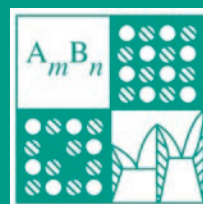


Том 59, Номер 7

ISSN 0002-337X  
Июль 2023



# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 7, 2023

Исследование фазовых равновесий в системе Al–Ga–As–Bi при 900°C <i>В. П. Хвостиков, О. А. Хвостикова, Н. С. Потапович, А. С. Власов</i>	721
Микротвердость и термическое расширение некоторых двойных и тройных боридных фаз системы Ca–Ir–V <i>В. В. Лозанов, А. В. Уткин, Н. И. Бакланова</i>	726
Особенности структуро- и фазообразования в системе Ni–Al–Co в процессе СВС <i>А. Е. Сычев, М. Л. Бусурина, О. Д. Боярченко, П. А. Лазарев, Ю. Г. Морозов, А. О. Сивакова</i>	733
Влияние длительности разрядов на характеристики покрытий из металлического стекла FeCrWMoCB <i>А. А. Бурков, Л. А. Коневцов, В. О. Крутикова</i>	740
Коррозионная стойкость высокоэнтропийных сплавов редкоземельных элементов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY с защитными покрытиями <i>Б. Р. Гельчинский, Е. В. Игнатьева, С. А. Петрова, О. А. Королев, А. В. Вараксин, И. С. Сипатов, Н. И. Ильиных, А. А. Ремпель</i>	750
Исследование парового риформинга метанола на металл-углеродных катализаторах с различными углеродными носителями <i>Е. Ю. Миронова, А. А. Пайен-Лыткина, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, Н. А. Жилева, М. Н. Ефимов, А. А. Васильев, И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев</i>	759
Сорбционные свойства исходных и модифицированных шунгитовых пород различного генезиса <i>В. В. Ковалевский, И. В. Кочнева, В. С. Рожкова</i>	766
Фазовые превращения прекурсоров оксидных систем TiO <sub>2</sub> –ZrO <sub>2</sub> –Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и TiO <sub>2</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –ZrO <sub>2</sub> –Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , полученных электрохимическим методом <i>А. Ф. Дресвянников, Е. В. Петрова, Л. И. Каифразьева, А. И. Хайруллина</i>	772
Химические процессы формирования оксида меди(II) на медной фольге в гидротермальных условиях <i>Д. С. Зимбовский, А. Н. Баранов</i>	780
Диэлектрические свойства наночастиц оксида меди(II), синтезированных вакуумно-дуговым методом <i>И. В. Карпов, А. В. Ушаков, Л. Ю. Федоров, Е. А. Гончарова, М. В. Брунгардт</i>	788
Состав и структура Mn,Sr-замещенного трикальцийфосфата, полученного методом твердофазного синтеза <i>И. В. Фадеева, А. А. Форысенкова, А. С. Фомин, А. Б. Михайлова, Н. А. Андреева, Т. Н. Пенкина, О. С. Антонова, С. М. Баринов</i>	796
ИК-фотолюминесценция полифосфата RbBa <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> , содержащего примесные центры Bi <sup>+</sup> <i>А. Н. Романов, А. А. Капустин, Е. В. Хаула, А. М. Кули-заде, В. Н. Корчак</i>	801
Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические функции германата LiNaGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> <i>Л. Т. Денисова, Е. О. Голубева, Ю. Ф. Каргин, Г. В. Васильев, В. М. Денисов</i>	809
Структура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства гетероструктуры BiFeO <sub>3</sub> /Sr <sub>0,5</sub> Ba <sub>0,5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Pt(001)/MgO(001) <i>А. В. Павленко, Я. Ю. Матяш, Д. В. Стрюков, Н. В. Маломыжева</i>	814
Трехкомпонентная взаимная система Li <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>    Br <sup>-</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <i>М. А. Истомова, И. К. Гаркушин</i>	822
Получение методами горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания керамики BiFe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , ее тепло- и температуропроводность <i>В. И. Петьков, Д. А. Лавренов, А. М. Ковальский, Д. А. Пермин</i>	830



## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Al–Ga–As–Bi ПРИ 900°C

© 2023 г. В. П. Хвостиков<sup>1</sup>, \*, О. А. Хвостикова<sup>1</sup>, Н. С. Потапович<sup>1</sup>, А. С. Власов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: vlkhv@scell.ioffe.ru

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Для начальной температуры эпитаксии 900°C, которая необходима для выращивания относительно толстых градиентных слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (50–100 мкм), были смоделированы изотермы солидуса и ликвидуса в системе Al–Ga–As–Bi. Теоретические изотермы подтверждены экспериментальными данными. Обнаружено, что для выращивания толстых (более 50 мкм) слоев AlGaAs целесообразно использовать смешанные Ga–Bi-расплавы с содержанием висмута не более 20 ат. %.

**Ключевые слова:** фазовое равновесие, жидкофазная эпитаксия, смешанный расплав Ga–Bi

**DOI:** 10.31857/S0002337X23070084, **EDN:** PWXNNJ

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время ведутся активные разработки по созданию фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) с боковым вводом излучения. Отличительной особенностью таких ФЭП является наличие толстого градиентного слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (более 50 мкм) [1–4]. Подобные слои также используются в светодиодных структурах [5, 6]. С точки зрения стоимости и относительной простоты технологии толстые слои наиболее оптимально выращивать методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Для роста толстых слоев необходима высокая начальная температура эпитаксии – не менее 900°C. Однако вероятность фоновой легирования увеличивается с повышением температуры. Например, при выращивании нелегированного слоя AlGaAs из расплава Ga при  $t = 850^\circ\text{C}$  он имеет  $p$ -тип проводимости и фоновую концентрацию примесей  $(3–5) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [7]. Проблема инверсии типа проводимости (с  $n$ -типа на  $p$ -тип с увеличением  $t_{\text{роста}} = 700–900^\circ\text{C}$ ) наблюдалась при выращивании нелегированного слоя GaAs при 900°C из расплава Ga. В то время как слои, выращенные при той же температуре из Bi-расплава, имели  $n$ -тип проводимости. При этом с ростом температуры эпитаксии уменьшалась степень компенсации в GaAs-слоях [8, 9]. Это объясняют изменением соотношения галлия и мышьяка в расплаве, что способствует снижению собственных дефектов в GaAs ( $V_{\text{As}}$ ), а также изменением коэффициента распределения фоновых примесей [8–10]. Использование смешанных расплавов Ga–Bi для кристал-

лизации  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -слоя при высокой температуре также перспективно с точки зрения снижения уровня фонового легирования и сохранения  $n$ -типа проводимости.

При кристаллизации толстых слоев следует принимать во внимание, что висмут является более плотным растворителем по сравнению с галлием и массоперенос мышьяка к границе роста замедляется [11]. В случае GaAs было показано, что скорость роста при выращивании из смешанных расплавов Ga–Bi резко снижается при содержании Bi в жидкой фазе более 20 ат. % [10, 11].

На сегодняшний день свойства слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , выращенных из Bi-содержащего расплава, практически не исследованы. Ранее были получены расчетные фазовые диаграммы Al–Ga–As–Bi (для  $t \sim 900^\circ\text{C}$ ) только для расплавов, обогащенных Bi и Sn ( $x_{\text{Ga}} \leq 10$  ат. %) [12, 13].

Целью данной работы является нахождение теоретических и экспериментальных изотерм ликвидуса и солидуса системы Al–Ga–As–Bi при различном содержании висмута в расплаве галлия ( $x_{\text{Ga}} \geq 10$  ат. %) и определение оптимального соотношения Ga и Bi для кристаллизации относительно толстых слоев.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слои AlGaAs выращивались методом ЖФЭ с принудительным охлаждением галлиевого раствора-расплава, содержащего висмут, алюминий



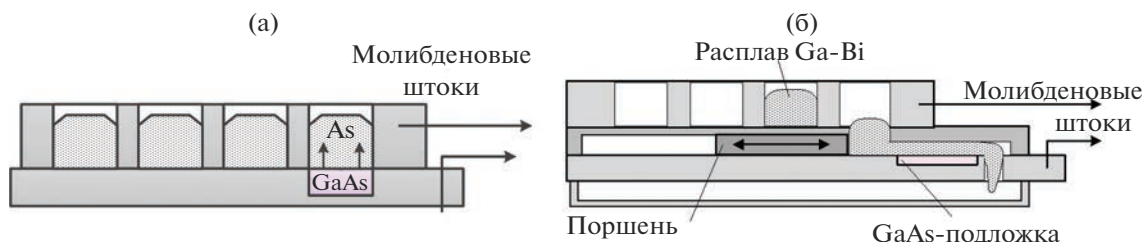


Рис. 1. Схемы кассеты ЖФЭ: а – сдвигового типа, б – поршневого типа.

и монокристаллический арсенид галлия. Начальная температура эпитаксии составляла  $900^{\circ}\text{C}$  и снижалась до  $894^{\circ}\text{C}$  за счет охлаждения системы со скоростью  $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Для моделирования теоретических изотерм необходимы достаточно точные параметры взаимодействия ( $\alpha_{ij}$ ) в жидкой фазе. Параметры взаимодействия в системе Al–Ga–As, не содержащей висмут, приведены в работах [14, 15]. В настоящей работе при расчете фазовых диаграмм на основе найденных в литературе параметров взаимодействия  $\alpha_{\text{AlBi}}$ ,  $\alpha_{\text{GaBi}}$ ,  $\alpha_{\text{AsBi}}$  [9, 12, 16, 17] наблюдалось расхождение теоретических кривых с экспериментальными данными в пределах от 15 до 35%. Возможно, расхождение теории и эксперимента было связано с использованием разных моделей расчета  $\alpha_{ij}$ . Найденные в литературе параметры взаимодействия в основном были получены в рамках модели регулярно ассоциированных растворов. Для того чтобы получить точные изотермы солидус-ликвидус нами были найдены  $\alpha_{\text{AlBi}}$ ,  $\alpha_{\text{GaBi}}$ ,  $\alpha_{\text{AsBi}}$  [18] в рамках модели квазирегулярных растворов по методике [19].

Теоретические изотермы ликвидуса и солидуса определялись на основе модели квазирегулярных растворов для  $t = 900^{\circ}\text{C}$  по уравнениям, приведенным в работах [14, 15]. Поскольку висмут не образует твердых растворов с GaAs в процессе ЖФЭ, а выступает в роли изовалентной примеси [11, 20–22], то твердая фаза при моделировании изотерм остается трехкомпонентной.

Для оценки точности моделирования теоретических кривых ликвидуса и солидуса в системе Al–Ga–As–Bi были найдены экспериментальные значения растворимости мышьяка ( $x_{\text{As}}$ ) и состава ( $x$ )  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  для  $t = 900^{\circ}\text{C}$  при различном содержании висмута в расплаве.

Для определения экспериментального ликвидуса использована кассета сдвигового типа (рис. 1а). В этой конструкции кассета имеет большой объем расплава, который полностью контактирует с растворяемой подложкой. Это снижает погрешность определения  $x_{\text{As}}$  [22]. Экспериментальное определение кривой ликвидуса осуществлялось пу-

тем нахождения растворимости мышьяка, источником которого в исходной шихте являлся монокристаллический GaAs, в расплаве Ga–Bi–Al.

Растворимость As изучали в равновесных условиях при температуре  $900^{\circ}\text{C}$ . Процесс проводился в кварцевом реакторе в потоке очищенного водорода. В кассете сдвигового типа (рис. 1а) расплав (высотой 5–6 мм) для различного состава по висмуту ( $x_{\text{Bi}} = 10, 30, 50$  ат. %) с варьируемым содержанием  $x_{\text{Al}}$  выдерживался при постоянной температуре в течение 1 ч в контакте с подложкой GaAs для насыщения мышьяком. Растворимость мышьяка ( $x_{\text{As}}$ ) определялась по потере веса подложки GaAs ориентации (100). Конструкция кассеты обеспечивала полное удаление расплава с поверхности подложки.

Экспериментальные значения состава ( $x$ ) твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  для кривой солидуса определялись методом рамановской спектроскопии после кристаллизации AlGaAs-слоя (рис. 1б) из насыщенного, на основе экспериментальных данных ликвидуса, расплава. Для определения солидуса рост слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  осуществлялся в кассете поршневого типа (рис. 1б), где расплав продавливается через щель с помощью поршня. Это способствует механическому очищению расплава от возможных оксидных пленок и позволяет установить высоту расплава постоянной независимо от плотности растворителя [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально для построения теоретических изотерм были использованы параметры взаимодействия ( $\alpha_{ij}$ ) для Al–Ga–As из [14, 15] и для Al–Ga–As–Bi (табл. 1), оцененные в [18]. Однако, как видно из рис. 2, при содержании Bi в расплаве более 10 ат. % наблюдалось расхождение кривых солидуса (пунктирные кривые) с экспериментальными данными (символы). Это может объясняться некорректностью экстраполяции  $\alpha_{\text{GaBi}}$  на весь диапазон составов висмута, поскольку в системе Ga–Bi имеется область расслаивания в диапазоне  $8.5 < x_{\text{Bi}} < 61.5$  ат. %. В связи с этим параметр взаимодействия на этом участке составов

**Таблица 1.** Термодинамические параметры для моделирования изотерм в системе Al–Ga–As–Bi

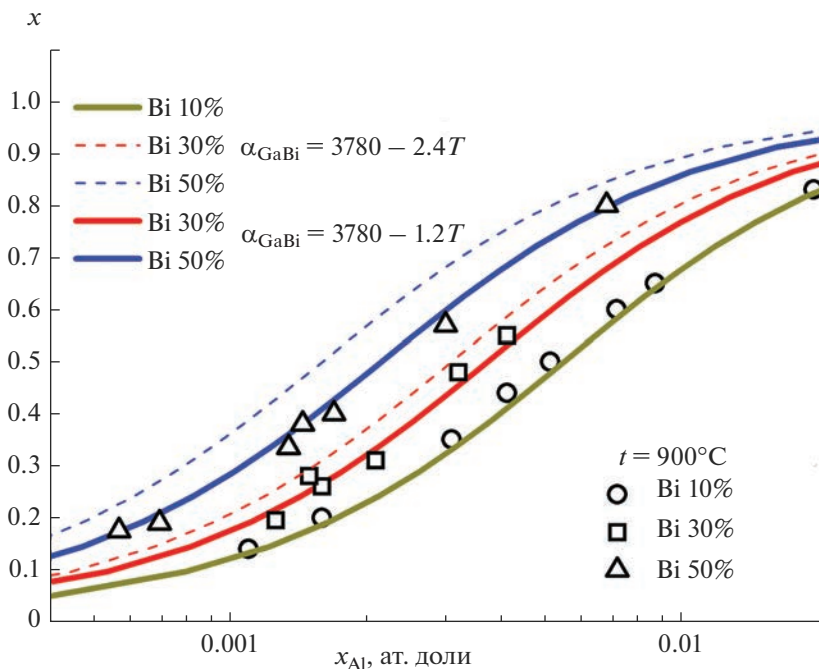
$\alpha_{ij}$ , кал/моль	
настоящая работа	[14, 15]
$\alpha_{AlBi} = 4680 - 0.1T$ $\alpha_{GaBi} = 3780 - 2.4T$ ( $0 < x_{Bi} \leq 10$ ат. %) $\alpha_{GaBi} = 3780 - 1.2T$ ( $x_{Bi} > 10$ ат. %) $\alpha_{AsBi} = 4800 - 3.3T$	$T_{GaAs}^f = 1511$ К $T_{GaAs}^f = 2043$ К $\Delta S_{GaAs}^f = 16.64$ кал/(моль К) $\Delta S_{GaAs}^f = 15.6$ кал/(моль К) $\alpha_{GaAs} = 5160 - 9.16T$ $\alpha_{AlAs} = -6390 - 5.5T$ $\alpha_{AlGa} = 104$ $\alpha_{GaSn} = 0$ $\alpha_{AlSn} = 2000$ $\alpha_{AsSn} = 6000 - 7.5T$ $\alpha_{GaAs-AlAs} = 4T - 3892$

определяли из экспериментальных данных. Для значений  $\alpha_{GaBi} = 3780 - 1.2T$  наблюдается хорошее совпадение теоретических кривых солидуса с экспериментальными точками (рис. 2).

Кривые ликвидуса (рис. 3) для различного содержания Bi в расплаве были построены с учетом откорректированных параметров  $\alpha_{GaBi}$ . Окончательные значения  $\alpha_{ij}$ , обеспечивающие наилуч-

шее соответствие расчетных и экспериментальных данных, собраны в табл. 1.

Из анализа кривых ликвидуса (рис. 3) очевидно, что скорость роста AlGaAs-слоя будет снижаться с увеличением содержания висмута в расплаве вследствие уменьшения растворимости мышьяка ( $x_{As}$ ). Для подтверждения вывода о скорости роста слоя, сделанного из рис. 3, были выращены



**Рис. 2.** Изотермы солидуса (кривые) системы Al–Ga–As–Bi и экспериментальные данные (символы) для различного содержания висмута в расплаве.

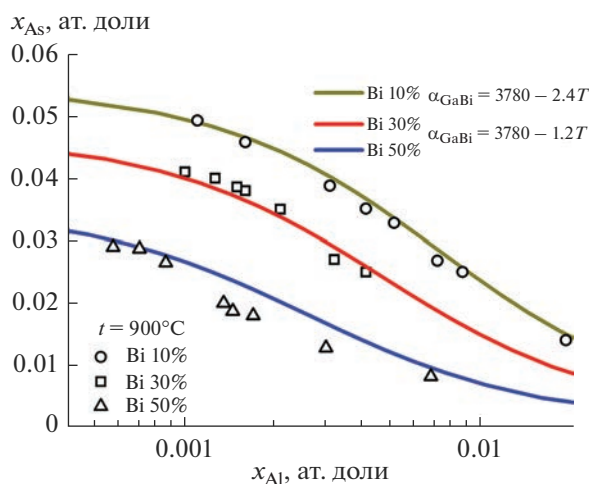


Рис. 3. Изотермы ликвидуса (кривые) системы Al–Ga–As–Bi и экспериментальные данные (символы) для различного содержания висмута в расплаве.

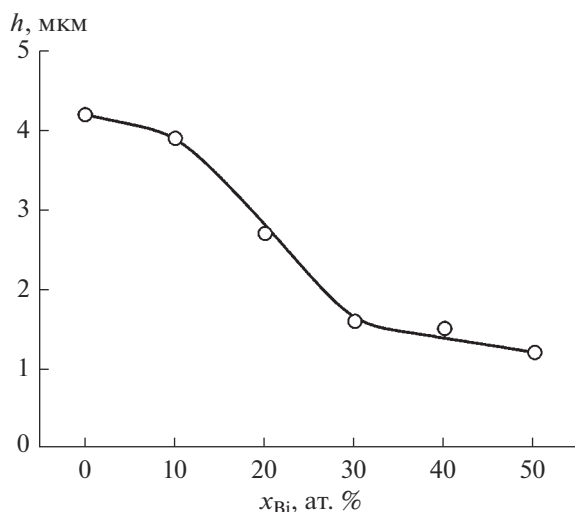


Рис. 4. Зависимость толщины слоев AlGaAs от содержания Bi в расплаве.

слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с  $x \sim 0.2$ . На рис. 4 показаны толщины слоев AlGaAs, выращенных в диапазоне температур 900–894°C при скорости охлаждения 1°C/мин из раствора с разным содержанием висмута. Резкое снижение скорости роста AlGaAs при  $x_{\text{Bi}} > 25$  ат. % можно объяснить изменением механизма массопереноса в жидкой фазе. При содержании висмута в жидкой фазе более 25 ат. % массовая доля Bi в расплаве больше доли Ga ( $x_{\text{Bi}} = 25$  ат. %  $\approx 50$  мас. %). Поскольку плотность висмута в 1.7 раза больше плотности галлия, то массоперенос мышьяка лимитируется более медленными процессами диффузии по “висмутовым” каналам [10]. Следовательно, для кристаллиза-

ции относительно толстых (более 50 мкм) слоев AlGaAs целесообразно использовать расплавы с содержанием висмута в жидкой фазе не более 20 ат. % (где скорость роста 0.45–0.65 мкм/мин).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе Al–Ga–As–Bi (для  $x_{\text{Bi}} \leq 50$  ат. %) смоделированы изотермы ликвидуса и солидуса при различном содержании висмута в расплаве (для  $t = 900^\circ\text{C}$ ). Установлено, что для выращивания относительно толстых (более 50 мкм) слоев AlGaAs из смешанных расплавов Ga–Bi содержание висмута в жидкой фазе не должно превышать 20 ат. %.

Результаты данного исследования могут использоваться для создания высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей с боковым вводом излучения и инфракрасных светодиодов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00057, <https://rscf.ru/project/22-19-00057/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хвостиков В.П., Покровский П.В., Хвостикова О.А., Паньчак А.Н., Андреев В.М. Высокоэффективные AlGaAs/GaAs фотоэлектрические преобразователи с торцевым вводом лазерного излучения // ПЖТФ. 2018. Т. 44. № 17. С. 42–48. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.17.46569.17400>
2. Panchak A., Khvostikov V., Pokrovskiy P. AlGaAs Gradient Waveguides for Vertical p/n Junction GaAs Laser Power Converters // Opt. Laser Technol. 2021. V. 136. P. 106735. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106735>
3. Khvostikov V.P., Vlasov A.S., Pokrovskiy P.V., Khvostikova O.A., Panchak A.N., Marukhina E.P., Kalyuzhnyy N.A., Andreev V.M. Characterization of Ultra High Power Laser Beam PV Converters // AIP Conf. Proc. Morocco. 2019. V. 2149. P. 080003. <https://doi.org/10.1063/1.5124213>
4. Khvostikov V.P., Panchak A.N., Khvostikova O.A., Pokrovskiy P.V. Side-Input GaAs Laser Power Converters with Gradient AlGaAs Waveguide // IEEE Electron Device Lett. 2022. V. 43. P. 1717–1719. <https://doi.org/10.1109/LED.2022.3202987>
5. Zinovichuk V., Malyutenko O., Malyutenko V., Podoltshev A., Vilisov A. The Effect of Current Crowding on the Heat and Light Pattern in High-Power AlGaAs Light Emitting Diodes // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 033115. <https://doi.org/10.1063/1.2968220>
6. Kitabayashi H., Ishihara K., Kawabata Y., Matsubara H., Miyahara K., Morishita T., Tanaka S. Development of Super High Brightness Infrared LEDs // SEI Tech. Rev. 2011. V. 72. P. 86–89.
7. Zhao X., Montgomery K., Woodall J. Hall Effect Studies of AlGaAs Grown by Liquid-Phase Epitaxy for Tan-

- dem Solar Cell Applications // *J. Electron. Mater.* 2014. V. 43. № 11. P. 3999–4002.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-014-3340-x>
8. Якушева Н.А., Журавлев К.С., Шегай О.А. Об “очистке” арсенида галлия висмутом // *ФТП.* 1988. Т. 22. № 11. С. 2083–2086.
  9. Yakusheva N.A., Zhuravlev K.S., Chikichev S.I., Shegay O.A. Liquid Phase Epitaxial Growth of Undoped Gallium Arsenide from Bismuth and Gallium Melts // *Cryst. Res. Technol.* 1989. V. 24. № 2. P. 235–246.  
<https://doi.org/10.1002/crat.2170240221>.
  10. Бирюлин Ю.Ф., Воробьева В.В., Голубев В.Г. и др. Механизм “очистки” арсенида галлия висмутом // *ФТП.* 1987. Т. 21. № 12. С. 2201–2208.
  11. Saravanan S., Jeganathan K., Baskar K. et al. High Quality GaAs Epitaxial Layers Grown from Ga–As–Bi Solutions by Liquid Phase Epitaxy // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. V. 36. № 6A. P. 3385–3388.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.36.3385>
  12. Антощенко В.С., Лаврищев Ю.В., Францев Ю.В., Антощенко Е.В. Расчет фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Al–As // *Вестн. КазНУ. Сер. физ.* 2012. Т. 41. № 2. С. 8–13.
  13. Антощенко В.С., Францев Ю.В., Лаврищев Ю.В., Антощенко Е.В. Изучение фазового равновесия в пятикомпонентной системе Sn–Bi–Al–Ga–As // *Вестник КазНУ. Сер. физ.* 2013. Т. 44. № 1. С. 11–17.
  14. Panish M.B. Phase Equilibria in the System Al–Ga–As–Sn and Electrical Properties of Sn-Doped Liquid Phase Epitaxial  $Al_xGa_{1-x}As$  // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. P. 2667–2675.  
<https://doi.org/10.1063/1.1662631>
  15. Кейси Х., Паниш М. Лазеры на гетероструктурах. Т. 2. Глава 6. М.: Мир, 1981. С. 88–108.
  16. Jourdan A.S. Calculation of Phase Equilibria in the Ga–Bi and Ga–P–Bi Systems Based on a Theory of Regular Associated Solutions // *Metall. Trans. B.* 1976. V. 7. P. 191–201.  
<https://doi.org/10.1007/BF02654917>
  17. Hurle D.T.J. A Thermodynamic Analysis of Native Point Defect and Dopant Solubilities in Zinc-Blende III–V Semiconductors // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 121301.  
<https://doi.org/10.1063/1.3386412>
  18. Khvostikov V., Khvostikova O., Potapovich N., Vlasov A., Sali R. Estimation of Interaction Parameters in the Al–Ga–As–Sn–Bi System // *Heliyon.* 2023. V. 9. P. e18063.  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18063>
  19. Safarian J., Kolbeinsen L., Tangstad M. Liquidus of Silicon Binary Systems // *Metall. Mater. Trans. B.* 2011. V. 42. P. 852–874.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-011-9507-4>
  20. Акчурун Р.Х., Ле Динь Као, Нишанов Д.Н., Фистуль В.И. Гетерогенные равновесия в квазибинарной системе Bi–GaAs // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* 1986. Т. 22. № 1. С. 9–12.
  21. Milanova M., Terziyska P. Low-Temperature Liquid-Phase Epitaxy Growth from Ga–As–Bi Solution // *Thin Solid Films.* 2006. V. 500. P. 15–18.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.049>
  22. Panek M., Paszkiewicz R., Tlaczala M. et al. Liquid Phase Epitaxy (LPE) of GaAs from the Ga–Bi Solutions // *Proc. SPIE. Optoelectron. Integrated Circuit Mater., Phys., Devices.* 1995. V. 2397. P. 661–665.  
<https://doi.org/10.1117/12.206913>

УДК 546.93;546.271;536.413;539.531

## МИКРОТВЕРДОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ БОРИДНЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ Ca–Ir–V

© 2023 г. В. В. Лозанов<sup>1</sup> \*, А. В. Уткин<sup>1</sup>, Н. И. Бакланова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО  
Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: lozanov.25@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.02.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Изучено термическое расширение  $\text{CaIr}_4\text{V}_4$ ,  $\text{IrV}_{1,1}$  и  $\text{CaV}_6$ . Показано, что кристаллические решетки этих фаз расширяются линейно с температурой, а величины коэффициентов термического расширения находятся в пределах  $(5-10) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Определены средние значения микротвердости фаз  $\text{CaIr}_4\text{V}_4$ ,  $\text{IrV}_{1,1}$  и  $\text{CaV}_6$ . Средняя величина микротвердости фазы  $\text{CaIr}_4\text{V}_4$  составила  $\sim 15$  ГПа, что в 3 раза меньше значения, полученного для фазы  $\text{CaV}_6$ .

**Ключевые слова:** иридий, бориды иридия, гексаборид кальция, термическое расширение, микротвердость

**DOI:** 10.31857/S0002337X23070102, **EDN:** QRCWDU

### ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации в высокоскоростных потоках воздуха технические конструкции испытывают комплексное деструктивное воздействие, обусловленное аэродинамическим нагревом и взаимодействием с агрессивной окислительной средой. Неравновесное воздействие тепловых потоков с последующей диссипацией поступающей тепловой энергии приводит к возникновению температурного градиента в материале конструкции [1–4], что в свою очередь способствует появлению механических напряжений. Для того чтобы минимизировать возникающие термомеханические напряжения, необходимо подбирать вещества с близкими (и по возможности минимальными) коэффициентами термического расширения (КТР).

В настоящее время в качестве перспективных для использования в условиях высокоскоростного воздушного потока рассматриваются материалы на основе тугоплавкой керамики, например,  $\text{HfV}_2$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{ZrV}_2/\text{SiC}$  [3–6]. Гексаборид кальция ( $\text{CaV}_6$ ) также является перспективным компонентом высокотемпературных материалов, поскольку имеет высокую температуру плавления (2508 К), малый удельный вес ( $2.45 \text{ г/см}^3$ ), низкую работу выхода электронов (2.86 эВ) [7]. Что касается КТР  $\text{CaV}_6$ , то литературные данные отличаются более чем в 2 раза ( $6.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [8],  $(3-5.5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [9]). Имеются сведения, что  $\text{CaV}_6$  может частично растворяться в решетке тугоплавких соединений,

что приводит к получению сверхтвердой ( $HV \geq 40$  ГПа) керамики [10, 11].

Другим примером перспективных высокотемпературных материалов является иридий и его соединения, которые формируются посредством химического взаимодействия иридия с тугоплавкой керамикой, такой как карбиды или бориды гафния или тантала [12–14]. Ранее [15] показано, что  $\text{CaV}_6$  взаимодействует с металлическим иридием с образованием боридов иридия и тройных соединений Ca–Ir–V, содержание которых зависит от температуры. Установлено, что с повышением температуры тройная фаза  $\text{CaIr}_4\text{V}_4$  становится доминирующей.

Цель настоящей работы – целенаправленный синтез борида иридия и тройного бориды кальция состава  $\text{CaIr}_4\text{V}_4$ , определение их КТР и микротвердости.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: порошок иридия (ИА-1, ГОСТ 12338-2020, чистота 99.97%), порошок гексабориды кальция ( $\text{CaV}_6$ , МРТУ 6-09-2914-66, чистота не менее 98%), порошок карбида бора ( $\text{B}_4\text{C}$ , ГОСТ 5744-85, чистота не менее 96%). Порошок иридия предварительно подвергнут механической активации в планетарной мельнице согласно процедуре, описанной в [15].

**Таблица 1.** Параметры термообработки образцов

Образец	Температура, К	Длительность, ч
CaB <sub>6</sub> : Ir = 1 : 1	1573	4
CaB <sub>6</sub> : Ir = 1 : 3	1573	4
B <sub>4</sub> C : Ir = 1 : 6	1873	1
CaB <sub>6</sub>	1873	4

Порошковые смеси подвергали термообработке в высоковакуумной ( $10^{-5}$  торр) печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (ООО “Призма”, г. Искитим, Россия). Температура и длительность термообработки для каждого типа образцов представлены в табл. 1. Нагрев проводился со скоростью 640 К/ч, скорость охлаждения составила 300 К/ч.

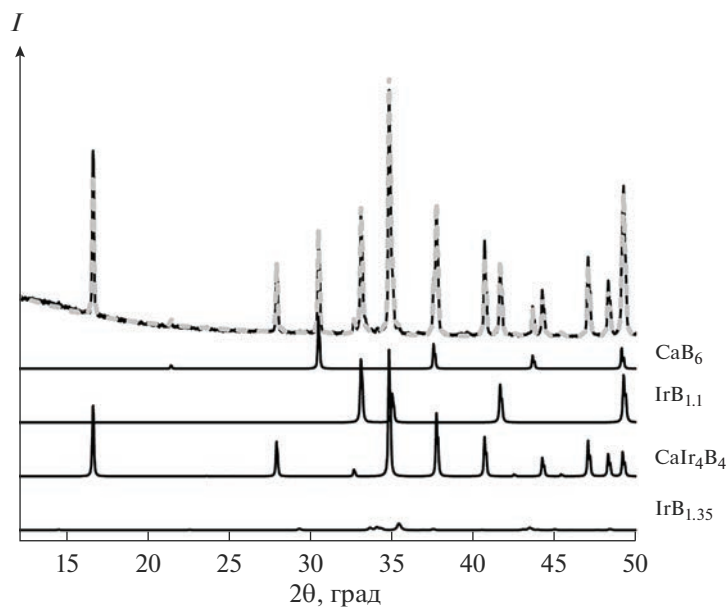
Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после термообработки проводился с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, США). Запись дифрактограмм проводилась в диапазоне углов  $2\theta = 5^\circ - 130^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). При высоких температурах использовали камеру НТК 1200N (Anton Paar, Австрия). Нагрев образцов осуществляли в динамическом вакууме со скоростью  $\sim 4$  К/мин в температурном диапазоне 300–1000 К, время термостагирования при постоянной температуре составляло 3 мин. Полученные данные обрабатывались полнопрофильным методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Topas 4.2 (Bruker, США) и базы данных ICSD (2006 г.) для фаз: Ir (#64992), IrB<sub>1,1</sub> (#24364), IrB<sub>1,35</sub> (#43319), С (графит, #76767). Для CaB<sub>6</sub> использовались структурные данные [16].

Микротвердость по Виккерсу измеряли на твердомере DuraScan 50 (EMCO-TEST, Австрия) при нагрузке 0.245 Н (25 гс) в соответствии со стандартной методикой испытаний ASTM E384-17. Исследование микроструктуры и элементного анализа областей испытаний проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), ТМ-1000 (Hitachi, Япония), оснащенный энергодисперсионным спектрометром SwiftED-TM (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование термического расширения фаз CaIr<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, IrB<sub>1,1</sub> и CaB<sub>6</sub>.** Для исследования термического расширения использовали образец, полученный в результате реакции CaB<sub>6</sub> с иридием с исходным соотношением реагентов 1 : 1. Согласно данным РФА (рис. 1), кроме фазы CaIr<sub>4</sub>B<sub>4</sub> (содержание  $\sim 28$  мас. %), в составе продуктов, образующихся после обработки при 1573 К, присутствует непрореагировавший CaB<sub>6</sub> (54.5%), а также бориды IrB<sub>1,1</sub> (15.5%) и IrB<sub>1,35</sub> (2%). Параметры элементарной ячейки CaIr<sub>4</sub>B<sub>4</sub> ( $P4_2/n$ ) для образца с исходным соотношением CaB<sub>6</sub> : Ir = 1 : 1 равны  $a = 7.547$  Å,  $c = 4.000$  Å; для IrB<sub>1,1</sub> ( $I4_1/amd$ )  $a = 2.809$  Å,  $c = 10.262$  Å; для CaB<sub>6</sub> ( $Pm\bar{3}m$ )  $a = 4.152$  Å.

Дополнительно подготовлен образец IrB<sub>1,1</sub>, полученный по реакции B<sub>4</sub>C с иридием при 1873 К. Согласно данным [17], использование B<sub>4</sub>C вместо элементарного бора позволяет избежать образования других боридов иридия (рис. 2a). По дан-

**Рис. 1.** Результаты РФА продуктов реакции смеси CaB<sub>6</sub> : Ir = 1 : 1 после термической обработки при 1573 К.



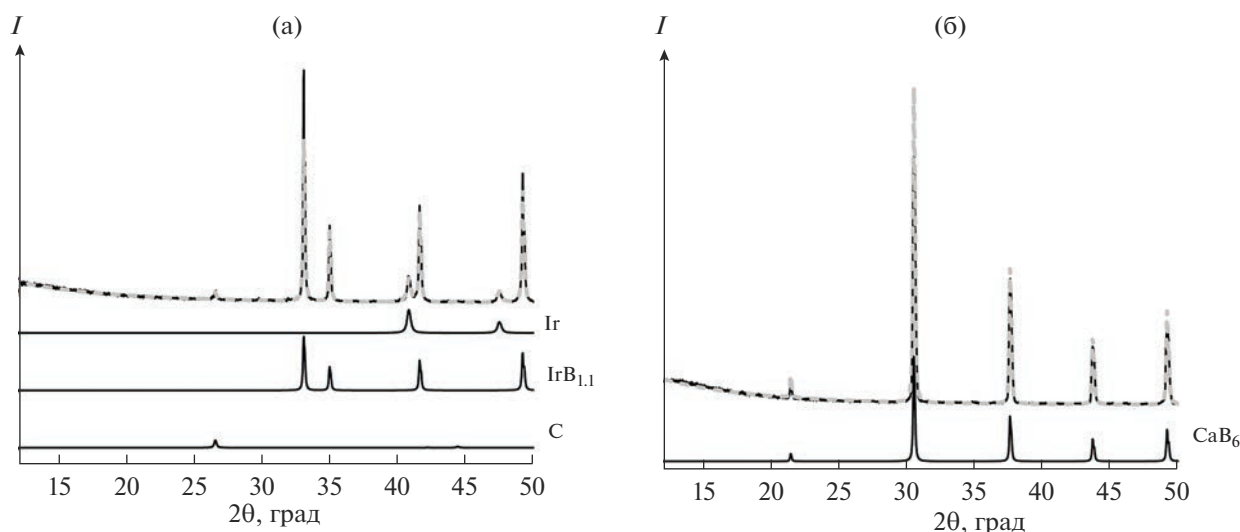


Рис. 2. Результаты РФА продуктов реакции смеси  $V_4C$  : Ir (а) и порошка  $CaB_6$  (б) после термической обработки при 1873 К.

ным РФА, параметры решетки синтезированного  $IrB_{1.1}$  составили:  $a = 2.809 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.266 \text{ \AA}$ , что согласуется с данными [17]. Для исследования термического расширения  $CaB_6$  использован порошок, прошедший предварительную термообработку при 1873 К. Термообработка практически не оказала влияния на параметр элементарной ячейки  $CaB_6$  ( $a = 4.153 \text{ \AA}$  и  $4.152 \text{ \AA}$  до и после термообработки соответственно).

