный насос, применяемое в ходе выполнения дипломной работы, управляется оператором при помощи внешнего блока управления. Поэтому повреждение горячими поверхностями элементов оборудования исключено. Острые углы и края отсутствуют.

Для предотвращения травматизма рабочих были проведены следующие мероприятия:

- внутренние полости реакторов, где происходят химические реакции, изолированы от внешней среды;
- предусмотрено устройство для удаления вредных веществ, осуществляющее очистку и нейтрализацию выбросов так, что концентрация вредных веществ выбросов в природную среду не превышает значений, установленных стандартами и санитарными нормами;
- Вытяжной шкаф, в котором проводились синтезы имеет защитное ограждение от оператора, которое выполнено в виде задвигающихся створок со смотровыми окнами;
- пульт управления вытяжным шкафом, оборудованный кнопкой аварийного отключения, находится снаружи установки;

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		73



- рабочий персонал обеспечен необходимыми средствами индивидуальной защиты;
- проводится регулярный инструктаж по технике безопасности и осуществляется постоянный контроль, за надлежащим выполнением инструкций.

#### 4.4 Микроклимат

Параметры микроклимата в помещении регламентируют ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны помещений». Характер выполняемых работ, связанных с синтезом структур, описанных в работе, по энергозатратам относятся к категории работ лёгкой тяжести (категория Ia).

Нормируются следующие параметры:

- температура воздуха в помещении  $t_{п}$ , °С;
- скорость воздухообмена в помещении  $v$ , м/с;
- относительная влажность воздуха  $\phi$ , %;
- интенсивность тепловых излучений  $E$ , Вт/м<sup>2</sup>.

Оптимальные и допустимые параметры микроклимата для категории работ Ia приведены в таблицах 13 и 14.

Таблица 13 - Оптимальные параметры микроклимата

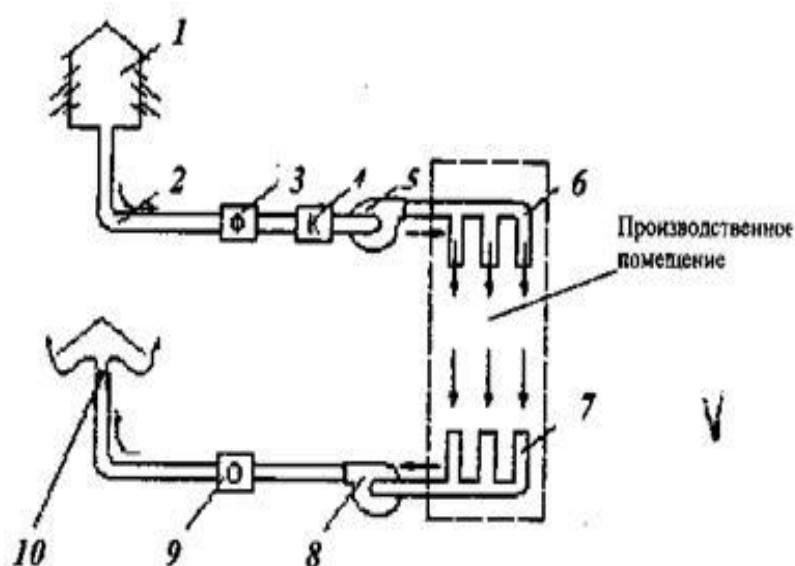
Период	Категория	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
теплый	Ia	22-24	40-60	0,1
холодный		23-25	40-60	0,1

В помещении для оператора созданы оптимальные параметры микроклимата, где для поддержания температуры в холодный период года (температура наружного воздуха ниже 10 °С) применено центральное водяное отопление. Такой вид отопления более безопасен в пожарном отношении, так как температура нагретой воды значительно ниже, чем пара и риск самовозгорания пыли отсутствует.

Для поддержания оптимальных показателей микроклимата, согласно СП 60.13330.2012 «Отопление, вентиляция и кондиционирование», организован воздухообмен с помощью механической вентиляции, представленной на рисунке 35.

Таблица 14 - Допустимые параметры микроклимата

Период	Температура воздуха, °С		Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с	
	Ниже оптимальных величин	Выше оптимальных величин		Ниже оптимальных величин	Выше оптимальных величин
холодный	20,0-21,9	24,1-25,0	15-75	0,1	0,1
теплый	21,0-22,9	25,1-28,0	15-75	0,1	0,2



1 - воздухозаборное устройство; 2 - воздуховод; 3 - фильтр для очистки воздуха от пыли; 4 - калорифер; 5 - вентилятор; 6 - приточные отверстия-насадки; 7 - вытяжные отверстия; 8 - вентилятор; 9 - устройство очистки удаляемого воздуха; 10 - дефлектор

Рисунок 35 - Схема приточно-вытяжной механической вентиляции

#### 4.5 Производственное освещение

Согласно СП 52.13330.2011 «Естественное и искусственное освещение», характер зрительной работы оператора относят к категории работ высокой точности. Для такого класса характерны следующие параметры:

- точность высокая;
- III - разряд зрительной работы;
- подразряд зрительной работы - в;

- средний контраст различия с фоном;
- номинальная освещенность при искусственном освещении -  $E=300$  лк;

Согласно СП 52.13330.2011 в помещении лаборатории используется совмещенное освещение.

Естественное освещение является для человека наиболее благоприятным, однако такое освещение зависит от времени суток. Оконный проём располагается слева от оператора.

Недостаточность естественного освещения приходится восполнять искусственным светом. В качестве источников света при искусственном освещении применяются люминесцентные лампы типа ЛБ и компактные люминесцентные лампы (КЛЛ). Схема подключения люминесцентных ламп показана на рисунке 36. Установка светильников местного освещения не предусмотрена.

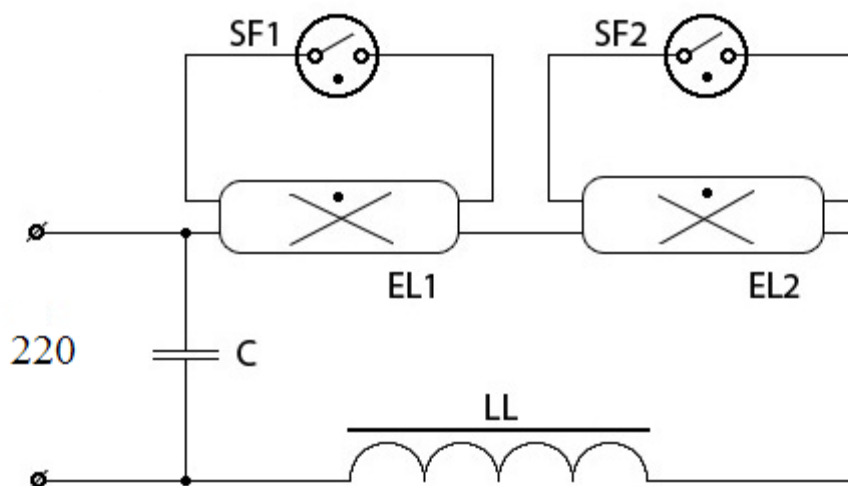


Рисунок 36 - Схема подключения люминесцентных ламп

Для внутренней отделки интерьера помещений, где расположены ЭВМ, используются диффузно отражающие материалы с коэффициентом отражения для потолка – 0,7 – 0,8; для стен – 0,5 – 0,6; для пола – 0,3 – 0,5.

Нормированная освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа составляет 400 лк согласно СанПиН 2.2.2/2.4.2732-10 «Гигиенические требования к персональным ЭВМ и организация работы». Коэффициент запаса для осветительных установок общего освещения принимается равным 1,4. Коэффициент пульсации не превышать 5%.