Исследование термического расширения соединения  $CaIr_4V_4$ , полученного в ходе реакции  $CaB_6$  с иридием, показало, что параметры  $a$ ,  $c$  и объем элементарной ячейки соединения  $CaIr_4V_4$  меняются линейно с температурой (табл. 2). Представленные данные в интервале температур 300–1000 К с высокой достоверностью ( $\delta a$ ,  $\delta c$ ,  $\delta V$  – относительные погрешности) могут быть описаны уравнениями:

$$a(T) = 7.5344 \pm 0.0001 + (3.885 \pm 0.015) \times 10^{-5} T, \\ \delta a \sim 0.003\%;$$

$$c(T) = 3.9871 \pm 0.0001 + (4.29 \pm 0.01) \times 10^{-5} T, \\ \delta b \sim 0.005\%;$$

$$V(T) = 226.329 \pm 0.009 + (4.81 \pm 0.01) \times 10^{-3} T, \\ \delta V \sim 0.01\%.$$

Термическое расширение фаз  $IrB_{1.1}$  и  $CaB_6$ , присутствовавших в смеси, также линейно зависит от температуры в исследованном диапазоне:

$$a_{IrB_{1.1}}(T) = 2.8031 \pm 0.0001 + (1.98 \pm 0.01) \times 10^{-5} T, \\ \delta a \sim 0.006\%;$$

$$c_{IrB_{1.1}}(T) = 10.2363 \pm 0.0002 + (7.98 \pm 0.03) \times \\ \times 10^{-5} T, \delta b \sim 0.005\%;$$

$$V_{IrB_{1.1}}(T) = 80.424 \pm 0.005 + (1.78 \pm 0.01) \times 10^{-3} T, \\ \delta V \sim 0.02\%;$$

$$a_{CaB_6}(T) = 4.1428 \pm 0.0001 + (2.90 \pm 0.02) \times 10^{-5} T, \\ \delta a \sim 0.008\%;$$

$$V_{CaB_6}(T) = 71.099 \pm 0.007 + (1.50 \pm 0.01) \times 10^{-3} T, \\ \delta V \sim 0.02\%.$$

При изучении термического расширения фазы  $IrB_{1.1}$ , полученной посредством реакции  $V_4C$  с иридием, в интервале температур 300–1000 К получены следующие функции для параметров  $a$ ,  $c$  (в  $\text{\AA}$ ) и объема элементарной ячейки (табл. 2):

$$a(T) = 2.8032 \pm 0.0001 + (2.00 \pm 0.02) \times 10^{-5} T, \\ \delta a \sim 0.009\%;$$

$$c(T) = 10.2396 \pm 0.0004 + (8.18 \pm 0.06) \times 10^{-5} T, \\ \delta b \sim 0.009\%;$$

$$V(T) = 80.456 \pm 0.008 + (1.81 \pm 0.01) \times 10^{-3} T, \\ \delta V \sim 0.02\%.$$

При изучении термического расширения фазы  $CaB_6$  для образца исходного коммерческого порошка, прошедшего термическую обработку при 1873 К, для параметра  $a$  и объема элементарной ячейки (табл. 2) получены следующие функции:

$$a(T) = 4.1421 \pm 0.0001 + (2.93 \pm 0.02) \times 10^{-5} T, \\ \delta a \sim 0.007\%;$$

**Таблица 2.** Изменение параметров и объемов элементарных ячеек соединений  $\text{CaIr}_4\text{B}_4$ ,  $\text{IrB}_{1.1}$  и  $\text{CaB}_6$  в зависимости от температуры

$T, \text{K}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
	$\text{CaIr}_4\text{B}_4$			$\text{IrB}_{1.1}$			$\text{CaB}_6$	
302.84	7.5461	4.0000	227.771	2.8095	10.2646	81.020	4.1512	71.534
323.04	7.5469	4.0011	227.883	2.8096	10.2652	81.030	4.1518	71.567
373.14	7.5489	4.0032	228.127	2.8107	10.2706	81.137	4.1530	71.629
423.15	7.5509	4.0054	228.373	2.8117	10.2748	81.226	4.1546	71.710
473.15	7.5526	4.0075	228.595	2.8128	10.2783	81.319	4.1559	71.776
523.15	7.5550	4.0097	228.869	2.8138	10.2829	81.412	4.1574	71.856
573.15	7.5570	4.0117	229.103	2.8146	10.2863	81.486	4.1588	71.929
623.15	7.5586	4.0137	229.312	2.8156	10.2902	81.575	4.1603	72.009
673.15	7.5605	4.0159	229.551	2.8165	10.2938	81.655	4.1617	72.078
773.15	7.5644	4.0201	230.031	2.8185	10.3026	81.845	4.1646	72.233
873.15	7.5683	4.0246	230.522	2.8207	10.3119	82.044	4.1678	72.398
973.15	7.5722	4.0291	231.021	2.8230	10.3191	82.237	4.1710	72.566

**Таблица 3.** КТР фаз  $\text{CaIr}_4\text{B}_4$ ,  $\text{IrB}_{1.1}$  и  $\text{CaB}_6$  и других боридов

Фаза	$\alpha_a, \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	$\alpha_b, \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	$\alpha_c, \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	$\alpha_V, \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$
$\text{CaIr}_4\text{B}_4$	$5.16 \pm 0.02$		$10.76 \pm 0.03$	$2.124 \pm 0.006$
$\text{IrB}_{1.1}$	$7.06 \pm 0.04$		$7.79 \pm 0.03$	$2.21 \pm 0.01$
$\text{IrB}_{1.1}^*$	$7.14 \pm 0.06$		$7.99 \pm 0.06$	$2.25 \pm 0.02$
$\text{CaB}_6$	$6.99 \pm 0.05$			$2.12 \pm 0.02$
$\text{CaB}_6^*$	$7.08 \pm 0.04$			$2.15 \pm 0.01$
$\text{HfIr}_3\text{B}_4$ [14]	9.1		1.0	1.93
$\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$ [14]	7.9	7.5	7.42	2.30

\* Образцы сравнения:  $\text{IrB}_{1.1}$  получен по реакции  $\text{V}_4\text{C}$  с иридием,  $\text{CaB}_6$  – исходный после термообработки.

$$V(T) = 71.061 \pm 0.006 + (1.53 \pm 0.01) \times 10^{-3} T, \\ \delta V \sim 0.02\%.$$

В табл. 3 приведены значения КТР фаз, полученных в данной работе. Термическое расширение  $\text{CaIr}_4\text{B}_4$  проявляет выраженный анизотропный эффект, а именно: вдоль оси  $c$  расширение в ~2 раза более интенсивно, чем вдоль осей  $a$  и  $b$ . Напротив, для соединения  $\text{IrB}_{1.1}$  анизотропия менее выражена. Отметим, что КТР фаз  $\text{IrB}_{1.1}$  и  $\text{CaB}_6$ , образующихся по реакции  $\text{CaB}_6$  с иридием (соотношение 1 : 1), близко к КТР образца  $\text{IrB}_{1.1}$ , синтезированного по реакции  $\text{V}_4\text{C}$  с иридием, и образца  $\text{CaB}_6$ , обработанного при 1873 К. Заметное расхождение наблюдается для  $\alpha_c$  фазы  $\text{IrB}_{1.1}$ , что связано с наличием области гомогенности соединения и формированием твердых растворов с заполнением вакантных ( $8e$ ) позиций в подрешетке бора. В табл. 3 также представлены значе-

ния КТР других тройных боридов. Можно отметить, что в целом значения являются сравнимы.

Следует обратить внимание, что средний КТР тугоплавкой керамики и иридия в основном варьируется от  $4.5 \times 10^{-6}$  до  $9.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  в диапазоне 300–2200 К [4]. Таким образом,  $\text{CaIr}_4\text{B}_4$ ,  $\text{IrB}_{1.1}$  и  $\text{CaB}_6$  могут быть рассмотрены для потенциального применения в высокотемпературных приложениях.

**Исследование микротвердости фазы  $\text{CaIr}_4\text{B}_4$ .** Исследование микротвердости проводилось для образцов с исходными соотношениями  $\text{CaB}_6$  : Ir = 1 : 1 и 1 : 3. Согласно данным РФА (рис. 3), кроме фазы  $\text{CaIr}_4\text{B}_4$  (содержание ~54 мас. %), в составе продуктов смеси 1 : 3 также присутствуют  $\text{IrB}_{1.1}$  (4%),  $\text{IrB}_{1.35}$  (16%) и  $\text{CaB}_6$  (26%). Микроструктура образцов представлена на рис. 4. Как следует из анализа СЭМ-снимков, продукты реакции представляют собой спеченные области светлого цвета с вкраплениями темных частиц. При увеличе-



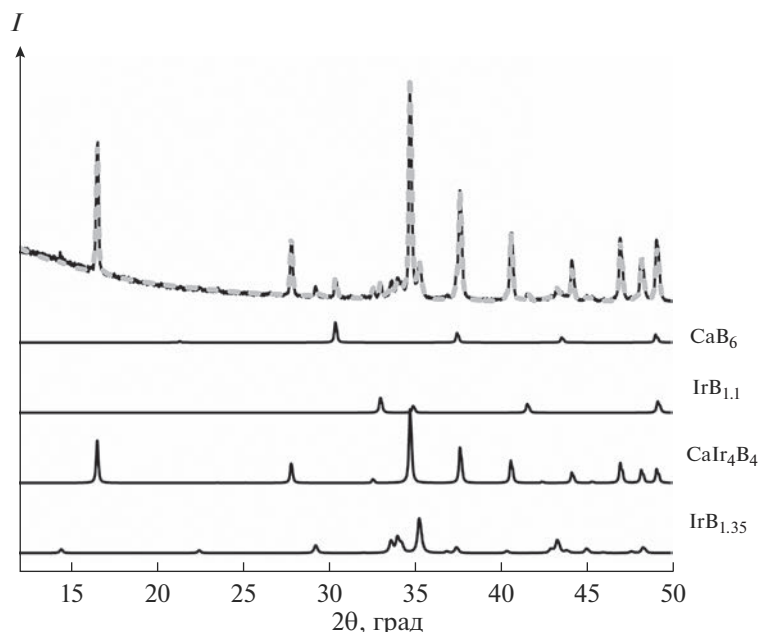


Рис. 3. Результаты РФА продуктов реакции смеси  $\text{CaB}_6$  : Ir = 1 : 3 после термической обработки при 1573 К.

нии контраста снимков светлые области демонстрируют неоднородный состав от средне-серого до светло-серого оттенка, а темные частицы приобретают черный цвет и практически неотличимы от пор. Данный эффект объясняется существенным различием в плотности составляющих фаз:  $\rho(\text{CaB}_6) = 2.45 \text{ г/см}^3$  – темные частицы;  $\rho(\text{IrB}_{1.1}) = 16.73 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho(\text{IrB}_{1.35}) = 14.65 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho(\text{CaIr}_4\text{B}_4) = 12.42 \text{ г/см}^3$  – компоненты светлой области).

Измерения показали, что темные включения фазы  $\text{CaB}_6$  обладают высокой микротвердостью со средним значением  $46.1 \pm 5.7 \text{ ГПа}$  (7 измерений), что соответствует сверхтвердым фазам. Отметим, что ранее измеренное значение для  $\text{HfB}_2$  составило лишь  $28 \pm 2 \text{ ГПа}$  при той же нагрузке [14]. Измерение микротвердости областей, относящихся к фазе  $\text{CaIr}_4\text{B}_4$ , показало, что независимо от исходного соотношения реагентов  $\text{CaB}_6$  : Ir = 1 : 1 и 1 : 3 в исходной смеси средние значения схожи:  $14.7 \pm 1.1 \text{ ГПа}$  (44 измерения) и  $15.1 \pm 1.0 \text{ ГПа}$  (49 измерений) соответственно (рис. 5). Значение микротвердости тройного соединения  $\text{CaIr}_4\text{B}_4$  несколько меньше, чем ранее измеренные величины микротвердости для тройных боридов гафния-иридия [17]. Значение микротвердости более светлых областей, относящихся к боридам иридия  $\text{IrB}_{1.1}$  и/или  $\text{IrB}_{1.35}$ , составляет  $15.4 \pm 1.3 \text{ ГПа}$  по 10 измерениям. Это значение сравнимо с величиной  $16.2 \pm 0.8 \text{ ГПа}$  (50 гс), ранее опубликованной для фазы  $\text{IrB}_{1.1}$  [18]. Интересно отметить, что значения микротвердости тройного борида  $\text{CaIr}_4\text{B}_4$  и боридов иридия сопоставимы друг с другом.

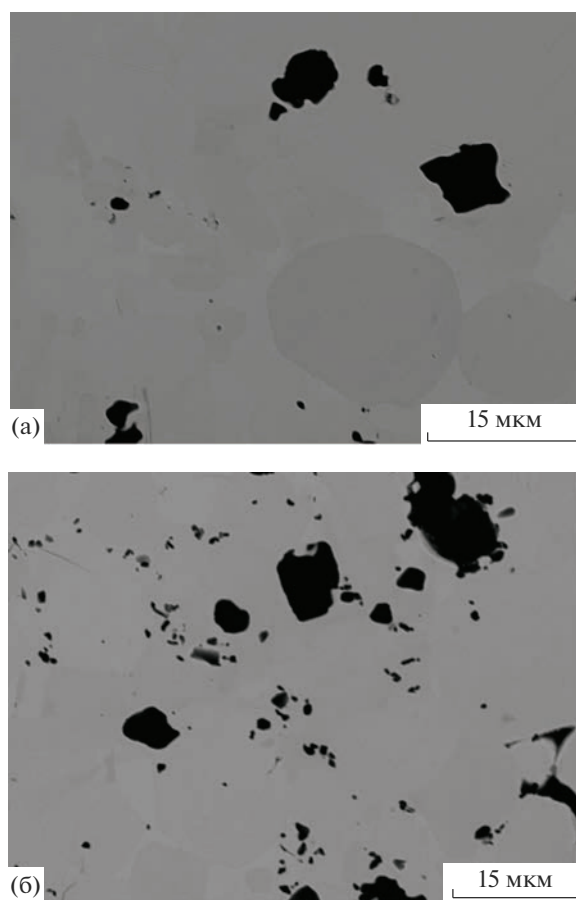


Рис. 4. СЭМ-снимки сечения частиц продуктов реакции смеси  $\text{CaB}_6$  : Ir = 1 : 1 (а) и 1 : 3 (б), полученных при 1573 К.

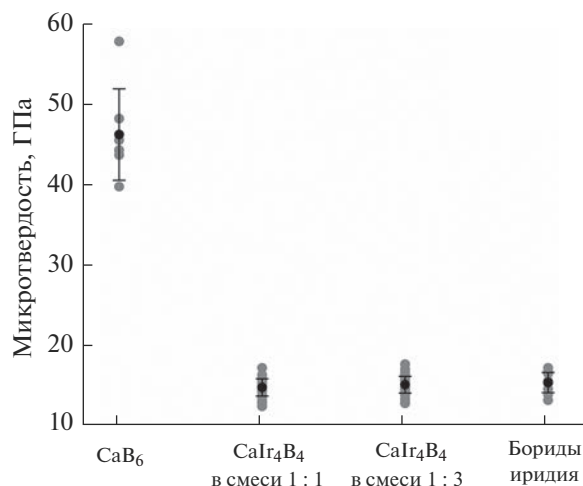


Рис. 5. Микротвердость фаз CaB<sub>6</sub>, CaIr<sub>4</sub>B<sub>4</sub> и боридов иридия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено термическое расширение фаз CaIr<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, IrB<sub>1,1</sub> и CaB<sub>6</sub> в интервале температур 300–1000 К. Показано, что в исследуемом интервале расширение происходит линейно с температурой. Для соединения CaIr<sub>4</sub>B<sub>4</sub> термическое расширение сильно анизотропно:  $\alpha_a = 5.16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = 10.76 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Для IrB<sub>1,1</sub> значения равны:  $\alpha_a = (7.06\text{--}7.14) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = (7.79\text{--}7.99) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; для CaB<sub>6</sub> –  $\alpha_a = (6.99\text{--}7.08) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Микротвердость фазы CaIr<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, полученной в смесях с разным исходным соотношением CaB<sub>6</sub> : Ir, составила 14.7–15.1 ГПа. Это значение сопоставимо с микротвердостью бориды иридия и примерно в 3 раза меньше микротвердости фазы CaB<sub>6</sub>.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФИ № 22-79-00019.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят А.В. Ухину, Т.А. Борисенко, Я.А. Никифорова.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hanquist K.M., Boyd I.D. Plasma Assisted Cooling of Hot Surfaces on Hypersonic Vehicles // *Front. Phys.* 2019. V. 7. P. 9. <https://doi.org/10.3389/fphy.2019.00009>
2. Кольчев А.В., Керножицкий В.А., Чернышов М.В. Термоэмиссионные методы охлаждения термонапряженных элементов перспективных многоэ-

вых средств выведения // *Изв. вузов. Авиационная техника.* 2019. № 4. С. 132–137.

3. Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. Promising Ultra-High-Temperature Ceramic Materials for Aerospace Applications // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 14. P. 1669–1693. <https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
4. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции. М.: ИП Коняхин А.В., 2020. 324 с.
5. Ren X., Li H., Chu Y., Fu Q., Li K. Ultra-High-Temperature Ceramic HfB<sub>2</sub>-SiC Coating for Oxidation Protection of SiC-Coated Carbon/Carbon Composite // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2014. V. 12. P. 560–567. <https://doi.org/10.1111/ijac.12241>
6. Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А., Волкова В.А., Ташев В.П., Тимофеев А.Н. Структура, свойства и окислительная стойкость перспективной керамики на основе HfB<sub>2</sub>-SiC // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. № 3. С. 41–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-41-54>
7. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
8. Chen C.-H., Aizawa T., Iyi N., Sato A., Otani Sh. Structural Refinement and Thermal Expansion of Hexaborides // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 366. P. L6–L8. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00735-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00735-7)
9. Wei Y.-K., Yu J.-X., Li Zh.-G., Cheng Y., Ji G.-F. Elastic and Thermodynamic Properties of CaB<sub>6</sub> Under Pressure from First Principles // *Physica B.* 2011. V. 406. P. 4476–4482. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.011>
10. Несмелов Д.Д., Турцова А.И., Федоров Е.В., Орда-ньян С.С. Политермический разрез SiC–CaB<sub>6</sub> системы В–С–Si–Ca // *Огнеупоры и техническая керамика.* 2014. № 11–12. С. 3–8.
11. Serebryakova T.I., Ochkas L.F., Shaposhnikova T.I., Tkachenko Yu.G., Martynenko E.N., Strashinskaya L.V., Kopylova L.I., Vereshchaka V.M. Influence of Addition of Calcium Hexaboride on the Structure and Properties of Hot-Pressed Titanium Boride Ceramic // *Powder Metall. Met. Ceram.* 1998. V. 37. P. 507–511. <https://doi.org/10.1007/BF02675813>
12. Бакланова Н.И., Лозанов В.В., Кульков А.А., Антипов Е.А., Титов А.Т. Особенности поведения некоторых тугоплавких соединений гафния и тантала в потоках плазмы // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 3. С. 257–263. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030047>
13. Baklanova N.I., Lozanov V.V., Titov A.T. The First Evidence of the High Oxidation Resistance of the Novel Ternary Tantalum-Iridium-Boron Phase // *Corros. Sci.* 2019. V. 160. P. 108178. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108178>

14. *Lozanov V.V., Utikin A.V., Gavrilova T.A., Titov A.T., Beskrovny A.I., Letyagin G.A., Romanenko G.V., Baklanova N.I.* New Hard Ternary Hf–Ir–B Borides Formed by Reaction Hafnium Diboride with Iridium // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. P. 2323–2333. <https://doi.org/10.1111/jace.18234>
15. *Лозанов В.В., Гаврилова Т.А., Бакланова Н.И.* Фазообразование в системе гексаборид кальция – иридий // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 6. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602152>
16. CaB<sub>6</sub> Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” // *Springer Materials* ([https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1721776](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1721776))
17. *Zeiringer I., Cheng X., Chen X.-Q., Bauer E., Giester G., Rogl P.F.* Crystal Structures and Constitution of the Binary System Iridium-Boron // *Sci. China Mater.* 2015. V. 58. P. 649–668. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0078-6>
18. *Самсонов Г.В., Косенко В.А., Рудь Б.М., Сидорова В.Г.* Исследование условий получения и свойств соединения IrB<sub>1,1</sub> // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1972. Т. 8. № 4. С. 771–772.