#### 4.5.1 Расчет естественного освещения

Используя данные из таблицы 15, определим площадь световых проемов, обеспечивающих нормированное значение КЕО в соответствии с требованиями СП 52.13330.2011.

Таблица - 15 - Нормы освещенности на рабочем месте

Искусственное освещение			Совмещенное	Естественное боковое
Освещенность, лк	Контраст	Фон	КЕО, %	КЕО, %
300	средний	светлый	1,2	2

Расчет заключается в предварительном определении площади световых проемов при боковом освещении по следующей формуле:

$$100 \frac{S_0}{S_n} = \frac{E_n \cdot K_3 \cdot \eta_0}{\tau_0 \cdot r_1} K_{зд}, (11)$$

где  $S_0$  - площадь световых проемов при боковом освещении, м<sup>2</sup>;

$E_n$  - нормируемое значение КЕО (коэффициента естественного освещения), %;

$K_3$  - коэффициент запаса, учитывающий снижение КЕО и освещенности в процессе эксплуатации вследствие загрязнения источников света (ламп) и светильников, а также снижение отражающих свойств поверхностей помещения;

$\eta_0$  - световая характеристика окон;

$S_n$  - площадь пола помещения;

$\tau_0$  -общий коэффициент светопропускания определяют по формуле:

$$\tau_0 = \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot \tau_3 \cdot \tau_4, (12)$$

где  $\tau_1$  - коэффициент светопропускания материала;

$\tau_2$  - коэффициент, учитывающий потери света в переплетах светопроема;

$\tau_3$  - коэффициент, учитывающий потери света в несущих конструкциях;

$\tau_4$  - коэффициент, учитывающий потери света в солнцезащитных устройствах;

$r_1$  - коэффициент, учитывающий повышение КЕО при боковом освещении, благодаря свету, отраженному от поверхности помещения и подстилающего слоя, примыкающего к зданию;

$K_{зд}$  - коэффициент, учитывающий затемнение окон противостоящими зданиями.

Выводим формулу относительно площади световых проемов при боковом освещении (13) из формулы (11) и делаем расчеты.

$$S_0 = \frac{S_n \cdot E_n \cdot K_3 \cdot \eta_0}{100 \cdot \tau_0 \cdot r_1} K_{зд}, (13)$$

$$E_n = 1,2$$

$$K_3 = 1,4$$

$$\eta_0 = 16$$

$$S_n = 12 \cdot 7 = 84 \text{ м}^2$$

$$\tau_0 = 0,9 \cdot 0,6 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,9 = 0.486$$

$$r_1 = 1.6$$

$$K_{зд} = 1$$

$S_0 = (42 \cdot 1,2 \cdot 1,5 \cdot 16) / (0,486 \cdot 1,6 \cdot 100) \cdot 1 = 15,6 \text{ м}^2$  – предварительно рассчитанная площадь светового проема для данного помещения;

$S_0 = 6 \cdot 3 = 18 \text{ м}^2$  - реальная площадь светового проема.

Площадь светового проема в данном помещении полностью удовлетворяет расчетной и обеспечивает нормированное значение КЕО в соответствии с требованиями СП 52.13330.2011.

#### 4.6 Пожарная безопасность

Согласно СП 12.13130.2009 «Определение категории помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной безопасности» помещение, где располагается вытяжной шкаф для синтеза каталических носителей относится к пожароопасным помещениям категории В, огнестойкость помещения – III. Здание имеет кирпичные стены, металлические балки, бетонные перекрытия, пол, оконные проемы.

Причинами возникновения пожара может послужить:

- неисправности оборудования;
- перегрузки сети;
- короткое замыкание;
- неосторожное обращение с огнем и т.д.

Комнаты, предназначенные для работ с чрезвычайно опасными веществами, изолированы от остальных помещений и имеют отдельный выход.

Электропитание в лаборатории в случае пожара отключится при помощи пульта управления, который расположен в удалённом от источника пожара месте.

Научно-исследовательское здание, для уменьшения ущерба, наносимого в случае пожара, построено следующим образом:

- отделка стен на путях эвакуации предусматриваются из негоряемого материала;
- лаборатории размещают не в подвальных помещениях;

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		78

- предусмотрен гардероб для верхней одежды;
- аварийный душ на расстоянии не более 30м от помещения лабораторий;
- чердачные помещения не используются для хранения материальных ценностей;
- для отопления химических лабораторий применяется водяное отопление;
- не допускается предусматривать рециркуляцию воздуха;
- предусмотрена специальная лабораторная сеть для питания электроприёмников;
- для хранения легковоспламеняющихся химикатов и жидкостей организована специальная камера;
- полы выстилаются материалами, устойчивыми к воздействию химических веществ и не образующими искр при ударе;
- мебель не загромождает дверные проёмы и не препятствует эвакуации людей;
- установка противопожарных дверей;
- в лаборатории в шаговой доступности имеются первичные средства пожаротушения - огнетушители.

Так же предусмотрены виды организационных мер, для обеспечения пожарной безопасности, перечисленные ниже. Основным нормативным документом для этой цели является ГОСТ 12.01.004-91 ССБТ «Пожарная безопасность. Общие требования».

- ремонтные работы в лаборатории с применением газосварки можно проводить только по письменному разрешению председателя секции лаборатории;
- все работники химической лаборатории должны пройти противопожарную подготовку в системе производственного обучения;
- каждый рабочий получает первичный инструктаж непосредственно на рабочем месте;
- периодически проводятся занятия по пожарно-техническому минимуму;
- запрет курения вне специально отведенных для этого мест.

Для тушения пожара в помещении установлены самосрабатывающие огнетушители ОСП-1. Такие огнетушители предназначены для тушения без участия человека.

#### 4.7 Мероприятия по снижению вибрации и шума

В лаборатории источниками возбуждения вибраций являются:

- блоки ЭВМ;
- устройства вентиляции;
- источники напряжений;

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		79

Критерии и показатели неблагоприятного воздействия вибрации на организм человека в процессе работы устанавливаются в соответствии с ГОСТ 12.1.012-2004 ССБТ «Вибрационная безопасность общие требования» и ГОСТ 26568-85 «Вибрация. Методы и средства защиты».

Нормы вибрации для помещений, где находятся источники вибраций приведены в таблице 16.

Таблица 16 - Нормы вибрации для помещений

Частота f, Гц	1	2	4	8	16	31,5	63	125	250	500	1000
Уровень виброскорости $L_v$ , дБ	-	108	99	93	92	92	92	-	-	-	-
Виброскорость $V_n$ , $\cdot 10^{-2}$ м/с	-	1,3	0,45	0,22	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-

Для уменьшения вибраций на рабочем месте оператора применяют следующие меры:

применяется малошумящее и исправное оборудования;

- системный блок компьютера ставят на подставку.
- В помещении, где работает оператор с компьютером присутствуют следующие источники шума:
  - блоки ЭВМ;
  - периферийные устройства (например, устройства печати и пр.);
  - устройства вентиляции;
  - неисправные люминесцентные лампы (создают постоянный широкополосный шум).

Нормирование шума осуществляется в соответствии с ГОСТ 12.1.003–2014 «Шум. Общие требования безопасности» и СанПиН 2.2.2/2.4.2732-10 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы» в зависимости от типа помещений, характера спектра шума и времени его воздействия на человека. Предельный спектр уровня звукового давления в октавной полосе со среднегеометрической частотой 1 кГц представлен в таблице 17.

В помещениях, где работают операторы, уровень шума не превышает 50 дБА. На рабочих местах в помещениях для размещения шумных агрегатов вычислительных машин (принтеры и т.п.) уровень шума не превышает 60 дБА.

Оборудование, уровень шума которого превышает нормированный, в помещении отсутствует.

Таблица 17 - Предельный спектр шума в октаве на 1 кГц

Рабочие места	Уровни звукового давления, дБ	Уровни звука и эквивалентные уровни звука, дБА
Помещения конструкторских бюро, расчетчиков, программистов вычислительных машин, лаборатории для теоретических работ	45	50
Помещения лабораторий для проведения экспериментальных работ, для размещения шумных агрегатов, вычислительных машин	75	80

Для снижения уровня шума в рабочем помещении применяются следующие меры:

- применяются малозумящие и исправное оборудования для уменьшения шума в источнике его образования;
- применяются звукопоглощающие материалы, глушители шума, звукопоглощающих облицовок в газо-воздушных трактах систем кондиционирования;
- системный блок компьютера помещается под деревянную перегородку под столом;
- оптимальное расположение рабочих мест внутри помещения.

#### 4.8 Электробезопасность

В лаборатории используется однофазная двухпроводная сеть с напряжением  $U = 220$  В и частотой  $f = 50$  Гц. Класс помещения по степени опасности поражения электрическим током – I (без повышенной опасности).

Источниками поражения электрическим током оператора являются:

- поврежденные и неизолированные провода;
- токоведущие части стенда

Согласно ГОСТ 12.1.019-2009 ССБТ «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты» защита человека от поражения электрическим током обеспечивается применением следующих технических, организационно-технических и организационных мероприятий:

- 1) Технические мероприятия:



– защита от поражения электрическим током, которая осуществляется с помощью аппарата УЗО (устройство защитного отключения). В случае утечки тока аппарат автоматически обесточивает установку;

– использование двойной изоляции;

– применение низких напряжений  $\pm 15$  В; 24 В;

– подключение лабораторного оборудования к электрической сети через специальные розетки, имеющие заземляющие контакты, обеспечивающие надежное заземление. Сопротивление заземляющего контура равно 4 Ом.

2) Организационно-технические мероприятия:

– использование плакатов и знаков безопасности;

– постелен резиновый коврик, на котором будет стоять пользователь в случае попадания под напряжение;

– каждому рабочему выдаётся свой индивидуальный комплект защиты: резиновые перчатки, благодаря которым поражение электрическим током практически безопасно;

– обеспечение защиты от случайного прикосновения к фазным проводникам, расположенным на определенном расстоянии;

– работоспособное состояние установок.

3) Организационные мероприятия:

– подбор электротехнического персонала;

– соблюдение дисциплины и ответственности персонала;

– проведение инструктажей по электробезопасности.

#### 4.9 Защита от электромагнитных полей

Источниками электромагнитного излучения на рабочем месте оператора являются:

– блоки питания различных устройств (принтера, системного блока ЭВМ)

– приборы визуального отображения информации;

– источники бесперебойного питания (ИБП);

– Порометр;

– Газовый хроматограф;

– Инфракрасный спектрометр.

Согласно ГОСТ 12.1.002-84 ССБТ «Электрические поля промышленной частоты» предусмотрены нормы времени пребывания человека в электрическом поле

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		82

электроустановок промышленной частоты без средств защиты в течении одних суток, которые представлены в таблице 18.

Таблица 18 - Нормы пребывания человека в электрическом поле 50 Гц

Напряженность E, кВ/	Допустимое время работы t, часов
5	8
10	2
15	1,5
20	5 минут, в экранированном костюме

Электромагнитное излучение характеризуется напряженностью электрического и магнитного полей. Для уменьшения электромагнитного излучения применено:

- экранирование устройств-источников излучения;
- увеличено расстояние между источником излучения и рабочим местом.

В соответствии с СанПиНом 2.2.2/2.4.2732-10 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы» применены организационные меры по защите от электромагнитного излучения:

- не допускаются к работе люди с серьезными заболеваниями нервной системы и заболеваниями глаз;
- продолжительность работы не более 50% рабочей смены при ежедневном использовании;
- ежегодно проводится медосмотр персонала.

#### 4.10 Защита окружающей среды

В помещении лаборатории, при работе установки, выделяются газы, твёрдые и жидкие отходы.

К твёрдым отходам относят бумагу и металлы. К жидким отходам относят использованные реагенты. Газы удаляются из помещения через вентиляцию. Твёрдые отходы временно хранятся в специальной комнате до их последующей утилизации. Жидкие отходы хранятся в непротекаемой таре в специальном помещении.

Для вывоза отходов заключён договор с перерабатывающей компанией, которая производит транспортировку и утилизацию.

В данной главе были выявлены опасные и вредные производственные факторы, которые влияют на человека, находящегося в помещении лаборатории. Приняты меры по их устранению, а также меры для защиты работающего персонала.

Помещение лаборатории соответствует требованиям пожарной безопасности,

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		83

параметрам микроклимата, освещенности, воздействия шума и вибрации, электромагнитных полей и не представляет угрозы здоровью и жизни оператора на рабочем месте.

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		84

## 5 Организационный раздел

В магистерской диссертационной работе необходимо было разработать каталитические системы из органических и неорганических носителей с иммобилизованными ионными жидкостями для диспропорционирования хлорсиланов. Каталитические системы, изготовленные из дивинилбензола и хлорметилстирола представляют собой пористые микросферы с диаметром 500 мкм, а каталитические носители изготовленные из диоксида кремния представляет собой порошок размером 100 мкм.

Для разработки каталитических систем потребовалось большое количество информации и времени для её применения. Благодаря бесценному опыту научного руководителя и под его чутким руководством были разработаны каталитические системы, которые будут применяться в диспропорционировании хлорсиланов.

На мировом рынке существуют множество пористых структур с возможностью иммобилизации ионной жидкости. В таблице 19 приведены сравнительные характеристики и стоимость каталитических систем разных производителей.

Таблица 19 – Характеристика и стоимость коммерческих каталитических систем

Поставщик	Наименование	Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	Стоимость, руб. за 5 гр
Sigmaaldrich	Amberlyst ® A21	50-100	1800
Sigmaaldrich	Amberlite ® IRA-400	30-100	1000
Sigmaaldrich	SBA-15	500-1100	23518,48
Sigmaaldrich	MCM-41	1000	20630,25
Sigmaaldrich	MCM-48	1200	30532,76
Sigmaaldrich	SBA-16	500-700	38165,96

Разработанные каталитические системы по характеристикам не будут уступать коммерческим. Основные затраты, включают в себя затраты на реактивы и на заработную плату, в чем и заключается выгода проекта.

## 5.1 Экономическое обоснование проекта

### 5.1.1 Разбивка на этапы

- Работа с литературой и другими источниками информации
- Синтез органических каталитических систем (ОКС) на основе дивинилбензола (ДВБ) и хлорметилстирола (ХМС) и ионной жидкости (ИЖ)
- Синтез неорганических каталитических систем (НКС)
  - Синтез пористых структур  $\text{SiO}_2$  из тетраэтоксисилана
  - Синтез пористых структур  $\text{SiO}_2$  из трихлорсилана
  - Синтез пористых структур  $\text{SiO}_2$  из тетрахлорида кремния
- Снятие физико-химических характеристик
- Исследование на ИК спектрометре
- Исследование на порометре
- Исследование на сканирующем электронном микроскопе
- SEM, SEM-EDS, AFM анализ
- Анализ на ГХМС

### 5.1.2 Определяем количество исполнителей для этапов

Для реализации проекта потребуются следующий состав разработчиков:

- 1) Ведущий инженер (научный руководитель) – ставит задачи, проверяет выполненную работу, снятие физико-химических характеристик, периодически участвует в процессе.
- 2) инженер – изучение литературы, синтез каталитических систем, снятие физико-химических характеристик.