УДК 536.46539.26

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ni–Al–Co В ПРОЦЕССЕ СВС

© 2023 г. А. Е. Сычев<sup>1</sup>, М. Л. Бусурина<sup>1</sup> \*, О. Д. Боярченко<sup>1</sup>,  
П. А. Лазарев<sup>1</sup>, Ю. Г. Морозов<sup>1</sup>, А. О. Сивакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: busurina@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 04.05.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В работе исследованы особенности структуро- и фазообразования сплава на основе системы Ni–Al–Co, полученного методом СВС. Максимальная температура горения в аргоне составила 1020°C, а в вакууме – 913°C. Фазовый состав синтезированного сплава представлен твердым раствором Ni<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>(Al) с кубической решеткой  $Pm\bar{3}m$ . Структурные составляющие сплава на основе  $\gamma$ -,  $\beta$ -фаз имеют размер 10–20 мкм, прослойки  $\gamma + \beta$ , расположенные на границе  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз, достигают 1–2 мкм. Сплав проявляет высокую пластичность, прочность на сжатие составляет 451 МПа. Низкий остаточный магнетизм, величина коэрцитивной силы и высокая намагниченность показывают, что этот сплав относится к магнитомягким материалам. Коэрцитивная сила составляет  $H_c = 146$  Э. Остаточная намагниченность  $\sigma_r = 0.35$  эме/г, намагниченность насыщения  $\sigma_s = 36.76$  эме/г.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, микроструктура, интерметаллидный сплав, твердый раствор

DOI: 10.31857/S0002337X23070151, EDN: QSLCMY

### ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллидные соединения на основе тройной системы Ni–Al–Co представляют интерес как для промышленности при создании высокотемпературных конструкционных материалов, так и в научных исследованиях благодаря их уникальным структурным и механическим свойствам [1, 2]. Сплавы на основе системы Ni–Al–Co обладают магнитной памятью формы [3], также привлекает внимание использование этих сплавов в качестве катализаторов [4, 5].

Система Ni–Al–Co перспективна для разработки интерметаллидных деформируемых сплавов. Кобальт и никель неограниченно растворимы друг в друге и образуют непрерывный ряд твердых растворов. В данной системе имеется широкий выбор различных комбинаций фаз ( $\gamma + \beta$ ,  $\gamma' + \beta$ ,  $\gamma + \gamma' + \beta$ ,  $\gamma + \gamma'$ ), на основе интерметаллидов  $\beta$ -(Ni,Co)Al и  $\gamma'$ -(Ni,Co)<sub>3</sub>Al можно получить соединения с высокой жаростойкостью, прочностью в сочетании с низкой плотностью. Твердый раствор  $\gamma$ -(Co,Ni) повышает пластические свойства сплава. Исследования различных сплавов на основе системы Ni–Al–Co показали, что приемлемую пластичность и прочность можно полу-

чить в сплавах Co с Ni, модифицированных титаном и бором [6–8]. Было показано [9], что сплавы с магнитной памятью формы существуют вблизи границы между однофазной ( $\beta$ ) и двухфазной ( $\beta + \gamma$ ) областями. Эти сплавы довольно легко поддаются пластификации путем добавления в структуру небольшого количества пластичного  $\gamma$ -компонента.

Фазовое равновесие в данной системе изучено достаточно подробно [10–12]. В работе [1] исследовано влияние Co на эффект памяти формы в  $\beta$ -NiAl и показано, что  $\beta$ -фаза испытывает мартенситное превращение и трансформируется в  $\beta'$ -фазу ( $L1_0$ ), при этом температура мартенситного перехода снижается с увеличением содержания Co. При наличии  $\gamma$ -фазы в системе Ni–Co–Al делает  $\beta$ -фазу пластичной. В случае  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al при введении третьего элемента необходимо учитывать изменение параметра решетки [13].

Одним из способов получения интерметаллидных соединений на основе тройной системы Al–Co–Ni является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [14]. СВС с предварительной стадией механоактивации был применен для получения декагональных квазикристаллов с высоким содержанием алюминия –

**Таблица 1.** Состав и плотность образца, спрессованного из реакционной смеси Ni + Al + Co

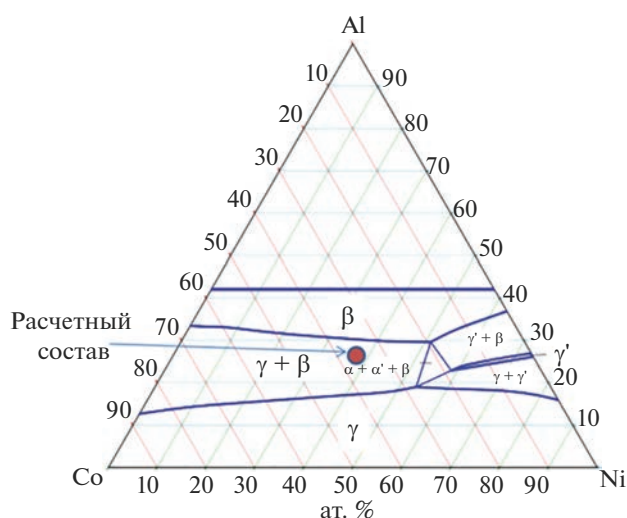
С, мас. %/ат. %			Относительная плотность, г/см <sup>3</sup>
Ni	Al	Co	
45.3/39	13.9/26	40.8/35	0.73

Al<sub>72</sub>Ni<sub>12</sub>Co<sub>16</sub> и Al<sub>72</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>8</sub> [15]. Алюмотермический синтез сплавов Ni–Al–Co в условиях гравитационного воздействия из смеси Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + NiO + Al был выполнен в работе [16].

Цель данной работы – изучение структуры и фазового состава сплавов в зависимости от состава исходной реакционной смеси и синтез сплава на основе системы Ni–Al–Co в области  $\gamma + \beta$  с высоким содержанием кобальта (35 ат. %).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки алюминия АСД-4 (чистота 99.2 мас. %, средний размер частиц 10 мкм), карбонильный никель марки ПНК (чистота 99.9 мас. %, средний размер частиц 10 мкм) и порошок кобальта (средний размер частиц 70 мкм). Для проведения экспериментов был выбран состав в области существования ( $\gamma + \beta$ )-сплавов (табл. 1, рис. 1) с высоким содержанием кобальта – 35 ат. %. Для получения однородной смеси Ni + Al + Co исходные порошки перемешивали в фарфоровой ступке в течение 10 мин. Из полученной реакционной смеси методом двухстороннего холодного прессования получали цилиндрические образцы высотой 13 и диаметром 10 мм.



**Рис. 1.** Изотермическое сечение Ni–Al–Co при 1100°C [17].

СВС-эксперименты проводили в нагревательной печи с внутренним диаметром 15 мм, высотой 70 мм, помещенной в специальную реакционную камеру. Перед экспериментами реакционная камера предварительно вакуумировалась и затем заполнялась аргоном до давления 1 атм. Образцы нагревали в печи до инициирования СВС-реакции, после начала горения печь выключали, образцы оставались в печи до ее полного остывания. Температуру горения измеряли с использованием вольфрам-рениевой термопары ВР5/ВР20, толщина спая 0.2 мм. Дополнительные эксперименты проводили в вакууме  $13.3 \times 10^{-5}$  Па с непродолжительной изотермической выдержкой после прохождения волны горения.

Фазовый состав продуктов горения определяли при помощи автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (FeK $\alpha$ -излучение). Микроструктуру синтезированных сплавов изучали при помощи микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 с системой микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments. Магнитные свойства определяли на вибрационном магнитометре EG&G PARC M4500.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После проведения синтеза образцы сохраняли цилиндрическую форму и геометрические размеры. На рис. 2а представлена термограмма горения образца Ni–Al–Co в атмосфере аргона (1 атм). Температура инициирования СВС-реакции составляет 587°C. Горение образца проходит в режиме теплового взрыва с высокой скоростью подъема температуры (700°C/с). Максимальная температура горения составляет 1020°C. В случае проведения синтеза в вакууме (рис. 2б) температура инициирования СВС-реакции равна 592°C, а максимальная температура горения 913°C. После завершения горения с целью гомогенизации образец выдерживали при температуре 800°C в течение 1 мин, после чего печь отключали. Образец находился в печи до ее полного остывания. Как видно из приведенных термограмм, температуры горения образцов в аргоне и вакууме отличаются примерно на 100°C, что является следствием более высоких теплотерь в аргоне. Надо отметить, что температура горения выше температуры плавления легкоплавких эвтектик в системах Ni–Al (640°C) и Co–Al (657°C) [18].

На рис. 3 представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученного продукта. Для сплава, синтезированного в вакууме, наблюдаются интенсивные пики 110 около  $2\theta = 56.106^\circ$ , 200 при  $2\theta = 65.480^\circ$  и пик 220 около  $2\theta = 100.100^\circ$ , которые соответствуют  $\gamma$ -фазе на основе твердого раствора Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub><Al> с кубической решеткой,

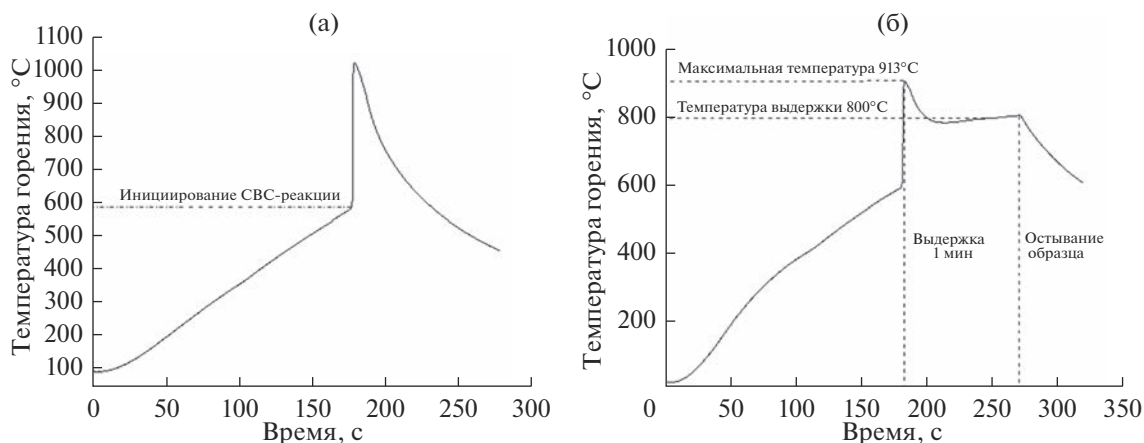


Рис. 2. Термограмма горения образца Ni–Al–Co в аргоне (а) и вакууме (б).

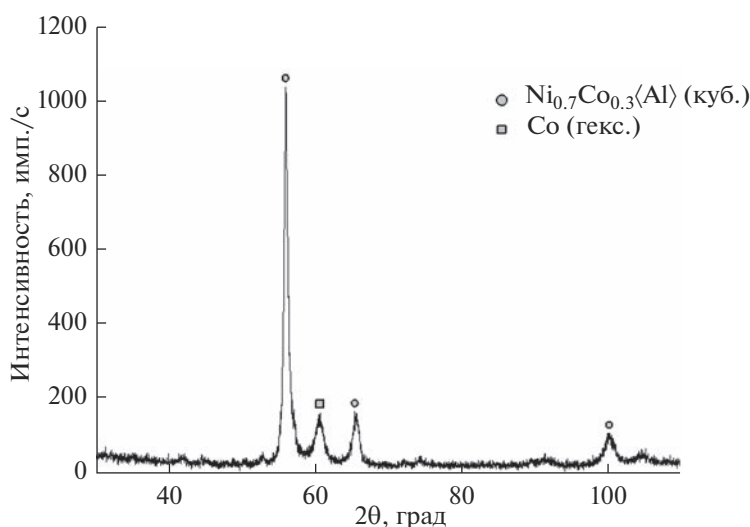


Рис. 3. Дифрактограмма синтезированного сплава Ni–Al–Co.

пр. гр.  $Pm\bar{3}m$  (PDF: 77-7529, [13]). Также присутствуют пики гексагонального Co (PDF: 010-71-4239).

Результаты РФА и данные энергодисперсионного анализа (ЭДА) синтезированного образца незначительно отличаются от расчетного состава сплава (табл. 1, рис. 1). По данным ЭДА, выполненного с площади 6 мм<sup>2</sup>, синтезированный сплав имеет следующий химический состав ат. %: 39.63 Ni, 27.85 Al и 32.52 Co. Причиной такого различия могут быть градиент температуры на поверхности образца и локальная фазовая неоднородность вследствие недореагирования кобальта. По всей видимости, для получения более однородного состава необходимы увеличение времени отжига после СВС и более мелкодисперсный кобальт. На рис. 4 представлены микрофотографии сплава. Сплав имеет незначительную пористость, не пре-

вышающую 20%. Максимальный размер пор составляет 40–50 мкм (рис. 4).

Исследование микроструктуры шлифа и ЭДА показали, что структурные составляющие на основе  $\gamma$ -,  $\beta$ -фаз имеют размер 10–20 мкм, непрореагировавшие частицы кобальта, представляющие собой твердый раствор Co<Al> – 10–40 мкм, в отдельных местах на границе  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз наблюдаются прослойки  $\gamma + \beta$  размером 1–2 мкм.

На рис. 5 представлены фрагмент изображения трехфазной структуры, картирование элементов и результат анализа вдоль пунктирной линии сканирования шириной 5 мкм, отмеченной поперек границы раздела фаз. Содержание Ni меняется незначительно вдоль линии анализа, в то время как концентрации Co и Al меняются весьма заметно. Показано, что  $\beta$ -фаза имеет более высокую концентрацию Al, а  $\gamma$ -фаза – более высокую



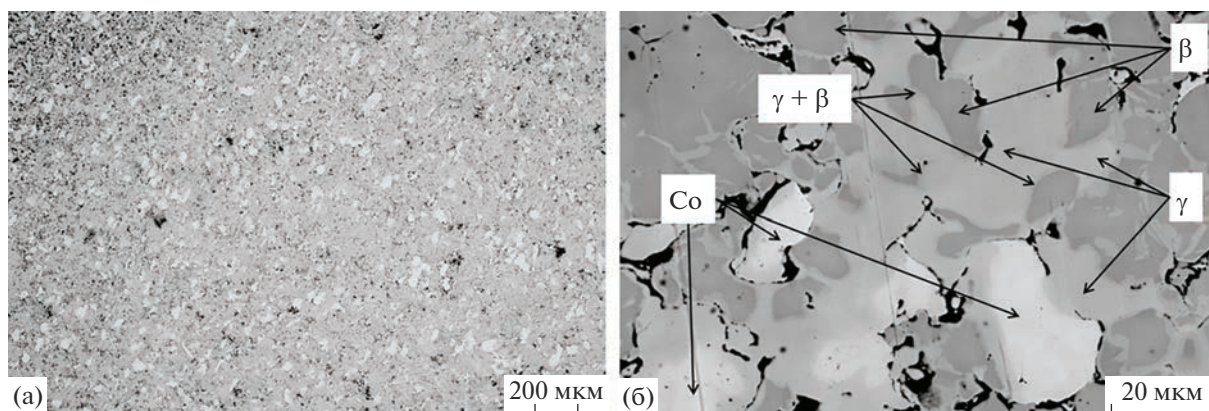


Рис. 4. Микрофотографии сплава Ni–Al–Co.

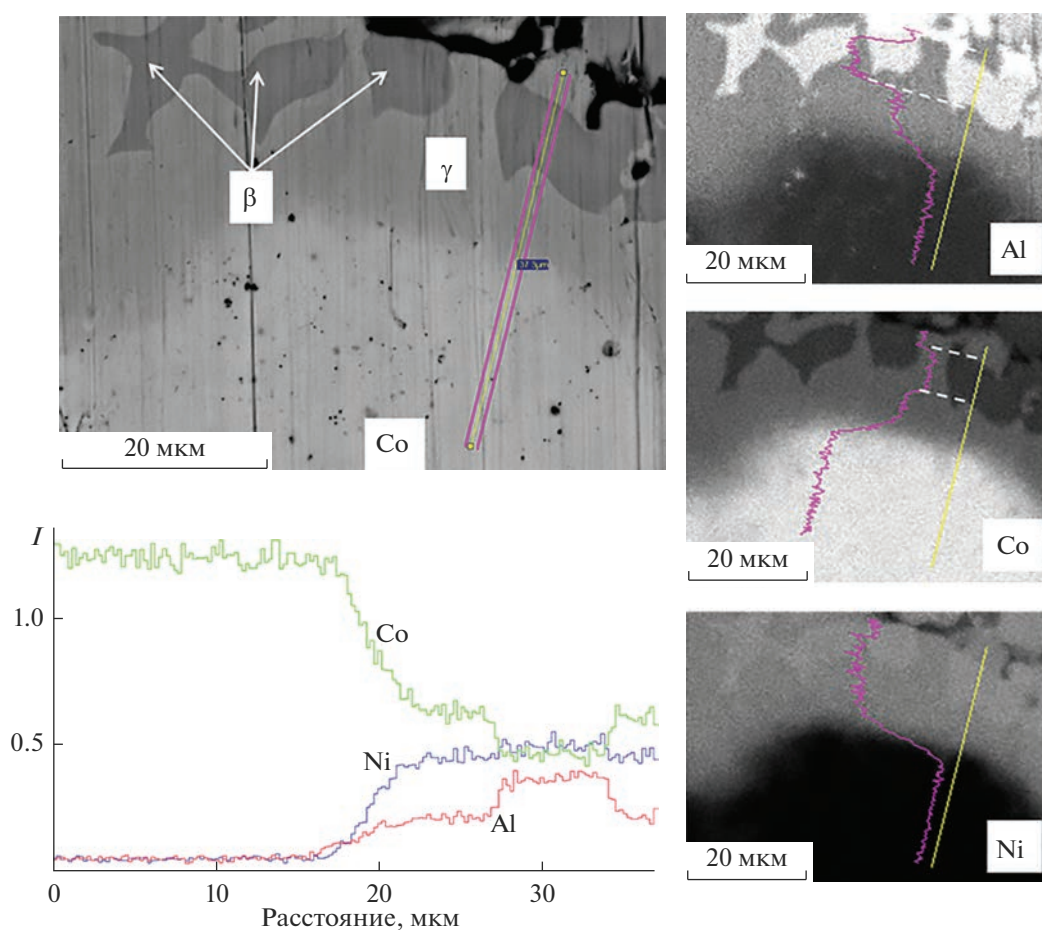


Рис. 5. Концентрационные профили распределения элементов и картирование трехфазной области сплава Ni–Al–Co.

концентрацию Co. Снижение содержания кобальта (светлая область) происходит при пересечении границы раздела фаз (светло-серая и темно-серая области). Понижение содержания Co происходит при пересечении границы раздела фаз (светло-серая и темно-серая области). Наиболее яркий

контраст (светло-серая область) соответствует повышенному содержанию кобальта. Минимальная концентрация Co соответствует  $\beta$ -фазе.

ЭДА вдоль линии сканирования “частица кобальта– $\gamma$ -фаза– $\beta$ -фаза” показал, что элементный состав  $\gamma$ -области (светло-серая область вокруг частиц

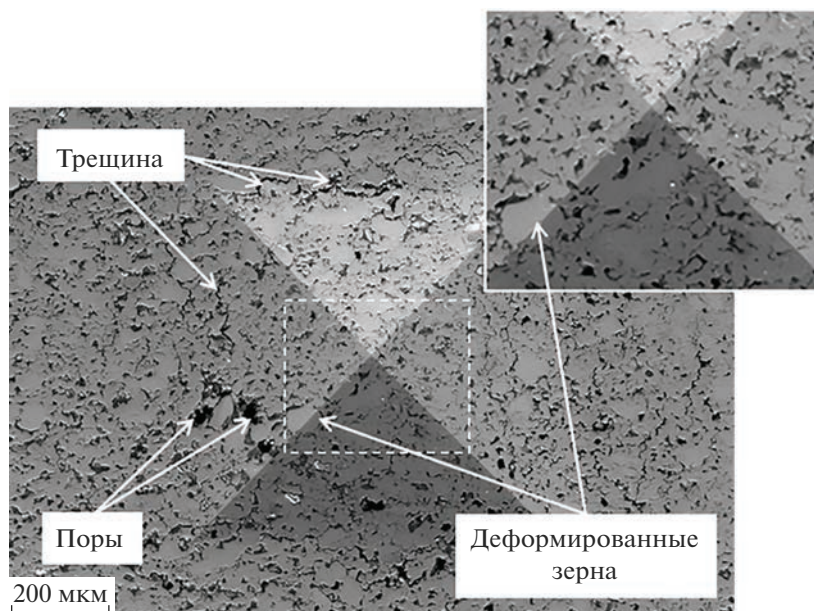


Рис. 6. Фотографии отпечатка индентора Виккерса (стрелками указаны трещины, поры и деформированные зерна).

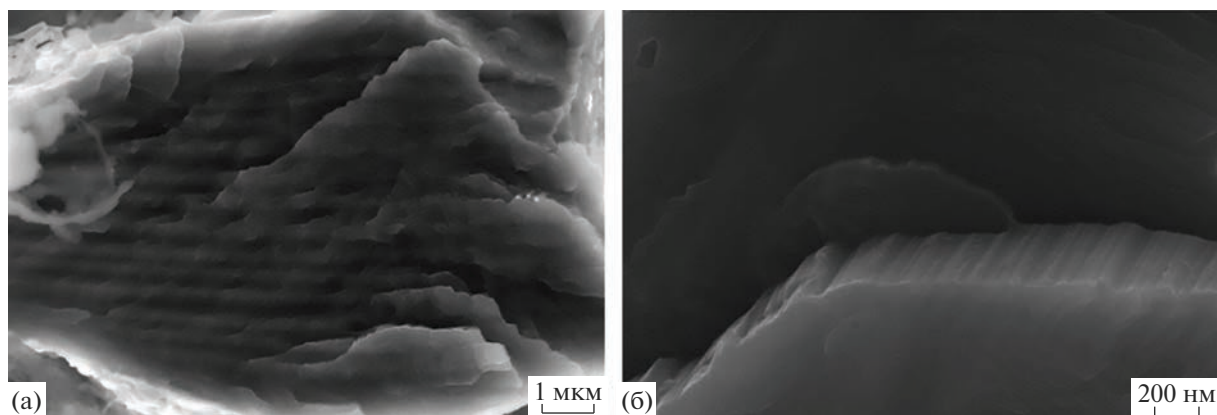


Рис. 7. Микрофотографии поверхности излома образца с участком мартенситной фазы.

кобальта) соответствует 56.3 ат. % Co, 13.8 ат. % Al и 29.9 ат. % Ni. Далее следует область  $\beta$ -фазы (темно-серая) с составом: 34.4 ат. % Al, 13.7 ат. % Co и 51.9 ат. % Ni с видимой границей с  $\gamma$ -областью. Анализ микроструктуры свидетельствует о том, что ведущей реакцией в процессе СВС является взаимодействие кобальта с никелем с образованием раствора алюминия в  $\gamma$ -фазе. Параллельно этому никель также вступает в реакцию с алюминием с образованием  $\beta$ -фазы и твердого раствора кобальта на границе  $\gamma/\beta$ .

На рис. 6 показаны отпечатки индентора Виккерса. Средняя микротвердость синтезированного сплава составила  $2450 \pm 45$  МПа. Сплав обладает высокой пластичностью, на что указывает отсутствие трещин в углах отпечатка индентора. образо-

вание трещин и микропор имеет локальный характер и происходит только по краю отпечатка индентора, что вызвано пластическим течением материала под действие растягивающих напряжений при индентировании. Трещины при этом имеют явно выраженный межзеренный характер. На высокую пластичность сплава также указывает деформация зерен по ребру отпечатка пирамиды (рис. 6, увеличенный фрагмент).

При испытании на сжатие на первой стадии нагружения зависимость между прикладываемой силой и деформацией на диаграмме имеет нелинейный характер. При дальнейшем нагружении образца достигается состояние текучести (458 МПа), которое продолжается незначительное время, по-



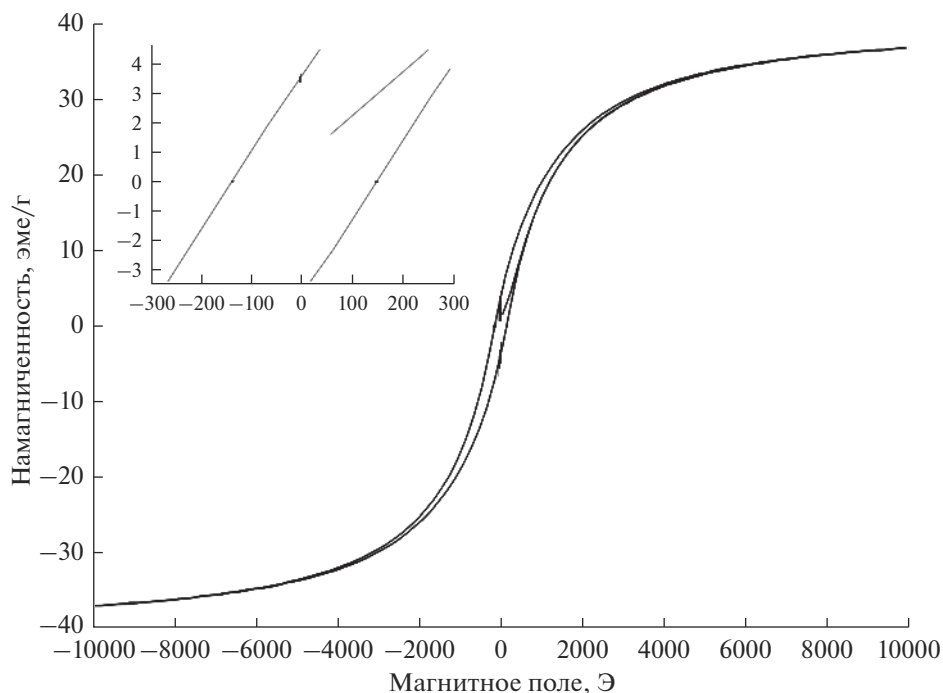


Рис. 8. Зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля и ее увеличенный фрагмент для продукта горения системы Ni–Al–Co.

сле чего происходит разрушение образца. Прочность на сжатие составляет 451 МПа.

Исследование микроструктуры поверхности разрушения образцов (рис. 7) показало, что некоторые зерна имеют наноразмерную структуру  $L1_0$ -мартенсита, что может быть результатом однородной деформации исходного сплава при испытании на сжатие и, как следствие, мартенситного превращения. В работах [19, 20] подобный результат наблюдали в сплавах  $Co_{37}Ni_{36}Al_{27}$  и  $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$  при комнатной температуре.

На рис. 8 показана петля магнитного гистерезиса для синтезированного сплава Ni–Al–Co. Коэрцитивная сила составляет  $H_c = 146$  Э. Остаточная намагниченность  $\sigma_r = 0.35$  эме/г, намагниченность насыщения  $\sigma_s = 36.76$  эме/г. При этом следует отметить, что полученные магнитные характеристики близки к таковым для сплавов с магнитной памятью формы, полученных другими методами в работах [3, 21]. Низкие значения остаточной намагниченности и коэрцитивной силы наряду с довольно высокой намагниченностью насыщения позволяют отнести сплав к магнитомягким материалам.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые методом СВС получен сплав системы Ni–Al–Co с высоким содержанием Co на основе твердого раствора  $Ni_{0.7}Co_{0.3}\langle Al \rangle$ . Мик-

роструктура синтезированного сплава представлена  $\gamma$ - и  $\beta$ -фазами, а также частицами твердого раствора  $Co\langle Al \rangle$ . Структурные составляющие сплава на основе  $\gamma$ -,  $\beta$ -фаз имеют размер 10–20 мкм, твердого раствора  $Co\langle Al \rangle$  – 10–40 мкм, а прослойки  $\gamma + \beta$ , расположенные на границе  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз, достигают 2–3 мкм.

Синтезированный сплав проявляет высокую пластичность, среднее значение микротвердости –  $2450 \pm 45$  МПа, прочность на сжатие – 451 МПа. Коэрцитивная сила  $H_c = 146$  Э. Максимальная остаточная намагниченность  $\sigma_r = 0.35$  эме/г, намагниченность насыщения  $\sigma_s = 36.76$  эме/г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kainuma R., Ise M., Jia C.-C., Ohtani H., Ishida K. Phase Equilibria in the Al-Co-Ni Alloy System // J. Phase Equilib. Diffus. 2017. V. 38. P. 630–645. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0586-z>
2. Koneva N.A., Potekaev A.I., Nikonenko E.L., Popova N.A., Klopotov A.A., Klopotov V.D. Structure and Phase Composition of Heat-Resistant Ni–Al–Co Alloy after Annealing and Creep // Russ. Phys. J. 2019. V. 61. № 12. P. 2218–2224. <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01658-3>
3. Oikawa K., Wulff L., Iijima T., Gejima F., Ohmori T., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K. Promising Ferromagnetic Ni–Co–Al Shape Memory Alloy System // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 3290–3292. <https://doi.org/10.1063/1.1418259>

4. *Tanaka Y., Ohmori T., Oikawa K., Kainuma R., Ishida K.* Ferromagnetic Co-Ni-Al Shape Memory Alloys with  $\beta + \gamma$  Two-Phase Structure // *Mater. Trans.* 2004. V. 45. № 2. P. 427–430.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.45.427>
5. *Xu Y., Kameoka S., Kishida K., Demura M., Tsai A., Hirano T.* Catalytic Properties of Ni<sub>3</sub>Al Intermetallics for Methanol Decomposition // *Mater. Trans.* 2004. V. 45. № 11. P. 3177–3179  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.45.3177>
6. *Kimura Y., Suzuki T., Mishima Y.* Microstructure and Mechanical Properties of B2 (Co,Ni)Al Based Alloys // *MRS Online Proceedings Library.* 1992. V. 288. P. 697–702.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-288-697>
7. *Kimura Y., Elmer H. Lee, Liu C.T.* Microstructure, Phase Constitution and Tensile Properties of Co–Ni–Ti–Al Based Multi-Phase Alloys // *Mater. Trans.* 1995. V. 36. № 8. P. 1031–1040.
8. *Летников М.Н., Ломберг Б.С., Овсянян С.В.* Исследование композиций системы Ni–Al–Co при разработке нового жаропрочного деформируемого интерметаллидного сплава // *Научно-технический журн. “Труды ВИАМ”.* 2013. № 10. С. 1.
9. *Kositsyna I.I., Zavalishin V.A.* Study of Co-Ni-Al Alloys with Magnetically Controlled Shape Memory Effect // *Mater. Sci. Forum.* 2009. V. 635. P. 75–80.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.635.75>
10. *Raghavan V.* Al–Co–Ni (Aluminum–Cobalt–Nickel) // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2006. V. 27. P. 372–380.  
<https://doi.org/10.1007/s11669-006-0009-z>
11. *Zhou Y., Nash P., Bessa S.M. et al.* Phase Equilibria in the Al-Co-Ni Alloy System // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2017. V. 38. P. 630–645.  
<https://doi.org/10.1007/s11669-017-0586-z>
12. *Поварова Л.Б., Филин С.А., Масленков С.Б.* Фазовые равновесия с участием  $\beta$ -фазы в системах Ni–Al–Me (Me–Co, Fe, Mn, Cu) при 900 и 1100°C // *Металлы.* 1993. № 1. С. 191–205.
13. *Mishima Y., Ochiai S., Suzuki T.* Lattice Parameters of Ni( $\gamma$ ), Ni<sub>3</sub>Al( $\gamma'$ ) and Ni<sub>3</sub>Ga( $\gamma''$ ) Solid Solutions with Additions of Transition and B-Subgroup Elements // *Acta Metall.* 1985. V. 33. № 6. P. 1161–1169.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(85\)90211-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90211-1)
14. *Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P.* Self-Propagating High-temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1972. V. 204. № 2. P. 366–369.
15. *Корчагин М.А., Бохонов Б.Б.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез квазикристаллов // *Физика горения и взрыва.* 2004. Т. 40. № 4. С. 74–81.
16. *Alkan M., Sonmez S., Bora Derin B., Yücel O., Andreev D., Sanin V., Yukhvid V.* Production of Al–Co–Ni Ternary Alloys by the SHS Method for Use in Nickel Based Superalloys Manufacturing // *High Temp. Mater. Proc.* 2015. V. 34. № 3. P. 275–283.  
<https://doi.org/10.1515/htmp-2014-0052>
17. Isothermal Section at 1100°C. Fig. 4 from Al–Co–Ni Ternary Phase Diagram Evaluation. [https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm\\_m-si\\_r\\_10\\_011478\\_01\\_full\\_LnkDia3](https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_m-si_r_10_011478_01_full_LnkDia3)  
<https://doi.org/10.11478.1.8> (MSI Materials Science International Services GmbH, Stuttgart © 1991).
18. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996–2000.
19. *Косицын С.В., Косицына И.И., Валиуллин А.И., Катаева Н.В., Завалишин В.А.* Ферромагнитные сплавы Co–Ni–Al с термоупругим мартенситным превращением // *Перспективные материалы.* 2005. Т. 3. С. 56–61.
20. *Valiullin A.I., Kositsin S.V., Kositsina I.I., Kataeva N.V., Zavalishin V.A.* Study of Ferromagnetic Co–Ni–Al Alloys with Thermoelastic L1<sub>0</sub>-Martensite // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. V. 438–440. P. 1041–1044.
21. *Mazeeva A., Kim A., Ozerskoi N. et al.* Structure Evolution of Ni<sub>36</sub>Al<sub>27</sub>Co<sub>37</sub> Alloy in the Process of Mechanical Alloying and Plasma Spheroidization // *Metals.* 2021. V. 11. P. 1557–1571.  
<https://doi.org/10.3390/met11101557>

УДК 621.9.048.4

## ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ РАЗРЯДОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА FeCrWMoCB

© 2023 г. А. А. Бурков<sup>1</sup>, Л. А. Коневцов<sup>1, \*</sup>, В. О. Крутикова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт материаловедения ДВО Российской академии наук – обособленное подразделение Хабаровского федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, ул. Тихоокеанская, 153, Хабаровск, 680000 Россия

<sup>2</sup>Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО Российской академии наук, ул. Ким Ю. Чена, 65, Хабаровск, 680000 Россия

\*e-mail: konevts@narod.ru

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 04.07.2023 г.

Принята к публикации 05.07.2023 г.

Исследовано влияние длительности разрядных импульсов при электроискровом легировании стали 35 на структуру и свойства покрытий из металлического стекла FeCrWMoCB. С ростом длительности импульсов толщина покрытий увеличивалась от 19.1 до 39 мкм. Жаростойкость образцов с покрытиями за 100 ч испытаний при 700°C была от 27 до 176 раз выше по сравнению со сталью, причем она увеличивалась с ростом длительности импульсов. Твердость покрытий находилась в интервале 11.3–11.9 ГПа. Нанесение покрытий снижает коэффициент трения и износ стали до 3.7 раз и улучшает ее коррозионную стойкость.

**Ключевые слова:** металлическое стекло, электроискровое легирование, покрытие, сталь 35, жаростойкость, износ

DOI: 10.31857/S0002337X23070011, EDN: PUOGSC

### ВВЕДЕНИЕ

Металлические стекла (МС), называемые также аморфными металлами, представляют собой металлические сплавы, не имеющие строго упорядоченной кристаллической структуры. Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов приводит к более высоким твердости, ударной вязкости, пределу упругости и коррозионной стойкости по сравнению с их кристаллическими аналогами [1]. Отличительной особенностью МС является высокая эластичность по сравнению с кристаллическими сплавами. Критическим требованием для получения МС является обеспечение высоких скоростей охлаждения, необходимых для “замораживания” расплава до твердого состояния, минуя стадию кристаллизации. Поэтому изготовление деталей из МС с толщиной стенки более 10 мм является сложным, в них невозможно обеспечить достаточные скорости охлаждения, чтобы избежать зародышеобразования и роста кристаллических фаз в аморфной матрице [2]. Наиболее распространенные методы обработки, используемые для изготовления деталей из МС, такие как формирование из расплава, порошковая металлургия и литье, имеют ограничения в отношении окончательно достижимых размеров и возможных геометриче-

ских конструкций; этот факт препятствует их распространению в производстве конструкционных и функциональных материалов [3].

Благодаря уникальным механическим, магнитным, антикоррозионным и каталитическим свойствам МС на основе железа (Fe-МС) вызывают широкий интерес инженеров и исследователей. Они широко используются в электроэнергетике и электронной промышленности, например, в трансформаторах, датчиках, синфазных дросселях и т.д. из-за их высокой магнитной проницаемости и намагниченности насыщения, стабильных высокочастотных характеристик, низких потерь в сердечнике и коэффициента магнитоstriction [4, 5]. Fe-МС не содержат кристаллических дефектов и обладают пассивирующей способностью, что придает им антикоррозионную стойкость. Кроме того, высокая износостойкость и относительно низкая стоимость материала делают Fe-МС подходящими для использования в морской среде [6].

Покрываются из Fe-МС значительно расширяют область применения объемных МС, поскольку не ограничены по размеру [7, 8]. На сегодняшний день покрытия Fe-МС получают различными методами, такими как плазменное напыление [9], газопламенное напыление [10], дуговое напыление [11], магне-

**Таблица 1.** Состав порошковой шихты для приготовления АМ

Компонент	В <sub>4</sub> С	W	Mo	Fe	Cr	С
С, мас. %	2.97	32.82	11.4	15	19.95	3.06
С, ат. %	15	12	8	18	26	21

**Таблица 2.** Механические свойства спеченного электродного материала

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость, ГПа	Прочность на излом, МПа
9.03	11.31	340

тронное напыление [12], лазерная наплавка [13] и электроискровое легирование (ЭИЛ) [14].

Целью настоящей работы было исследование влияния длительности разрядных импульсов на структуру и свойства покрытий из Fe-МС, осажденных с использованием кристаллического электрода FeCrWMoCB при ЭИЛ стали 35.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В условиях Лаборатории порошковой металлургии Института материаловедения ДВО РАН обособленного подразделения ХФИЦ ДВО РАН был получен анодный материал (АМ) состава FeCrWMoCB из порошков железа, хрома, вольфрама, молибдена и карбида бора чистотой не менее 99.5%. В табл. 1 показан исходный состав шихты.