Итого 2 человек.

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		86

### 5.1.3 Определяем длительность и трудоемкость этапов

Таблица 20 - Трудоемкость и длительность этапов разработки

Этап		Исполнитель	Трудоемкость, чел.-дн.	Длительность, дней
Работа с литературой и другими источниками информации		Инженер	10	10
Синтез органических каталитических систем (ОКС) на основе дивинилбензола (ДВБ) и хлорметилстирола (ХМС) и ионной жидкости (ИЖ)		Вед.инженер	15	15
Синтез неорганических каталитических систем (НКС)	Синтез пористых структур SiO <sub>2</sub> из тетраэтоксисилана	Инженер	10	10
	Синтез пористых структур SiO <sub>2</sub> из трихлорсилана	Инженер	10	10
	Синтез пористых структур SiO <sub>2</sub> из тетрахлорида кремния	Инженер	10	10
Снятие физико-химических характеристик	Исследование на ИК спектрометре	Инженер	8	8
	Исследование на порометре	Инженер	12	12
	SEM, SEM-EDS, AFM анализ	Вед.инженер	4	4
	Анализ на ГХМС	Вед.инженер	5	5
<b>Итого</b>			<b>84</b>	<b>84</b>

### 5.1.4 Рассчитываем затраты на разработку проекта (капитальные вложения)

*Заработная плата разработчиков и отчисления на социальные нужды*

Оклад за проект рассчитывается как  $O_{п} = O_{м}/K_{р.д.} * D_{отр.}$

где  $O_{м}$  – оклад за месяц

$K_{р.д.}$  – количество рабочих дней в месяце (принимается 22 дня)

$D_{отр.}$  – отработанные дни

Список исполнителей и их оклады в Таблице 21.

Таблица 21 - Состав исполнителей

Специалист	Оклад за месяц, руб.	Отработано дней	Оклад за проект, руб.
Ведущий инженер	25000	24	20000
Инженер	12000	60	24000
<b>ИТОГО</b>			44000

Как и в большинстве организаций для исчисления заработной платы используется система оклад + премия, в которой основной оклад определяется занимаемой сотрудником должностью и уровнем квалификации сотрудника, а премия определяется временем, затраченным на выполнение работ и качеством выполнения работ, и рассчитывается как 10 % от оклада.

Итого затраты на заработную плату составят:

$$16545,45 * 1,1 = 48400 \text{ руб.}$$

Отчисления на социальные нужды – 30%

Итого затраты на социальные отчисления составят:

$$18199,9 * 0,3 = 14520 \text{ руб.}$$

*Затраты на материал и комплектующие*

Таблица 22 – Стоимость химических реактивов

Наименование	Стоимость, руб.
1-Methylimidazole	2442
2-Methylimidazole	1222
4-Methylimidazole	1242
Imidazole	1534
Хлорметилстирол	1422
Дивинилбензол	1533
Тетраэтоксисилан	2442
Трихлорсилан	1634
Тетрахлорид кремния	1323
Полиэтиленгликоль 1500	554
Жидкий азот	2000
Прочие реактивы	3000
<b>Итого</b>	20348

Для реализации проекта использовалась имеющаяся магнитная мешалка стоимостью 25000 руб., эксикатор с подогревом 100000 руб., компьютер 50000 руб. и вакуумный насос стоимостью 25000 руб.

Амортизация магнитной мешалки (срок амортизации 5 лет);

норма амортизации  $N_a = 1/n \times 100$

где n- срок амортизации, год.

$N_a$  - норма амортизации, %

$$N_a = 1/5 \times 100 = 20 \%$$

$$A_{\text{год}} = C_{\text{об}} \times N_a / 100$$

где  $C_{\text{об}}$  - стоимость оборудования

$A_{\text{год}} = 25000 \times 20 / 100 = 5000$  руб., тогда  $A_{\text{за время проекта}} = 5000/365 \times 15 = 205,5$  руб., где время работы магнитной мешалки во время проекта составляет 360 часов или 15 дней.

Амортизация эксикатора с подогревом (срок амортизации 7 лет);

норма амортизации  $N_a = 1/n \times 100$

где n- срок амортизации, год.

$N_a$  - норма амортизации, %

$$N_a = 1/7 \times 100 = 14,3\%$$

$$A_{\text{год}} = C_{\text{об}} \times N_a / 100$$

где  $C_{\text{об}}$  - стоимость оборудования

$A_{\text{год}} = 100000 \times 14,3 / 100 = 14300$  руб., тогда  $A_{\text{за время проекта}} = 14300/365 \times 3,5 = 137,1$  руб., где время работы эксикатора с подогревом во время проекта 84 ч или 3,5 дней.

Амортизация компьютера (срок амортизации 5 лет);

норма амортизации  $N_a = 1/n \times 100$

где n- срок амортизации, год.

$N_a$  - норма амортизации, %

$$N_a = 1/5 \times 100 = 20 \%$$

$$A_{\text{год}} = C_{\text{об}} \times N_a / 100$$

где  $C_{\text{об}}$  - стоимость оборудования

$A_{\text{год}} = 50000 \times 20 / 100 = 10000$  руб., тогда  $A_{\text{за время проекта}} = 10000/365 \times 17,5 = 479,5$  руб., где время работы компьютера во время проекта 420 часов или 17,5 дней.

Амортизация вакуумного насоса (срок амортизации 5 лет);

норма амортизации  $N_a = 1/n \times 100$

где n- срок амортизации, год.

$N_a$  - норма амортизации, %

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		89



$$N_a = 1/5 \times 100 = 20 \%$$

$$A_{\text{год}} = C_{\text{об}} \times N_a / 100$$

где  $C_{\text{об}}$  - стоимость оборудования

$A_{\text{год}} = 25000 \times 20 / 100 = 5000$  руб., тогда  $A_{\text{за время проекта}} = 5000/365 \times 0,4 = 5,47$  руб., где время работы вакуумного насоса во время проекта 10 часов или 0,4 дней.

*Затраты на электроэнергию*

$$Z_{\text{эл}} = M_{\text{об}} \times \Pi_{\text{эл}} \times V_p,$$

Где  $M_{\text{об}}$  – мощность оборудования, кВт

$\Pi_{\text{эл}}$  – стоимость электроэнергии, руб/кВт.ч

$V_p$  – время работы оборудования на проекте, час.

При реализации проекта использовался компьютер, потребляющий 0,8 кВт; магнитная мешалка на 0,5 кВт; эксикатор с подогревом на 1 кВт; вакуумный насос на 0,5 кВт.

Таблица 23 – Затраты на электроэнергию

Наименование	Мощность, кВт	Время использования, ч	Затраты, руб
компьютер	0,8	420	336
магнитная мешалка	0,5	360	180
эксикатор с подогревом	1	84	84
вакуумный насос	0.5	10	50
Итого			680

Стоимость электроэнергии 5 рублей за кВт, отсюда затраты на электроэнергию составят:

$$S_{\text{эл}} = 680 \text{ руб.}$$

Накладные расходы (расходы на содержание инфраструктуры предприятия) 50 % от ФЗП):

$$48400 \times 0,5 = 24200 \text{ руб.}$$

Составим сводную таблицу затрат:

Таблица 24 - Общие затраты по проекту

Наименование затрат	Стоимость, руб.
Заработная плата разработчиков	48400
Отчисления на социальные нужды	14520
Амортизация	828
Химические реактивы	20348
Стоимость электроэнергии	680
Накладные расходы	24200
<b>ИТОГО</b>	<b>108979</b>

### 5.1.5 Рассчитываем экономию по затратам

До внедрения новых катализаторов в процесс диспропорционирования хлорсиланов использовались коммерческие каталитические системы, которые были не только дороже разработанного аналога, но и использовали более высокие температуры для протекания каталитической реакции, что приводило к дополнительным затратам на электроэнергию. Следовательно экономия может происходить по следующим статьям затрат:

1) Затраты на сырье. До внедрения проекта в роли катализатора использовался Amberlyst® A21. Расход составлял 50 грамм в месяц, это 216000 руб. в год. После внедрения проекта расход нового катализатора составляет 10 грамм в месяц, при стоимости 264 руб. за 5 грамм, это 6366 руб. в год.