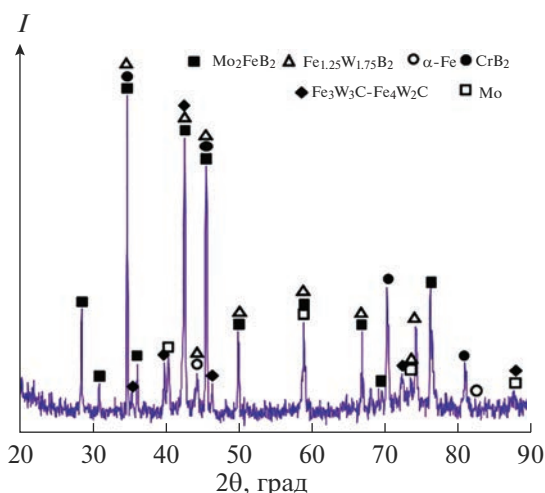
Порошки с добавлением изопропилового спирта смешивали в течение 30 мин в шаровой планетарной мельнице Retsch PM 400 при частоте вращения 250 мин<sup>-1</sup>. Затем смеси пропитывали раствором каучука в бензине и формовали в ви-

де прямоугольных параллелепипедов размерами 5 × 5 × 30 мм на прессе TestPress-250 М под нагрузкой 30 кН. После чего спекали в вакуумной печи Carbolite STF 1200°C в течение 8 ч при давлении 10 Па. Механические свойства спеченного АМ представлены в табл. 2. На рис. 1 показана рентгеновская дифрактограмма спеченного FeCrWMoCB-электрода. На ней видны острые брэгговские рефлексы кристаллических сложных боридов и карбидов: Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>, Fe<sub>1.25</sub>W<sub>1.75</sub>B<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C–Fe<sub>4</sub>W<sub>2</sub>C; диборида хрома; кубического железа и молибдена. Рефлексы карбида бора не наблюдаются на дифрактограмме, что указывает на интенсивное химическое взаимодействие компонентов порошковой шихты в процессе спекания.

Совместное присутствие боридов, карбидов и чистых металлов может указывать на металлокерамическую структуру спеченного материала. Основным требованием, предъявляемым к АМ при ЭИЛ, является прочность (не менее 100 МПа), которую обеспечивает металлическая связка [15]. В данном случае состав шихты был подобран с избытком железа, что обеспечило достаточную прочность на излом 340 МПа (табл. 2).

Покрывают на поверхности образцов (катодов) из стали 35 с площадью 1 см<sup>2</sup> наносили в атмосфере воздуха методом ЭИЛ с использованием разработанной в ИМ ХФИЦ ДВО РАН электроискровой установки ИМЭИЛ, генерирующей прямоугольные импульсы тока амплитудой 110 А при рабочем напряжении 30 В. АМ закрепляли в ручной электромагнитный вибратор, обеспечивавший механические колебания частотой 100 Гц и амплитудой до ~0.5 мм. При частоте разрядных импульсов 10 кГц (табл. 3) длительность импульсов (τ) изменяли от 20 до 80 мкс. Продолжительность ЭИЛ для поверхности каждого образца составляла 6 мин/см<sup>2</sup>, изменение масс электродов фиксировалось через 1 мин на весах VibraNT с точностью 0.1 мг.

Для исследования фазового состава АМ и покрытий использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-7 (CuK<sub>α</sub>-излучение). Для исследования микроструктуры – сканирующий электронный

**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма спеченного анодного материала.

**Таблица 3.** Режимы обработки, обозначение и характеристики покрытий

Покрытие	MC20	MC50	MC80
Длительность импульса, мкс	20	50	80
Скважность, мкс	80	50	20
Толщина, мкм	19.1 ± 6.6	25.5 ± 5.0	39.0 ± 9.5
Шероховатость ( $R_a$ ), мкм	7.0 ± 1.2	8.32 ± 0.7	9.37 ± 0.95

микроскоп (СЭМ) в режиме фазового контраста Vega 3 LMN (Tescan, Чехия), оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Для исследования твердости использовали микротвердомер ПМТ-3М при нагрузке 0.5 Н по Виккерсу, шероховатости – профилометр TR 200.

Для поляризационных испытаний использовали 3.5%-ный раствор NaCl в трехэлектродной ячейке, гальваностат Р-2Х (Electro Chemical Instruments, Россия) со скоростью сканирования 4 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали стандартный хлорсеребряный электрод, а в качестве контрэлектрода – спаренный платиновый электрод ЭТП-02. Для стабилизации тока разомкнутой цепи перед съемкой образцы выдерживались 30 мин; плотность коррозионного тока вычисляли методом экстраполяции Тафеля. Импедансные исследования выполняли на приборе Z2000 (Элинс, Россия) в диапазоне частот от 100 000 до 1 Гц. Циклические испытания на жаростойкость проводили в печи при температуре 700°C на воздухе. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение ~6 ч, затем удаляли и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. Во время испытания все образцы помещали в корундовый тигель для учета массы отслоившихся оксидов. Изменение массы всех образцов определяли с использованием лабораторных весов с чувствительностью 0.1 мг. Общее время тестирования составляло 100 ч.

Износостойкость и коэффициент трения образцов исследовали с использованием процедуры ASTM G99-17 при сухом трении скольжения при нагрузке 50 Н на скорости 0.47 мс<sup>-1</sup> и времени тестирования 10 мин. В качестве контртела использовали диски из быстрорежущей стали М45 с твердостью 60 HRC. Износ измеряли гравиметрическим способом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе ЭИЛ стали 35 АМ FeCrWMoCB непрерывно эродировал с ростом времени обработки, причем суммарная эрозия за 6 мин обработки повышалась с ростом длительности разрядных импульсов ( $\tau$ ) (рис. 2а). Привес подложек за 6 мин обработки также возрастал с ростом  $\tau$ . Характерно, что зависимость привеса катода от  $\tau$  была бо-

лее ярко выражена, чем эрозия АМ (рис. 2б). Это хорошо согласуется с данными [16] по ЭИЛ. Возрастание величин эрозии анода и привеса катода объясняется увеличением микрованны расплава на поверхности электродов с ростом  $\tau$  [17]. При возрастании удельного времени обработки привес катода замедлялся, что характерно для ЭИЛ [18]. Соответственно, коэффициент массопереноса монотонно снижался с ростом длительности разрядов и времени обработки (рис. 2в).

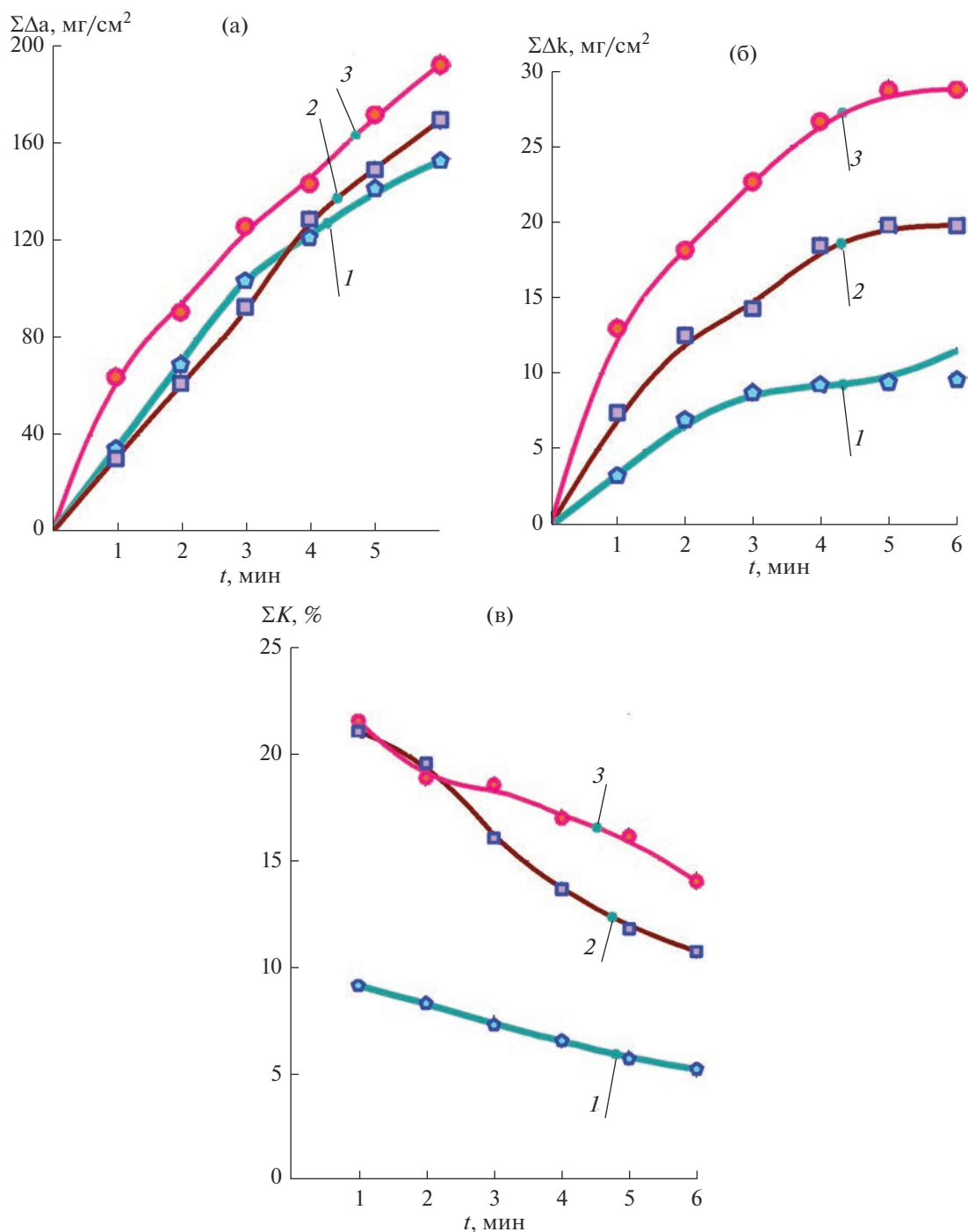
Значения коэффициента массопереноса составили от 5 до 22%. Высокая эрозия анода и низкий коэффициент массопереноса при  $\tau = 20$  мкс указывают на значительное влияние механической эрозии электрода. Эти показатели можно улучшить, повысив долю металлического связующего в АМ.

На рис. 3 показаны рентгеновские дифрактограммы FeCrWMoCB-покрытий. На дифрактограммах присутствует характерное гало в диапазоне углов  $2\theta = 40^\circ - 50^\circ$  без острых брэгговских рефлексов, что указывает на аморфную структуру полученного покрытия. Кроме того, отсутствие рефлексов железа на дифрактограммах указывает на отсутствие серьезных несплошностей, а также на то, что толщина всех покрытий была больше глубины проникновения рентгеновского излучения.

Таким образом, в процессе электроискрового осаждения происходило плавление кристаллического материала анода, жидкофазный перенос этого материала в микрованну расплава на катоде, смешение с материалом подложки, а высокие скорости охлаждения материала (~10<sup>5</sup> К/с) [19] и его высокая стеклообразующая способность не позволили сформироваться кристаллической структуре.

Средняя толщина покрытий увеличивалась от 19.1 до 39 мкм при повышении длительности разрядов от 20 до 80 мкс. На рис. 4 представлены изображения покрытий в обратно рассеянных электронах и распределение элементов согласно ЭДС-анализу.

На изображениях (рис. 4а, 4б) видно, что в покрытиях присутствуют поры, но отсутствуют продольные трещины, что указывает на хорошую адгезию аморфного слоя к стали 35. Структура покрытий представлена линиями разного контраста, что является следами конвективного перемешивания электродного материала со сталью 35 при ЭИЛ.



**Рис. 2.** Кинетика эрозии анода (а), привеса катода (б) и коэффициента массопереноса (в) при электроискровом нанесении покрытий: 1 – МС20, 2 – МС50, 3 – МС80.

Шероховатость поверхности покрытий ( $R_a$ ) ожидается возрастала от  $7.0 \pm 1.2$  до  $9.37 \pm 0.95$  мкм при увеличении длительности разрядных импульсов (табл. 3).

Химический состав электроискровых МС покрытий по глубине достаточно однороден, о чем свидетельствуют данные по распределению эле-

ментов в сечении (рис. 4в, 4г). Так, средняя концентрация железа в покрытиях МС20 и МС80 находилась на уровне 30 ат. %, что выше по сравнению с АМ в 1.66 раза. Это объясняется смешиванием элементов АМ и железа из подложки в процессе осаждения [20]. Соответственно, концентрации остальных элементов были ниже, чем в электро-



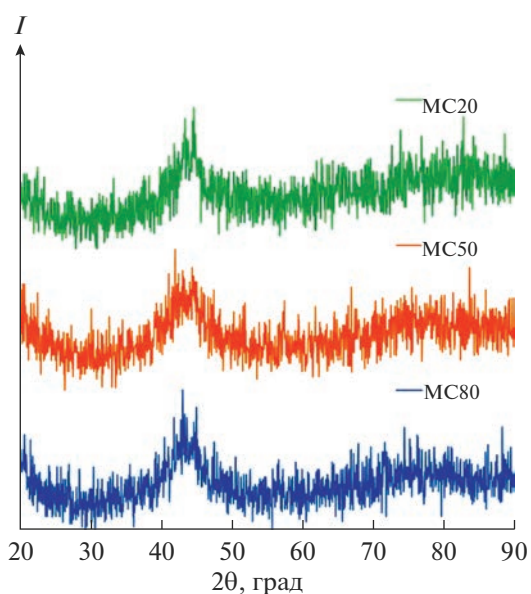


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы покрытий.

де. На рис. 4в, 4г наблюдается плавное изменение концентраций элементов покрытия при переходе к подложке, что свидетельствует о металлической связи покрытия с подложкой.

В литературе указывают на “превосходную” коррозионную стойкость Fe-МС-покрытий на стальной подложке [21, 22]. Поэтому были проведены импедансные и потенциодинамические поляризационные испытания приготовленных МС-покрытий. На рис. 5а показаны спектры электрического импеданса образцов в 3.5%-ном растворе NaCl в координатах Найквиста. Оси Re и Im представляют собой действительную и мнимую составляющие электрического импеданса. Полученные диаграммы Найквиста для всех покрытий характеризуются схожими полукруглыми емкостными контурами в высокочастотной области.

Как правило, чем больше радиус емкостной дуги, тем выше коррозионная стойкость материала [23]. Радиус емкостного контура всех покрытий был близким, однако наблюдалась тенденция к его

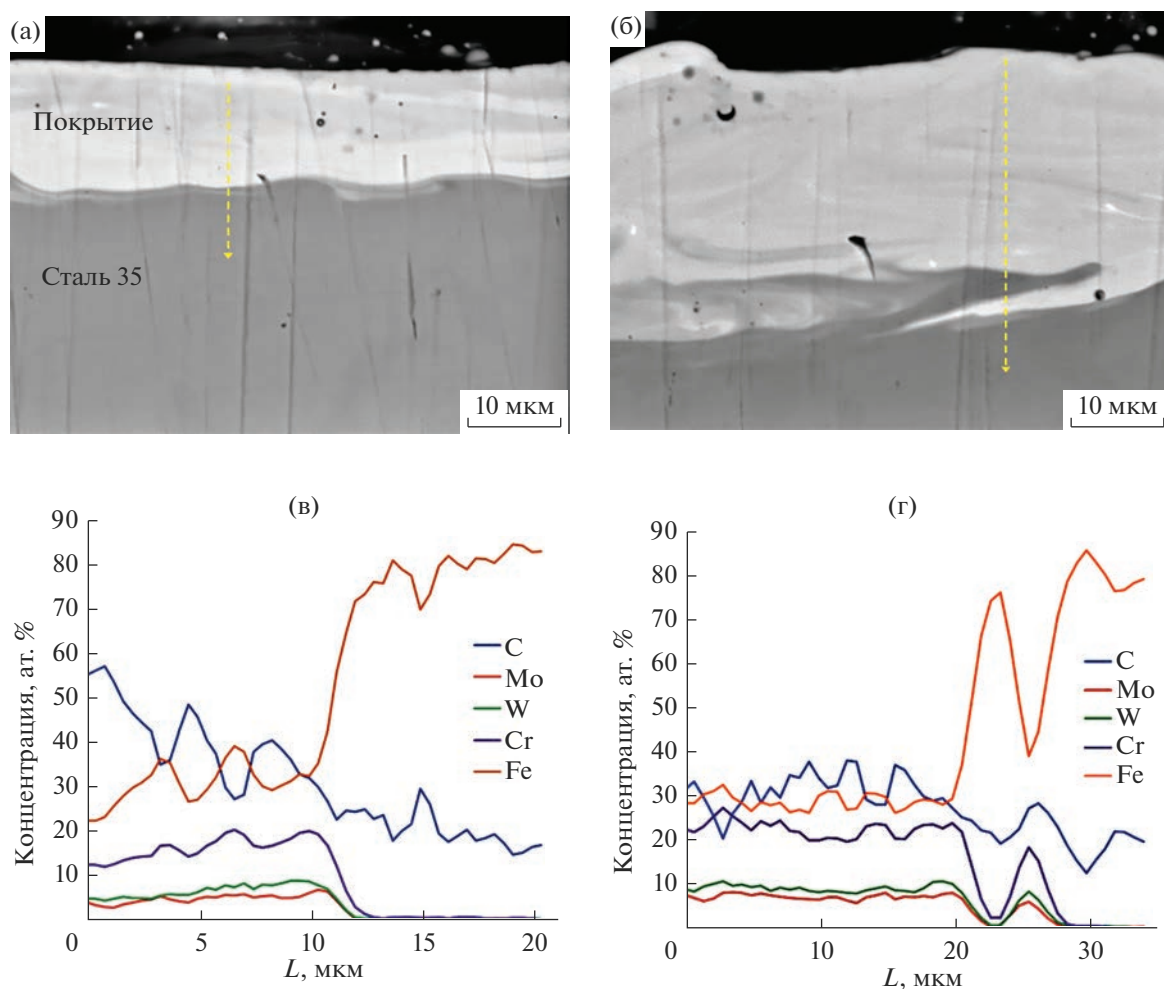


Рис. 4. СЭМ-изображения (а, б) и распределение элементов, согласно ЭДС-анализу (в, г), для покрытий МС20 (а, в) и МС80 (б, г) (пунктирная линия указывает направление сканирования).

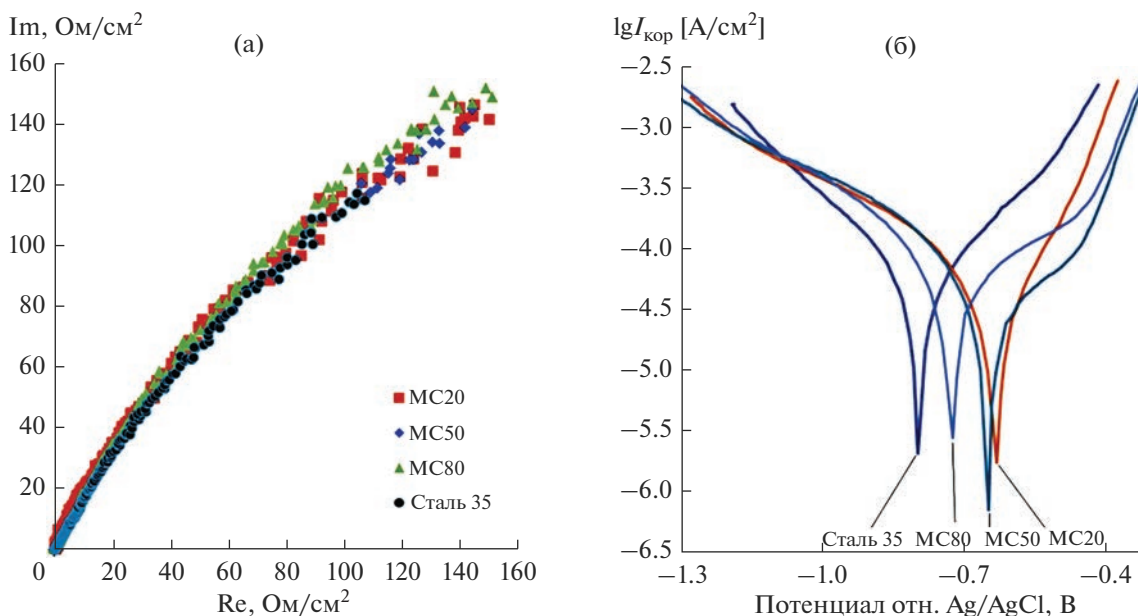


Рис. 5. Импедансные спектры в координатах Найквиста (а) и потенциодинамические поляризационные кривые (б) покрытий и стали 35.