2) Расходы на электроэнергию. До внедрения проекта каталитическая реакция протекала при температуре 300 град. При мощности электронагревателя 1 кВт и стоимости электроэнергии 5 рублей за кВт расходы составляли 44 640 руб. в год. После внедрения проекта каталитическая реакция протекала при комнатной температуре, и соответственно расходы на электроэнергию отсутствовали.

$$\Delta Z = Z_1 - Z_2,$$

Где  $\Delta Z$  – годовая экономия по затратам

$Z_1$  – годовые затраты предприятия до внедрения проекта, руб.

$Z_2$  – годовые затраты после внедрения проекта, руб.

$$Z_1 = 260640 \text{ руб.}$$

$$Z_2 = 6366 \text{ руб.}$$

$$\Delta Z = Z_1 - Z_2 = 260640 - 6366 = 254274 \text{ руб.}$$

5.1.6 Рассчитываем экономический эффект от внедрения проекта (ЧДД) и срок окупаемости

Суммарный экономический эффект, получаемый за время Т, находится из формулы:

$$\mathcal{E}_T = \sum_{t=0}^T (R_t - Z_t) \alpha_t - \sum_{t=0}^T J_t \alpha_t$$

где Т — это горизонт расчета, который характеризует жизненный цикл объекта;

$R_t$  – ряд прогнозных значений результата;

$\alpha_t$  – коэффициент дисконтирования  $1/(1+r)^t$  где  $r$  – Ставка дисконтирования, принимаем 15-20% в зависимости от рисков, чем рискованнее проект тем выше ставка)

$Z_t$  - затраты, относящиеся к t-му шагу;

$J_t$  – прогнозные значения инвестиций, относящиеся к t-му шагу (стоимость проекта из таблицы 24);

$R_t - Z_t$  – прибыль за год (П) или годовая экономия по затратам после внедрения проекта (ΛЗ).

Если  $\mathcal{E}_T > 0$ , проект может считаться эффективным, Если  $\mathcal{E}_T < 0$ , то проект отвергается.

$$\mathcal{E}_T = \Lambda Z \frac{1}{(1+r)^t} - Jt \frac{1}{(1+r)^t}$$

$$\mathcal{E}_T = 254\,274 * \frac{1}{(1+0.16)^1} - 108979 \frac{1}{(1+0.16)^0} = 110\,223 \text{ руб.} > 0$$

Проект эффективен. Срок окупаемости 1 год.

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		92

## Заключение

В магистерской диссертации изучено влияние имидазоловых ионных жидкостей на органических и неорганических пористых носителях на каталитическую активность в реакции диспропорционирования трихлорсилана. Для этого в работе разработали каталитические системы на основе полимерных органических структур, синтезированных из ДВБ/ХМС и неорганических структур  $\text{SiO}_2$  иммобилизованных имидазоловыми ИЖ. В работе получены образцы каталитических систем, превосходящие по каталитической активности используемые в промышленности. На экспериментальной установке для изучения каталитической активности статическим методом оценки изучена кинетика реакции диспропорционирования трихлорсилана при использовании каталитической системы на основе  $\text{Imd}$ ,  $1\text{-MeImd}$ ,  $2\text{-MeImd}$  и  $4\text{-MeImd}$ . Для сравнения было добавлено исследование каталитической активности коммерческого катализатора Amberlyst A-21 (микропористая матрица Стирол(СТ)/ ДВБ от Sigma-Aldrich (Германия), предварительно преобразованная в Cl-форму). Иммобилизованная ионная жидкость на основе 4-метилимидазола продемонстрировала самый высокий выход моносилана и самую высокую конверсию среди исследованных ионных жидкостей. Следующим по эффективности является катализатор на основе имидазола. Применение неорганических каталитических систем с ИЖ на основе 4-MeImd (CPTES-4-MeIMD+Cl-) позволяла получать больший выход силана по сравнению с другими ИЖ и с системами на полимерных носителях. Это связано с большой удельной площадью поверхности и большей функцианизацией поверхности носителя.

Представленные здесь предварительные результаты позволяют предположить, что каталитические системы на основе имидазолия являются очень активными катализаторами в процессе «Union Carbide» и является многообещающим кандидатом для дальнейших исследований в части иммобилизации наночастиц для создания бифункциональных катализаторов, которые могут не только катализировать диспропорционирование ТХС, но также участвуют в восстановлении/гидрировании тетрахлорида кремния для снижения нагрузки на окружающую среду.

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		93

Список использованной литературы

- 1) Braga, A.F.B. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: a review / A.F.B. Braga, S.P. Moreira, P.R. Zampieri, J.M.G. Bacchin, P.R. Mei // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2008.- V.92. – P.418–424.
- 2) Ceccaroli, B. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / B. Ceccaroli, O. Lohne // Wiley. – 2003.
- 3) Ciftja, A. Refining and Recycling of Silicon: A Review / A. Ciftja, T.A. Engh, M. Tangstad // University of Science and Technology, Norwegian. - 2008.
- 4) Vorotyntsev, A.V. Quantum chemical simulation of the dissociative chemisorption of hydrogen on metal surfaces of nanoclusters / A.V. Vorotyntsev, S.V. Zelentsov, V.M. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, A.V. Kadomtseva // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – V.64. – P.759– 765.
- 5) Liu, S. CFD–PBM coupled simulation of silicon CVD growth in a fluidized bed reactor: Effect of silane pyrolysis kinetic models / S. Liu, W. Xiao // Chemical Engineering Science. – 2015. - V.127. – P.84–94.
- 6) Feasibility of the Silane Process for Producing Semiconductor-Grade Silicon, Union Carbide Corporation. - 1979.
- 7) Vorotyntsev, A.V. Quantum chemical simulation of silicon tetrachloride hydrogenation / A.V. Vorotyntsev, S.V. Zelentsov, V.M. Vorotyntsev // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – V.60. – P.1531–1536.
- 8) Пат. 4704264 США. Process for production of silane / Harada Junzo. Idemitsu Kosan Company Limited. - № 06/883,288, заявл. 07.07.86; опубл. 03.11.87.
- 9) Пат. 4395389 США. Chlorosilane disproportionation process / Seth Kishankumar K. - № 06/353,491, заявл. 01.03.82; опубл. 26.07.83..
- 10) Пат. 2834648 США. Disproportion of chlorosilanes employing amine-type catalysts / D.L. Bailey, P.W. Shafer, G.H. Wagner. - № 344,683, заявл. 07.07.1984; опубл. 11.03.1987.
- 11) Пат. 20050113592 США. Method for preparing chlorosilane / R. Wagner, R. Maecker, H. Eversheim, H. Lange. - №10/910,946, заявл. 08.04.2004; опубл. 05.26.2005.
- 12) Пат. 4605543 США. Preparation of silane from methyldichlorosilane and chlorosilanes / J.-K. Lepage, G. Soula. - №655,730, заявл. 09.28.1986; опубл. 08.12.1986.
- 13) Vorotyntsev, A.V. Supported ionic liquid-like phases based on CMS/DVB with different NR3 cations as catalysts for the chlorosilanes disproportionation / A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, D.A. Makarov, T.S. Sazanova, E.N. Razov, A.V. Nyuchev, L.A. Mochalov, A.N.

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		94

Markov, A.D. Kulikov, V.M. Vorotyntsev // Applied Catalysis B: Environmental. -2018. – V.239. – P.102–113.

14) Vorotyntsev, A.V. Synthesis, properties and mechanism of the ion exchange resins based on 2-methyl-5-vinylpyridine and divinylbenzene in the catalytic disproportionation of trichlorosilane / A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, D.A. Makarov, E.N. Razov, I.V. Vorotyntsev, A. V. Nyuchev, N.I. Kirillova, V.M. Vorotyntsev // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – V.224. – P.621–633.

15) Sans, V. Polymer-Supported Ionic-Liquid-Like Phases (SILLPs): transferring ionic liquid properties to polymeric matrices / V. Sans, N. Karbass, M.I. Burguete, V. Compañ, E. García-Verdugo, S.V. Luis, M. Pawlak // Chemistry—A European Journal. – 2011. - V.17. – P.1894–1906.

16) Chen, S.-C. Progress in catalysis of ionic liquid covalently functionalized graphene oxide supported catalysts / S.-C. Chen, F. Han, J.-H. Liu, C.-G. Xia, J.-X. Ma // Journal of Molecular Catalysis. – 2018. -V.32 – P.382–396.

17) Hassan, M.M. Thermal stability, mechanical properties, impact strength, and uniaxial extensional rheology of reactive blends of PS and SBS polymers / M.M. Hassan, T. Takahashi, K. Koyama // Polymer Bulletin. – 2019. – V.76. – P. 5537 - 5557.

18) Huang, X. Reactive Distillation Column for Disproportionation of Trichlorosilane to Silane: Reducing Refrigeration Load with Intermediate Condensers / X. Huang, W.-J. Ding, J.-M. Yan, W.-D. Xia // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2013. - V. 52. - №18. - P. 6211-6220.

19) Vorotyntsev, V.M. Fine purification of silane for removal of chlorosilanes by membrane gas separation / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, I.V. Vorotyntsev, S.N. Manokhina, S.S. Knysh // Petroleum Chemistry. - 2013. - V.53. - №8. - P. 627–631.

20) Devyatykh, G.G. Study of Anion-Exchange Resins as a Catalyst for Trichlorosilane Disproportionation / G.G. Devyatykh, G.I. Panov, A.S. Kharitonov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 1987. - V.32. - №4. - P.1002–1005.

21) Vorotyntsev V.M., Balabanov V.V., Shamrakov D.A. // High-purity subst. - 1987. - V.3. - P.74–78.

22) Пат. 4613489 США. Process for the disproportionation of chlorosilanes / Morimoto Shiro. - № 06/776,215, заявл. 10.09.85, опубл. 23.09.86.

23) Пат. 4548917 США. Process for the disproportionation of silanes / Lepage Jean-Luc, Soula Gerard. - № 06/583,208, заявл. 24.02.84; опубл. 22.10.85.

					ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		95

- 24) Grishnova, N.D. Catalytic activity of anion-exchange resins in disproportionation of trichlorosilane / N.D. Grishnova, A.V. Gusev, A.N. Moiseev, G.M. Mochalov, N.V. Balanovskii, T.P. Kharina // Russian Journal of Applied Chemistry. - 1999. - V.72. - №10. - P.1761–1766.
- 25) Vorotyntsev, A.V. Synthesis, properties and mechanism of the ion exchange resins based on 2-methyl-5-vinylpyridine and divinylbenzene in the catalytic disproportionation of trichlorosilane / A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, D.A. Makarov, E.N. Razov, I.V. Vorotyntsev, A.V. Nyuchev, N.I. Kirillova, V.M. Vorotyntsev // Applied Catalysis B: Environmental. - 2018. - V.224. – P.621–633.
- 26) Пат. 2162537 Германия. Verfahren zur herstellung von disproportionierungsprodukten von chlorsilanen / Wuesthoff F. - № 19712162537, заявл. 16.12.71; опубли. 24.02.77.
- 27) Vorotyntsev, A.V. Catalytic Activity of Amberlyst A-21 in the Disproportionation of Trichlorosilane at Critical Temperatures / A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, E.N. Razov, D.A. Makarov, V.M. Vorotyntsev // Catalysis in Industry. - 2018. - V.10. - №4. - P.263-269.
- 28) Sans, V. Polymer-Supported Ionic-Liquid-Like Phases (SILLPs): Transferring Ionic Liquid Properties to Polymeric Matrices / Victor Sans, Naima Karbass, M. Isabel Burguete, Vicente CompaÇ, Eduardo García-Verdugo, Santiago V. Luis, Milena Pawlak Chemistry – A European Journal. – 2011. – V.17. – P.1894 – 1906.
- 29) Alcántara-Avila, J.R. Optimization of a reactive distillation process with intermediate condensers for silane production / J. R. Alcántara-Avila, H.A. Sillas-Delgado, J.G. Segovia-Hernández, F.I. Gómez-Castro, J.A. Cervantes-Jauregui // Computers & Chemical Engineering. - 2015. - V.78. - P.85–93.
- 30) Hunt, L.P. Handbook of semiconductor silicon technology; Silicon Precursors: Their Manufacture and Propertie / W.C. O'Mara, R.B. Herring // William Andrew. – 1990. - №1. – P. 815.
- 31) Ceccaroli, B. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / O. Lohne // J. Wiley. -2003. – P.1138.
- 32) Hunt, L.P. Handbook of semiconductor silicon technology; Polysilicon Preparation / W.C. O'Mara, R.B. Herring // William Andrew. – 1990. - №1. – P. 815.
- 33) Vorotyntsev, V.M. Synthesis of Monosilane by Catalytic Disproportionation of Trichlorosilane in a Reaction-Rectification Apparatus with Recycle / V.M. Vorotyntsev, G.M. Mochalov, O.V. Nipruk // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V.74. – P.621–625.
- 34) Fester, G.W. Stable Trichlorosilane–Pyridine Adducts / G.W. Fester, J. Wagler, E. Brendler, E. Kroke // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2008. – V.2008. - №32. – P.5020–5023.