увеличению при снижении  $\tau$ . Радиус емкостного контура стали 35 был меньше, чем у покрытий, что свидетельствует об улучшении ее коррозионной стойкости после нанесения МС-покрытий.

В табл. 4 и на рис. 5б приведены результаты поляризационных испытаний образцов в 3.5%-ном растворе NaCl. Видно, что потенциодинамические кривые покрытий из МС имеют меньший потенциал коррозии  $E_{кор}$  в сравнении со сталью 35. При этом потенциал коррозии монотонно возрастал с уменьшением длительности разрядных импульсов от 80 до 20 мкс. Это согласуется с данными по импедансным испытаниям образцов (рис. 5а) и объясняется ростом скорости охлаждения материала при снижении  $\tau$ , что приводит к снижению доли аморфной фазы в покрытиях.

Для исследуемых образцов была рассчитана плотность тока коррозии  $I_{кор}$ , которая отражает их коррозионные свойства (табл. 1). Плотность тока коррозии немонотонно изменялась от  $36.9 \times 10^{-5}$  до  $43.2 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> с ростом длительности разрядов. Так, наименьший ток коррозии наблюдался у образца МС50, а наибольший – у образца МС20. Эти результаты свидетельствуют о том, что образцы с покрытиями имели более низкую плотность

тока коррозии по сравнению со сталью 35, что связано с аморфной природой осажденных покрытий. Однако, вопреки ожиданиям, антикоррозионные свойства МС-покрытий можно оценить как слабые.

Кинетика изменения массы образцов с МС-покрытиями и стали 35 без покрытий при температуре 700°C показана на рис. 6а. Как видно, скорость привеса образцов с МС-покрытиями намного ниже, чем у стали 35 без покрытия. За 100 ч испытаний суммарный привес образцов с МС-покрытиями был от 27 до 176 раз меньше, чем у образцов без покрытий. Высокую жаростойкость МС-покрытий на стали 35 следует рассматривать, учитывая, что в самом начале испытания аморфная фаза кристаллизовалась в сложные многоатомные борокарбиды, формирующие плотные барьерные оксидные пленки [24]. Финальный привес образцов с покрытиями за 100 ч испытаний монотонно снижался от 12 до 1.85 г/м<sup>2</sup> с ростом  $\tau$  от 20 до 80 мкс. Это можно объяснить ростом толщины и интегральной сплошности покрытий.

При испытании на жаростойкость привес обусловлен фиксацией атмосферного кислорода на поверхности образцов в виде оксида железа(III)

Таблица 4. Потенциал ( $E_{кор}$ ) и плотность тока ( $I_{кор}$ ) коррозии образцов, полученных из поляризационных кривых

Образец	Сталь 35	МС20	МС50	МС80
$E_{кор}$ , В	-0.894	-0.625	-0.643	-0.718
$I_{кор}$ , мкА/см <sup>2</sup>	57.2	43.2	36.9	41.8



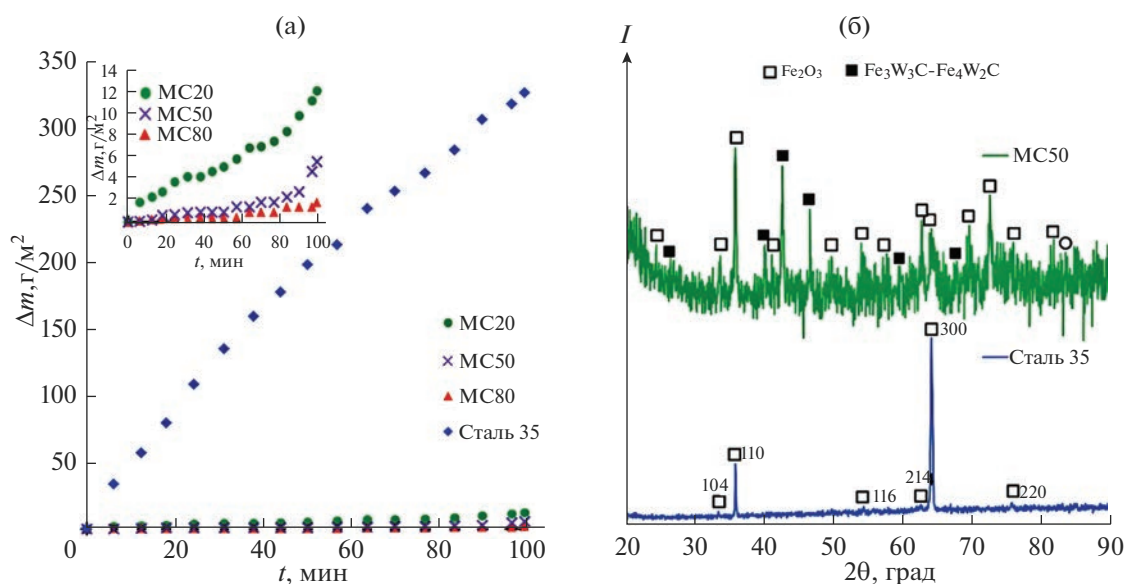
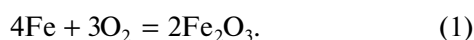


Рис. 6. Жаростойкость покрытий при температуре  $900^\circ\text{C}$  по сравнению со сталью 35 (а) и рентгенограмма покрытия после испытания на жаростойкость (б).

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 6б). При этом оксид  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на стали 35 без покрытия был текстурирован в кристаллографической плоскости (300), тогда как в случае покрытия MC50 рост  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  был более равномерным. Кроме того, на рентгеновской дифрактограмме покрытия наблюдался сложный карбид  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}-\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ , который являлся продуктом кристаллизации MC. Его присутствие на дифрактограмме покрытия после испытания на жаростойкость подтверждает высокую жаростойкость MC-покрытий.

На рис. 7 показаны изображения поперечного сечения покрытий MC20 и MC80 после 100 ч испытаний на жаростойкость. Видно, что поверхность MC не содержит оксидного слоя. Оксиды выходят на поверхность лишь в локальных местах, вызывая кратерообразные повреждения подложки в наиболее тонких местах покрытия. Окисляясь, металл подложки увеличивается в объеме, что приводит к выходу окалина на поверхность покрытия. Окисление можно выразить реакцией:



Локальность развития окислительного процесса обусловлена не столько малой толщиной осажденного слоя, сколько повышенной концентрацией железа, до такой степени, что снижается концентрация аморфной фазы. На рис. 7а видно, что не все тонкие участки покрытия вызвали окисление, что говорит о превосходной стойкости материала покрытия к окислению при температуре  $700^\circ\text{C}$ . Вместе с тем, только в наиболее тонких местах мог возникнуть локальный дефицит аморфной фазы.

Средняя твердость MC-покрытий находилась в диапазоне от 11.3 до 11.9 ГПа с максимумом у образца MC20 (рис. 8а). Это может объясняться наибольшей скоростью охлаждения материала после окончания разряда, что приводило к наибольшей концентрации аморфной фазы в покрытии. Твердость стали 35 составила  $2.0 \pm 0.3$  ГПа, т.е. осажденные электроискровые MC-покрытия позволяют повысить твердость ее поверхности до 5.8 раза. Повышенная твердость MC-покрытий объясняется более плотной упаковкой атомов в аморфном металле по сравнению с кристаллическим. Средние значения коэффициента трения покрытий при нагрузке 50 Н находились в диапазоне от 0.71 до 0.77 (рис. 6б). Наименьший коэффициент трения

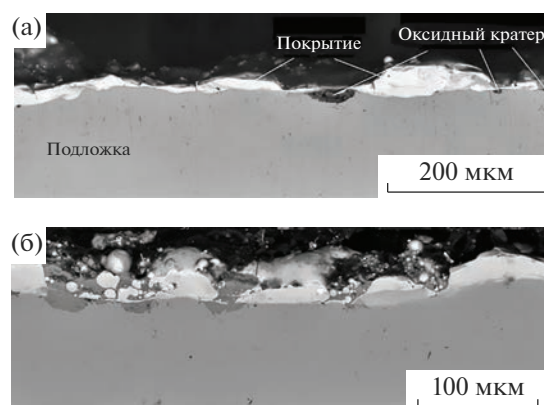


Рис. 7. СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий MC20 (а) и MC80 (б) после 100 ч испытаний на жаростойкость при  $700^\circ\text{C}$ .

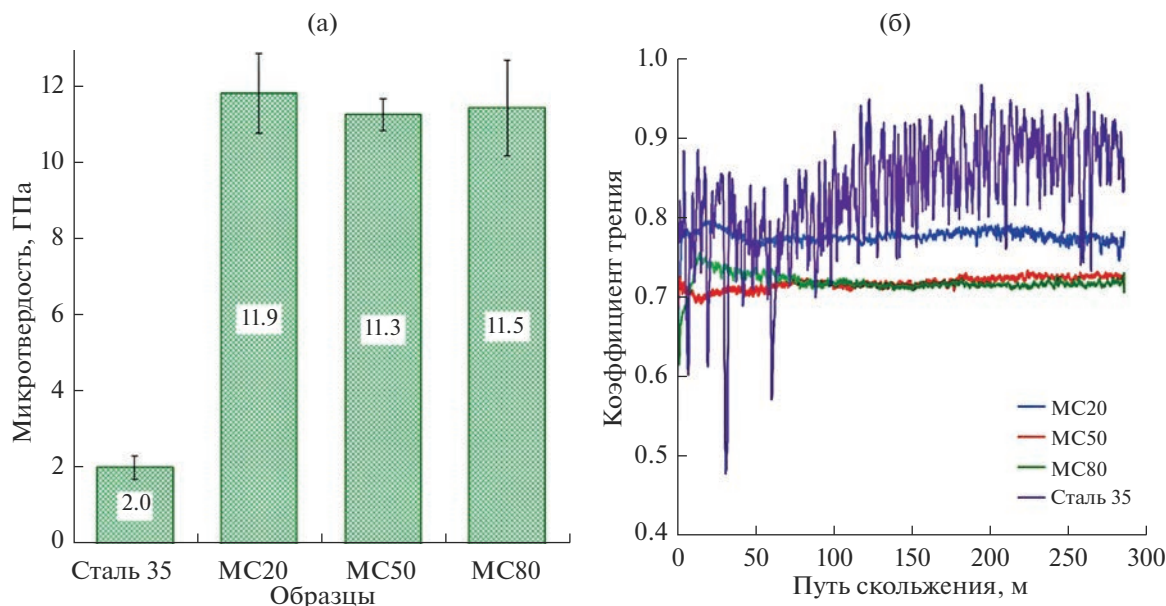


Рис. 8. Твердость (а) и коэффициент трения (б) МС-покрытий по сравнению со сталью 35.

наблюдался у образцов MC50 и MC80. Применение данных покрытий позволяет снизить коэффициент трения стали 35 (0.85) на 15%. Более того, уровень шума на кривых коэффициента трения покрытий, отражающий колебания силы трения, был значительно ниже, чем у стали 35 без покрытия.

Интенсивность изнашивания МС-покрытий была от 1.8 до 3.7 раз ниже по сравнению со сталью без покрытия (рис. 9). С ростом длительности импульсов износ электроискровых МС-покрытий

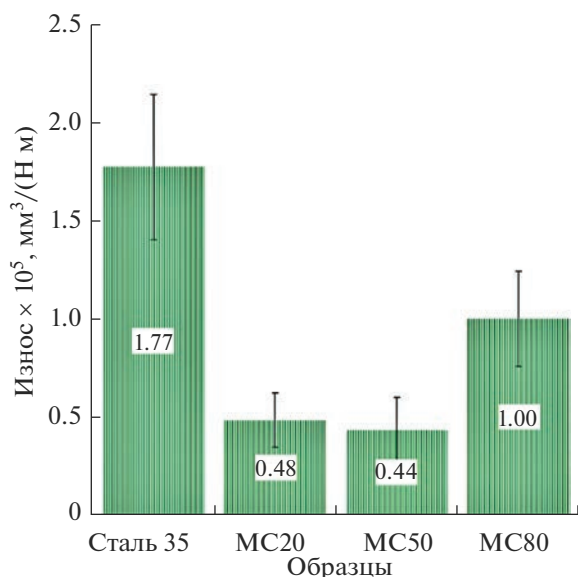


Рис. 9. Интенсивность изнашивания покрытий по сравнению со сталью 35 при нагрузке 50 Н.

изменялся немонотонно в диапазоне от  $0.44 \times 10^{-5}$  до  $1.0 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м). Наименьший износ был у образца MC50, наибольший — у MC80. Вероятно, это связано с высокой шероховатостью покрытия MC80 (табл. 3). На выступы шероховатости приходится высокая удельная нагрузка трения, в результате чего они ускоренно истираются, приводя к повышенным средним величинам износа.

В местах образования покрытия с большой высотой слоя наблюдалась повышенная концентрация дефектных включений, усиливающих интенсивность удаления фрагментов аморфного слоя вместе с материалом контртела. Длительность импульсов в районе 50 мкс является оптимальной, поскольку показывает наименьший износ и один из наиболее низких коэффициентов трения. Это объясняется тем, что в соответствующем образце соблюдался наилучший баланс толщины и шероховатости покрытия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЭИЛ были нанесены аморфные FeCrWMoCV-покрытия на сталь 35. Установлено, что с ростом длительности разрядных импульсов от 20 до 80 мкс привес катода монотонно возрастал, однако эрозия анода увеличивалась слабо, что привело к повышению коэффициента массопереноса с 5 до 22%. Средняя толщина покрытий увеличивалась от 19.1 до 39 мкм при повышении длительности разрядов от 20 до 80 мкс. По данным растровой электронной микроскопии, покрытие имело характерную структуру в виде линий разного контраста, которые являются следствием

ми конвективного перемешивания электродного материала со сталью 35 при ЭИЛ.

На основе данных импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации показано, что нанесение аморфных FeCrWMoCV-покрытий на сталь 35 приводит к умеренному улучшению коррозионной стойкости ее поверхности. Испытание при температуре 700°C показало, что с ростом длительности импульсов жаростойкость покрытий монотонно увеличивалась. За 100 ч испытаний суммарный привес образцов с аморфными покрытиями был ниже от 27 до 176 раз по сравнению со сталью 35 без покрытия. Твердость покрытий находилась в узком диапазоне — от 11.3 до 11.9 ГПа.

Показано, что осаждение FeCrWMoCV-покрытий позволяет снизить и стабилизировать коэффициент трения поверхности стали 35. Зависимость износа покрытий от длительности импульсов имела вид параболы с минимумом при 50 мкс. Применение данного режима осаждения покрытия из MC позволяет снизить износ стали 35 до 3.7 раза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greer A.L. Metallic Glasses on the Threshold // Mater. Today. 2009. V. 12 № 1–2. P. 14–22. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70037-9](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70037-9)
2. Garcia-Herrera J.E., Henao J., Espinosa-Arbelaiz D.G., Gonzalez-Carmona J.M., Felix-Martinez C., Santos-Fernandez R., Alvarado-Orozco J.M. Laser Cladding Deposition of a Fe-Based Metallic Glass on 304 Stainless Steel Substrates // J. Therm. Spray Technol. 2022. V. 31 № 4. P. 968–979. <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01325-z>
3. Kruzic J.J. Bulk Metallic Glasses as Structural Materials: A Review // Adv. Eng. Mater. 2016. V. 18. № 8. P. 1308–1331.
4. Parsons R., Ono K., Li Z., Kishimoto H., Shoji T., Kato A., Suzuki K. Prediction of Density in Amorphous and Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys: A Data Mining Approach // J. Alloys Compd. 2021. V. 859. P. 157845.
5. Nabitak M., Jez B., Bloch K., Pietrusiewicz P., Gondro J. The Effect of the Cobalt-Content on the Magnetic Properties of Iron-Based Amorphous Alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 477. P. 214–219. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.073>
6. Guo H., Wu N.C., Zhang Y.L., Zhang S.D., Sun W.H., Wang J.Q. Influence of Coating Thickness on the Impact Damage Mode in Fe-Based Amorphous Coatings // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 390. P. 125650. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125650>
7. Namazi H., Akrami A., Haghghi R., Delaviz A., Kulish V.V. Analysis of the Influence of Element's Entropy on the Bulk Metallic Glass (BMG) Entropy, Complexity, and Strength // Metall. Mater. Trans. 2017. V. 48. № 2. P. 780–788.
8. Louzguine-Luzgin D.V., Greer A.L., Lu A.K.A., Trifonov A.S., Ivanov Y.P., Lubchenko A.V. Shear-Induced Chemical Segregation in a Fe-Based Bulk Metallic Glass at Room Temperature // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92907-4>
9. Kumar A., Nayak S.K., Laha T. Comparative Study on Wear and Corrosion Behavior of Plasma Sprayed Fe<sub>73</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>11</sub>B<sub>11</sub>C<sub>3</sub> and Fe<sub>63</sub>Cr<sub>9</sub>P<sub>5</sub>B<sub>16</sub>C<sub>7</sub> Metallic Glass Composite Coatings // J. Therm. Spray Technol. 2022. P. 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01280-1>
10. Lin T., Sheu H., Lee C., Lee H. The Study of Mechanical Properties and Corrosion Behavior of the Fe-Based Amorphous Alloy Coatings Using High Velocity Oxygen Fuel Spraying // J. Alloys Compd. 2021. V. 867. P. 159132. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159132>
11. Liang D., Zhou Y., Liu X., Zhou Q., Huang B., Zhang E., Chen Q., Shen J. Wettability and Corrosion Performance of Arc-Sprayed Fe-Based Amorphous Coatings // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 433. P. 128129. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128129>
12. Jiang L., Chen Z.Q., Lu H.B., Ke H.B., Yuan Y., Dong Y.M., Meng X.K. Corrosion Protection of NiNb Metallic Glass Coatings for 316SS by Magnetron Sputtering // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 79. P. 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.004>
13. Chen Q.J., Guo S.B., Yang X.J., Zhou X.L., Hua X.Z., Zhu X.H., Duan Z. Study on Corrosion Resistance of Fe-Based Amorphous Coating by Laser Cladding in Hydrochloric Acid // Phys. Procedia. 2013. V. 50. P. 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.11.048>
14. Burkov A.A., Chigrin P.G. Effect of Tungsten, Molybdenum, Nickel and Cobalt on the Corrosion and Wear Performance of Fe-based Metallic Glass Coatings // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 351. P. 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.078>
15. Бурков А.А., Зайцев А.В. Синтез электродных материалов на основе железа методом порошковой металлургии // Бюллетень научных сообщений. 2016. № 21. С. 36–40.
16. Бурков А.А., Кулик М.А., Крутикова В.О. Электроискровое осаждение высокоэнтропийных CrFeCoNiCu покрытий на сталь 35 в смеси гранул из чистых металлов // Сварочное производство. 2019. № 10. С. 21–27.
17. Пячин С.А., Бурков А.А., Каминский О.И., Зайкова Е.Р. Плавление титанового сплава под действием электрических разрядов различной длительности // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 12 (732). С. 83–89.
18. Nikolenko S.V., Syui N.A. Investigation of Coatings Produced by the Electrospark Machining Method of Steel 45 with Electrodes Based on Carbides of Tungsten and Titanium // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V. 53. № 5. P. 889–894. <https://doi.org/10.1134/S207020511705015X>
19. Hasanabadi M.F., Ghaini F.M., Ebrahimnia M., Shahverdi H.R. Production of Amorphous and Nanocrystal-

- line Iron Based Coatings by Electro-Spark Deposition Process // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 270. P. 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.016>
20. *Korkmaz K.* Investigation and Characterization of Electrospark Deposited Chromium Carbide-Based Coating on the Steel // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 272. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.04.033>
21. *Kumar A., Nayak S.K., Laha T.* Comparative Study on Wear and Corrosion Behavior of Plasma Sprayed  $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Si}_{11}\text{B}_{11}\text{C}_3$  and  $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_9\text{P}_5\text{B}_{16}\text{C}_7$  Metallic Glass Composite Coatings // J. Therm. Spray Technol. 2022. P. 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01280-1>
22. *Ma H., Li D., Li J.* Effect of Spraying Power on Microstructure, Corrosion and Wear Resistance of Fe-Based Amorphous Coatings // J. Therm. Spray Technol. 2022. V. 31. № 5. P. 1683–1694. <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01403-2>
23. *Li Y.C., Zhang W.W., Wang Y., Zhang X.Y., Sun L.L.* Effect of Spray Powder Particle Size on the Bionic Hydrophobic Structures and Corrosion Performance of Fe-Based Amorphous Metallic Coatings // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 37. P. 128377. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128377>
24. *Бурков А.А.* Влияние энергии разрядных импульсов при электроискровом осаждении аморфных покрытий // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 5. С. 526–536.