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		96

- 35) U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch and F. Vielberg // *Monatsh.* - 1967. – V.98. – P.1415
- 36) Hensen, K. Experimental Investigations and abInitio Studies on Hexacoordinated Complexes of Dichlorosilane / K. Hensen, T. Stumpf, M. Bolte, C. Näther, H. Fleischer // *Journal of the American Chemical Society.* – 1998. – V.120. – P.10402–10408
- 37) P. Boudjouk, S. D. Kloos, B.-K. Kim, M. Page, D. Thweatt // *Journal of the Chemical Society.* – 1998. – P.877–879.
- 38) Fester, G.W. Octahedral HSiCl<sub>3</sub> and HSiCl<sub>2</sub>Me Adducts with Pyridines / G.W. Fester, J. Wagler, E. Brendler, U. Böhme, D. Gerlach, E. Kroke // *Journal of the American Chemical Society.* – 2009. – V.131. - №19. – P.6855–6864.
- 39) Ghadwal, R.S. Lewis Base Stabilized Dichlorosilylene / R.S. Ghadwal, H.W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke // *Angewandte Chemie.* – 2009. V.121. - №31. - P.5793–5796.
- 40) Gao, W.-Y. Metal–metalloporphyrin frameworks: a resurging class of functional materials / W.-Y. Gao, M. Chrzanowski, S. Ma // *Chemical Society Reviews.* – 2014. – V.43. – P.5841–5866.
- 41) El-Kaderi. H.M. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks / H.M. El-Kaderi, J.R. Hunt, J.L. Mendoza-Cortes, A.P. Cote, R.E. Taylor, M.O’Keeffe, O.M. Yaghi // *Science.* – 2007. – V.316. - №5822. – P.268-272.
- 42) Zhang, Y. Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis / Y. Zhang, S. N. Riduan // *Chemical Society Reviews.* – 2012. – V.41. - №6. - P2083-2094.
- 43) Xu, Y. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application / Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang // *Chemical Society Reviews.* – 2013. – V.42. - №20. – P.8012–8031.
- 44) Li, B. Mercury nano-trap for effective and efficient removal of mercury(II) from aqueous solution / B. Li, Y. Zhang, D. Ma, Z. Shi, S. Ma // *Nature Communications.* – 2014. – V.5. – №5537.
- 45) Totten, R.K. Enhanced Catalytic Activity through the Tuning of Micropore Environment and Supercritical CO<sub>2</sub> Processing: Al(Porphyrin)-Based Porous Organic Polymers for the Degradation of a Nerve Agent Simulant / R.K. Totten, Y.-S. Kim, M.H. Weston, O.K. Farha, J.T. Hupp, S.T. Nguyen // *Journal of the American Chemical Society.* – 2013. – V.135. – P.11720–11723.
- 46) Li, B. Introduction of  $\pi$ -Complexation into Porous Aromatic Framework for Highly Selective Adsorption of Ethylene over Ethane / B. Li, Y. Zhang, R. Krishna, K. Yao, Y. Han, Z. Wu, D. Ma, Z. Shi, T. Pham, B. Space, J. Liu, P. K. Thallapally, J. Liu, M. Chrzanowski, S. Ma // *Journal of the American Chemical Society.* – 2014. – V.136. - №24ю – P.8654-8660.

					<i>BKP-НГТУ-11.04.04-(M18-HT)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		97



- 47) Totten, R.K. Catalytic Solvolytic and Hydrolytic Degradation of Toxic Methyl Paraoxon with La(catecholate)-Functionalized Porous Organic Polymers / R.K. Totten, M.H. Weston, J.K. Park, O.K. Farha, J.T. Hupp, S.T. Nguyen // ACS Catalysis. – 2013. – V.3. - №7. – P.1454-1459.
- 48) Dong, J. Chiral porous organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis and gas chromatographic separation / J. Dong, Y. Liu, Y. Cui // Chemical Communications. – 2014. – V.50. – P.14949-14952.
- 49) Su, B.-L. Hierarchically Structured Porous Materials from Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science / C. Sanchez, X.-Y. Yang // Wiley-VCH. - 2012. – P.651.
- 50) Manassen, I. Intermediate Regions between the Unusual Catalyst Classifications, in Catalysis, Heterogeneous and Homogeneous / B. Dalmon, G. Jannes // Elsevier. – 1975. – P.293.
- 51) Cernia, E. Polymer-supported coordination compounds as catalysts for organic reactions / E. Cernia, M. Graziani // Journal of Applied Polymer Science. – 1974. – V.18. – №9. - P.2725-2746.
- 52) Bailar, J.C. «Heterogenizing» homogeneous catalysts // Catalysis Reviews. – 1974. – V.10. - №1. – P.17.
- 53) C. U. Pittman, Jr., Q. Ng, A. Hirao, W. Honnick, R. Hanes. -1977.
- 54) Крицкая, Д.А. Радиационная газофазная прививка как метод создания макромолекулярных носителей для комплексных катализаторов / Д.А. Крицкая, А.Д. Помогайло, А.Н. Пономарев, Ф.С. Дьячковский // Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т.21. – №5. – С.1107.
- 55) Morozov, Yu.L. Study of the kinetics of radiation graft polymerization from the vapour phase on mineral powders / Yu. L. Morozov, L.I. Plotnikova, S.R. Rafikov, B.L. Tsetlin // Polymer Science U.S.S.R. – 1967. - V.9. - №8. – P.1825-1834.
- 56) Tsetlin, B.L. Polymerization from the vapour phase on drawn fibres and films as a method of direct synthesis of orientated polymeric structures // Polymer Science U.S.S.R. - 1968 V.10 - №12 - P.3029-3037.
- 57) Vlasov, A.V. Stereospecificity of radiation acrylonitrile polymerization from gaseous phase on polyethylene / A.V. Vlasov, L.I. Malakhova, B.L. Tsetlin, M.V. Shablygin // Vysokomolekular soedineniya. – 1969. – V.11. – P.557.
- 58) Tsetlin, B.L. Radiatsionnaya Khimiya Polymerou / A.V. Vlasov, and I.Yu. Babkin // Nauka. – 1973.

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		98

- 59) Johnson, S.A. Ordered Mesoporous Polymers of Tunable Pore Size from Colloidal Silica Templates / S.A. Johnson, P.J. Olliver, T.E. Mallouk // *Science*. – 1999. – V.283. - №5404. – P.963-965.
- 60) Chakraborty, S. Hierarchically porous organic polymers: highly enhanced gas uptake and transport through templated synthesis / S. Chakraborty, Y.J. Colón, R.Q. Snurr, S.T. Nguyen // *Chemical Science*. – 2015. – V.6. - №1. - P.384-389.
- 61) Meng, Y. A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic–Organic Self-Assembly / Y. Meng, D. Gu, F.Q. Zhang, Y.F. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z.X. Wu, Z.X. Chen, Y. Wan, A. Stein, D.Y. Zhao // *Chemistry of Materials*. – 2006. – V.18. - №18. – P.4447-4464.
- 62) Sai, H. Hierarchical Porous Polymer Scaffolds from Block Copolymers / H. Sai, K.W. Tan, K. Hur, E. Asenath-Smith, R. Hovden, Y. Jiang, M. Riccio, D.A. Muller, V. Elser, L. A. Estroff, S.M. Gruner, U. Wiesner // *Science*. – 2013. V.341. - №6145. – P.530-534.
- 63) Sprick, R.S. Tunable Organic Photocatalysts for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution / R.S. Sprick, J.-X. Jiang, B. Bonillo, S. Ren, T. Ratvijitvech, P. Guiglion, M.A. Zwijnenburg, D.J. Adams, A.I. Cooper // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V.137. - №9. - P.3265-3270.
- 64) Zhang, Y. Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds / Y. Zhang, S. Wei, F. Liu, Y. Du, S. Liu, Y. Ji, T. Tokoi, T. Tatsumi, F.-S. Xiao // *Nano Today*. – 2009. – V.4. - №2. – P.135-142.
- 65) Baxter, R.I. Effect of chemical vapor infiltration on erosion and thermal properties of porous carbon/carbon composite thermal insulation / R.I. Baxter, R.D. Rawlings, N. Iwashita, Y. Sawada // *Carbon*. – 2000. – V.38. - №3. – P.441–449.
- 66) Martínez, S. Highly dispersed nickel and palladium nanoparticle silica aerogels: Sol-gel processing of tethered metal complexes and application as catalysts in the Mizoroki-Heck reaction / S. Martínez, M. Moreno-Mañas, A. Vallribera, U. Schubert, A. Roig, E. Molins // *New Journal of Chemistry*. – 2006. - V.30. - №7. – P.1093–1097.
- 67) Riisager, A. Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts / A. Riisager, P. Wasserscheid, R. Van Hal, R. Fehrmann // *Journal of Catalysis*. – 2003. – V.219. - №2. – P.452–455.
- 68) Meng, Q. Fast hydrothermal synthesis of hierarchical Sn-Beta zeolite with high Sn content in fluoride media / Q. Meng, J. Liu, G. Xiong, L. Liu, H. Guo // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – V.294. – P.109915.
- 69) Vul', A. Carbon nanomaterials. Series: Advanced Materials and Technologies / M.

					<i>БКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
						99
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		

Baidakova, A. Dideikin // CRC Press. - 2013.

70) Zhao, D. Ordered Mesoporous Materials / W. Zhou, Y. Wan // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2013. – P.525.

71) Wang, P. Synthesis of ordered porous SiO<sub>2</sub> with pores on the border between the micropore and mesopore regions using rosin-based quaternary ammonium salt / P. Wang, S. X. Chen, Z.D. Zhao, Z. Wang, G. Fan // RSC Advances. – 2015. – V.5. - №15. – P.11223–11228.

72) Impérator-Clerc, M. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers / M. Impérator-Clerc, P. Davidson, A. Davidson // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – V.122. - №48. - P.11925–11933.

73) Kjellman, T. Direct Observation of Plugs and Intrawall Pores in SBA-15 Using Low Voltage High Resolution Scanning Electron Microscopy and the Influence of Solvent Properties on Plug-Formation / T. Kjellman, S. Asahina, J. Schmitt, M. Impérator-Clerc, O. Terasaki, V. Alfredsson // Chemistry of Materials. - 2013. – V.25. №20. – P.4105–4112.

74) Zhao, D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures / D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – V.120. - №24. – P.6024–6036.

75) Valkenberg, M. H. Immobilisation of chloroaluminate ionic liquids on silica materials / M. H. Valkenberg, W.F. Hölderich // Topics in Catalysis. – 2000. - V.14. - №1/4. – P.139–144.

76) Amatani, T. Monolithic Periodic Mesoporous Silica with Well-Defined Macropores / T. Amatani, K. Nakanishi, K. Hirao, T. Kodaira // Chemistry of Materials. – 2005. – V.17. - №8. – P.2114–2119.

77) Rahman, I.A. Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites a review / I.A. Rahman, V. Padavettan // Journal of Nanomaterials. – 2012. – V.2012. – P.15.

78) Klabunde, K.J. Nanoscale Materials in Chemistry, 2nd Edition / R.M. Richards // Wiley. – 2009. – P.804.

79) Reverchon, E. Nanomaterials and supercritical fluids / E. Reverchon, R. Adami // Journal of Supercritical Fluids. - 2006. – V.37. - №1. – P.1–22.

80) Tan, T.T.Y. Microemulsion Preparative Methods / T.T.Y. Tan, S. Liu, Y. Zhang, M.Y. Han, S.T. Selvan // Comprehensive Nanoscience and Technology. – 2011. – V.5. – P.399–441.

81) Vansant, E. F. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface / P. Van Der Voort, K.C. Vrancken // Elsevier. - 1995. – P.543.

					<i>BKP-НГТУ-11.04.04-(M18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>100</i>

- 82) Sierra-Salazar, A.F. Hierarchically porous Pd/SiO<sub>2</sub> catalyst by combination of miniemulsion polymerisation and sol-gel method for the direct synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / A.F. Sierra-Salazar, W.S.J. Li, M. Bathfield, A. Ayral, S. Abate, T. Chave, S.I. Nikitenko, V. Hulea, S. Perathoner, P. Lacroix-Desmazes // *Catalysis Today*. – 2018. – V.306. – P.16-22
- 83) Hench, L.L. The sol-gel process / L.L. Hench, J. K. West // *Chemical Reviews*. – 1990. – V.90. - №1. - P.33–72.
- 84) Stöber, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stöber, A. Fink, E. Bohn // *Journal of Colloid and Interface Science*. -1968. – V.26. - №1. – P.62–69.
- 85) Vorotyntsev, A.V. Imidazolium-based SILLPs as organocatalysts in silane production: Synthesis, characterization and catalytic activity / A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, T. S. Sazanova, V.I. Pryakhina, A.V. Nyuchev, K.V. Otvagina, A.N. Markov, M.E. Atlaskina, I.V. Vorotyntsev, V.M.Vorotyntsev // *Journal of Catalysis*. – 2019. – V.375. P.427–440.
- 86) Germain, J. High surface area nanoporous polymers for reversible hydrogen storage / J. Germain, J. Hradil, J.M.J. Frechet, F. Svec // *Chemistry of Materials*. – 2011. – V.18. – P.4430–4435.
- 87) Macintyre, F.S. Control of porous morphology in suspension polymerized poly(divinylbenzene) resins using oligomeric porogens / F.S. Macintyre, D.C. Sherrington // *Macromolecules*. – 2004. – V.37. – P.7628–7636.
- 88) Hu, Z. Reusable and efficient polystyrene-supported acidic ionic liquid catalyst for esterifications / Z. Hu, H. Wan, J. Miao, M. Han, C. Yang, G. Guan // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2010. – V.332. – P.152–157.
- 89) Li, L. Synthesis and characterization of suspension polymerized styrene-divinylbenzene porous microsphere using as slow-release-active carrier / L. Li, J. Cheng, X. Wen, P. Pi, Z. Yang // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2006. – V.14. – P.471–477.
- 90) Sevšek, U. polymerisation hypercrosslinking of styrene/divinylbenzene poly(HIPE)s: Creating micropores within macroporous polymer / U. Sevšek, J. Brus, K. Jerabek, P. Krajnc // *Polymer*. – 2014. – V.55. – P.410–415.
- 91) Rodrigo, R. Morphological characteristics of poly(styrene-co-divinylbenzene) microparticles synthesized by suspension polymerization / R. Rodrigo, C.A. Toro, J. Cuellar // *Powder Technology*. – 2013. – V.247. - P279–288.
- 92) Garcia-Diego, C. Synthesis of macroporous poly(styrene-codivinylbenzene) microparticles using n-heptane as the porogen: quantitative effects of the DVB concentration and

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		101

the monomeric fraction on their structural characteristics / C. Garcia-Diego, J. Cuellar // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – V.44. – P.8237–8247.

93) Ahn, J.H. Rapid generation and control of microporosity, bimodal pore size distribution, and surface area in Davankov-type hyper-cross-linked resins / J.H. Ahn, J.E. Jang, C.G. Oh, S.K. Ihm, J. Cortez, D.C. Sherrington // *Macromolecules*. – 2006. – V.39. – P.627–632.

94) Lowell, S. Characterization of Porous Materials and Powders: Surface Area, Pore Size and Density / J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes // Springer Science. - 2004. – P.350.

95) Teixeira, V.G. Determination of accessible chloromethyl groups in chloromethylated styrene-divinylbenzene copolymers / V.G. Teixeira, M.B. Coutinho, R.M. Petrocínio, A.S. Gomes // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2005. – V.16. – P.951–956.

96) Li, L.X. Reusable and efficient polystyrene-supported acidic ionic liquid catalyst for mononitration of aromatic compounds / L.X. Li, Q.L. Ling, Z.L. Liu, X.D. Xing, X.Q. Zhu, X. Meng // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2012. – V.33. – P.3373–3377.

97) Petrak, K. Some 1-substituted quaternary imidazolium compounds and related polymers: qualitative and quantitative infrared analysis / K. Petrak, I. Degen, P. Beynon // *Journal of Polymer Science*. – 1982. – V.20. – P.783–793.

98) Benkeser, R.A. Chemistry of trichlorosilane-tertiary amine combinations // *Accounts of Chemical Research*. – 1971. - V.4. – P.94–100.

					<i>ВКР-НГТУ-11.04.04-(М18-НТ)-5-20</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		102