УДК 669.017.15;620.193.4

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ GdTBDyHoSc И GdTBDyHoY С ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

© 2023 г. Б. Р. Гельчинский<sup>1</sup>, Е. В. Игнатьева<sup>1</sup>, С. А. Петрова<sup>1</sup>, О. А. Королев<sup>1</sup>, А. В. Вараксин<sup>1</sup>, И. С. Сипатов<sup>1</sup>, Н. И. Ильиных<sup>1, \*</sup>, А. А. Ремпель<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: ninail@bk.ru

\*\*e-mail: rempel.imet@mail.ru

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Впервые исследована возможность использования  $Al_2O_3$ - и  $Al : Zn (1 : 1)$ -покрытий, нанесенных методом сверхзвукового плазменного напыления, в качестве защитных для высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС) редкоземельных элементов (РЗМ) GdTBDyHoSc и GdTBDyHoY от коррозии в камере соляного тумана. Показано, что покрытие  $Al_2O_3$  в условиях соляного тумана разрушается по механизму локальной активации поверхности, появляется питтинговая коррозия и при этом сохраняется значительная доля покрытия на основном материале. Образцы с покрытием  $Al : Zn (1 : 1)$  в условиях соляного тумана показывают меньшую стойкость вследствие электрохимической коррозии. Взаимодействие  $Al_2O_3$  с NaCl делает данное покрытие ограниченно годным для защиты сплавов РЗМ ВЭС в условиях соляного тумана. Ограничения касаются времени испытания образцов и толщины нанесенного покрытия.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, редкоземельные металлы, камера соляного тумана, защитные покрытия, сверхзвуковое плазменное напыление

DOI: 10.31857/S0002337X23070059, EDN: VFCNXX

### ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) обладают характеристиками, присущими как металлическим сплавам, так и металлокерамикам: высокой твердостью, жаропрочностью и жаростойкостью, значительной износ- и коррозионной стойкостью [1–3].

Как правило, ВЭС состоят из пяти или более компонентов, содержание каждого из которых составляет 5–35 ат. %. В большинстве случаев это сплавы с кубической решеткой, хотя были получены ВЭС с аморфной структурой в виде пленки или образцов небольшого размера [4].

В работе [5] впервые было высказано предположение о возможности образования ВЭС с ГПУ-структурой, состоящих из редкоземельных элементов (РЗМ). Это обусловлено тем, что РЗМ имеют близкие атомные размеры и кристаллическую структуру и могут образовывать гомогенные твердые растворы. На основе этого предположения японскими учеными [6] впервые были разработаны и изготовлены однофазные эквивалентные сплавы YGdTBDyLu и GdTBDyTmLu с ГПУ-структурой.

В настоящей работе в качестве базовых элементов ВЭС были взяты четыре тяжелых магнитных лантаноида – Gd, Tb, Dy и Ho, основные физические характеристики которых (кристаллическая структура, радиус атома, параметры решетки, электроотрицательность) настолько близки друг к другу, что критерии Юм-Розери заведомо выполняются, поэтому во многих работах такие сплавы рассматриваются как термически стабильные [2, 7–9]. В качестве пятого компонента были выбраны иттрий с близкими к базовым металлам структурными характеристиками и скандий с существенно меньшими значениями параметров решетки. Добавление Sc приводило к возрастанию искажений кристаллической решетки вследствие значительного различия в размере атомов.

При наличии уникальных физических свойств рассматриваемые сплавы обладают высокой химической активностью и требуют либо особой рабочей среды, либо дополнительной защиты поверхности от химической, а в особом случае, и электрохимической коррозии. Оба сплава обладают высокой реакционной способностью к компонентам воздуха, на поверхности образцов ак-

**Таблица 1.** Состав образцов и защитных покрытий

Образец	Состав, ат. %						Материал покрытия
	Gd	Tb	Dy	Ho	Sc	Y	
1	19.80	19.52	19.96	20.30	20.42	–	Al–Zn
2	19.80	19.52	19.96	20.30	20.42	–	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	19.75	19.58	20.03	20.34	–	20.30	Al–Zn
4	19.75	19.58	20.03	20.34	–	20.30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

тивно формируются включения оксидных фаз сложного состава [10].

Целью настоящей работы является исследование коррозионной стойкости ВЭС РЗМ GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY с защитными покрытиями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ВЭС РЗМ с добавками иттрия и скандия (GdTbDyHoY и GdTbDyHoSc) синтезировали из металлов чистотой  $\geq 99.9\%$  путем расплавления в дуговой печи Centorr Vacuum и Industries 5SA в атмосфере Ar (99.99%). Для равномерного распределения исходных компонентов образцы многократно переплавляли (6 плавок) [10]. Химический анализ полученных сплавов был выполнен с использованием атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой Optima 100DV и Spectroflame Modula S. Точность определения состава – до 0.5 мас. % для базисных элементов и 5 ppm для примесных. Согласно результатам химического анализа, все синтезированные образцы соответствовали номинальным составам, а содержание кислорода, определенное на анализаторе фирмы ELTRA ONH-2000, в полученных материалах не превышало 0.3 мас. %. В табл. 1 указаны номера образцов, их номинальный состав и состав покрытия.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 ADVANCE. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных Международного центра дифракционных данных PDF4 ICDD (Release 2021) [11]. Количественная оценка выполнена методом Ритвельда [12]. По данным рентгенофазового анализа, основой (~95 мас. %) полученных образцов является ГПУ-фаза: Gd<sub>0.2</sub>Tb<sub>0.2</sub>Dy<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub> (PDF4+, Card04-022-6351 [11]) и Gd<sub>0.2</sub>Tb<sub>0.2</sub>Dy<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub> соответственно. Помимо этого, в образцах присутствует твердый раствор на основе GdO (PDF4+, Card04-002-3664 [11]).

Изучение поверхности образцов после испытаний на коррозию и анализ состояния сплавов в сечении (на шлифах) с фиксацией глубины поражения основного сплава проводились на стереомикроскопе Meiji techno EMZ-13TR (Япония) при увеличениях 10–40 крат и инвертированном

оптическом микроскопе Olympus GX-51 (Япония) в режимах светлого и темного полей при увеличениях 50–500 крат. Для получения панорамных снимков образцов и обработки изображений микроструктуры использовался Анализатор SIAMS 700.

Для оценки коррозионной стойкости было подготовлено по два образца в форме прямоугольных параллелепипедов размерами 10 × 3 × 3 мм для каждого из составов – GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY. Для сравнения эффективности и особенностей взаимодействия защитного покрытия с основным материалом были выбраны два типа покрытий: металлическое (алюмоцинк Al : Zn = 1 : 1) и оксидное (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (табл. 2). Покрытия наносились методом сверхзвукового плазменного напыления на установке МАК-100 [13–15] при следующих параметрах: состав плазмообразующего газа – 90% воздух + 10% пропан, рабочий ток 180 А, напряжение 300 В, давление газа 0.6 МПа, расстояние до образца 200 мм, скорость плазменного потока 1200 м/с.

Испытания на коррозионную стойкость проводились в камере соляного тумана Q-FOG, SSP60 (США). Образцы были закреплены на пластинах из органического стекла. При этом задавались следующие условия: соляной туман нейтральный, температура 35 ± 2°C, расположение образцов под углом 20° к вертикали. Раствор для распыления готовили с использованием дистиллированной воды и хлористого натрия “х. ч.”. Водородный показатель исходного раствора pH 6.6, собранного раствора pH 7.2. Концентрация собранного раствора хлорида натрия – 4.7%. Объем собранного раствора: минимальный – 26 мл за 24 ч (1.1 мл/ч), максимальный – 30 мл за 24 ч (1.3 мл/ч). Время испытания в камере соляного тумана составило 48 ч. После извлечения из камеры образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность образца 1 (табл. 1) после напыления (рис. 1а) содержала наплывы, т. е. исходное покрытие имело разную толщину. После испытаний (рис. 1б) поверхность сохранила свою неоднородность без изменения формы всего образца. На большей части поверхности наблюдался рыхлый белый слой, появившийся в ходе коррозион-



**Таблица 2.** Фазовый состав и параметры элементарной ячейки сосуществующих фаз порошков Al–Zn и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

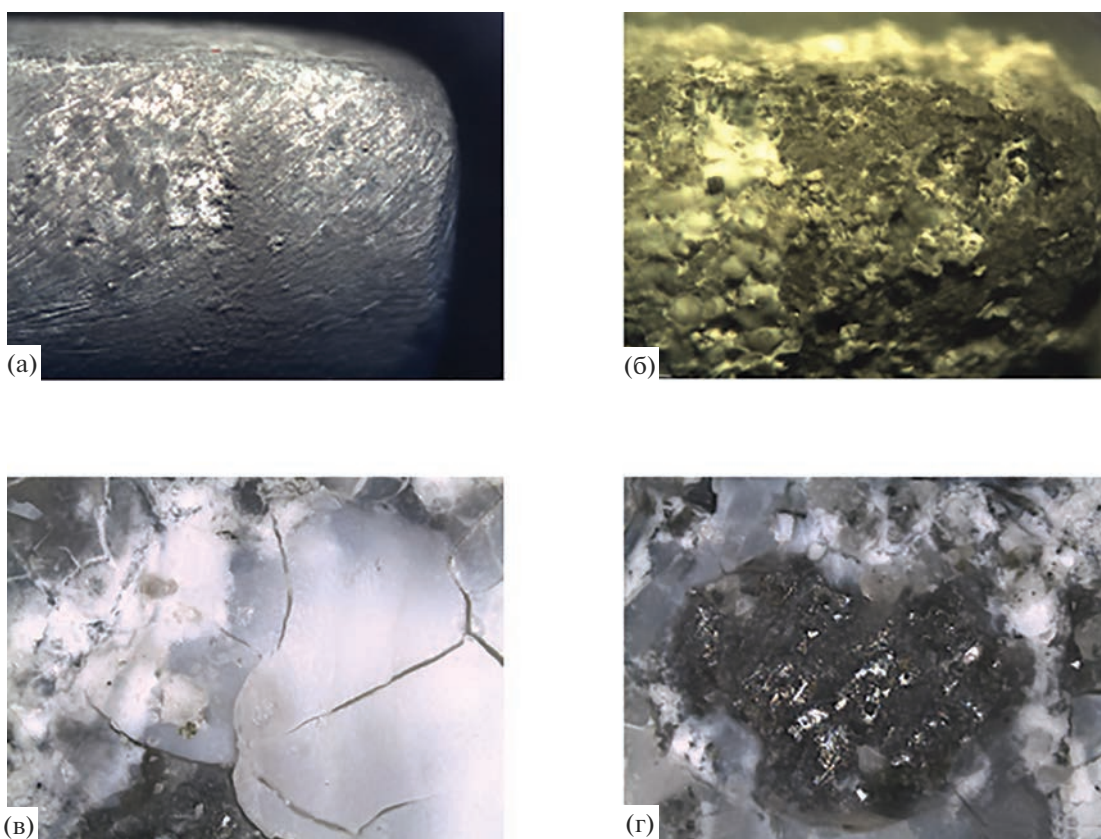
Фаза	Пр.гр.	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>C</i> , мас. %	Card (PDF4)
Al–Zn						
Al	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	4.050		66.410	74.6	04-012-7848
Zn	<i>P63/mmc</i>	2.667	4.934	30.396	25.4	04-007-2123
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>R<math>\bar{3}c</math></i>	4.759	12.991	254.77	88.3	04-004-2852
(H <sub>3</sub> O)Al <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	<i>P63/mmc</i>	5.594	22.581	611.96	11.7	04-010-5101

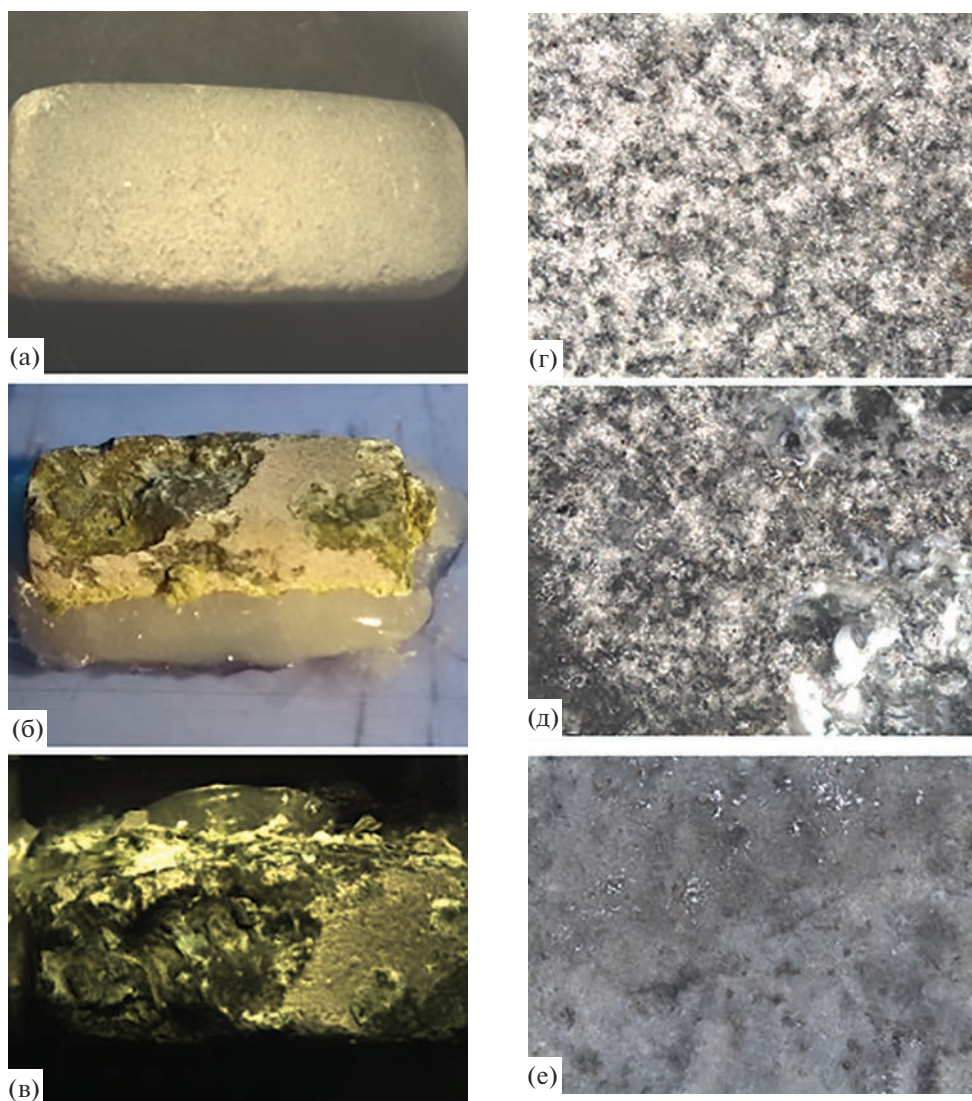
ных испытаний (рис. 1в). На некоторых участках покрытие разрушилось полностью и обнажился исходный сплав (рис. 1г). В целом можно отметить, что коррозии подверглась вся поверхность образца без исключения.

Образец 2 после напыления имел ровное, визуально однородное покрытие (табл. 1, рис. 2а), но после коррозионных испытаний получил очаговое поражение (рис. 2г), при этом на образце сохранились обширные участки неповрежденного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия (рис. 2б, 2в). После коррозии покрытие стало более рыхлым (рис. 2д) и неоднородным (рис. 2е). Глубина очагового поражения была настолько велика, что изменились геомет-

рические размеры и форма образца (рис. 2б, 2в). На разрушенной поверхности наблюдались продукты коррозии желто-зеленого и белого цвета.

Образец 3 (табл. 1) до испытаний имел однородный слой покрытия без явных наплывов (рис. 3а). В результате воздействия агрессивной среды произошли изменения на всей поверхности (рис. 3б) и, так же как у образца 1, на поверхности образовался налет белого цвета из продуктов коррозии и видны участки незащищенного сплава (рис. 3в). Однако в отличие от образца 1, у образца 3 слой белых хлопьев формировался островками, покрытие имело склонность к растрескиванию, а на поверхности наблюдались кристаллы NaCl (рис. 3г).

**Рис. 1.** Образец 1 до (а, в) и после коррозионных испытаний (б, г):  $\times 20$  (а, б),  $\times 200$  (в, г).



**Рис. 2.** Образец 2: общий вид до (а) и после коррозионных испытаний (б, в);  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытие до (г) и после коррозионных испытаний (д, е):  $\times 100$ .

Поверхность сравнительно однородного исходного покрытия образца 4 (табл. 1) после испытаний приобрела различные оттенки, что позволяет предположить избирательное воздействие агрессивной среды на материал покрытия. Это объясняется химическим взаимодействием коррозионной среды с диффузионным слоем или самим сплавом GdTbDyHoY через микропоры в покрытии (рис. 4). При меньшем объеме разрушений по сравнению с образцом 2, природа их коррозионных процессов схожа, о чем говорят форма рельефа и цвет образовавшихся продуктов коррозии.

Анализ шлифов подтвердил, что характер коррозионного разрушения основного сплава, главным образом, определялся не его химическим составом, а типом напыленного покрытия. Поэтому для дальнейшего обсуждения были выбра-

ны образцы GdTbDyHoSc с покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и GdTbDyHoY с покрытием Al–Zn (2 и 3, табл. 1).

Коррозионные разрушения сплавов, покрытых  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5а), носили локальный характер (местная коррозия), тогда как алюмоцинковое покрытие разрушилось практически полностью (сплошная коррозия) (рис. 5б). Характер коррозионного поражения свидетельствует о том, что покрытие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  эффективно препятствует контакту агрессивной среды с материалом сплава вне зависимости от толщины (рис. 5в), является коррозионно стойким, тогда как алюмоцинковое покрытие подвергается активному разрушению (рис. 5г). Для обоих образцов (рис. 6), по виду разрушения, коррозия преимущественно является структурно избирательной (по телу зерна), а выделения отдельных фаз продуктов коррозии по границам зерен и



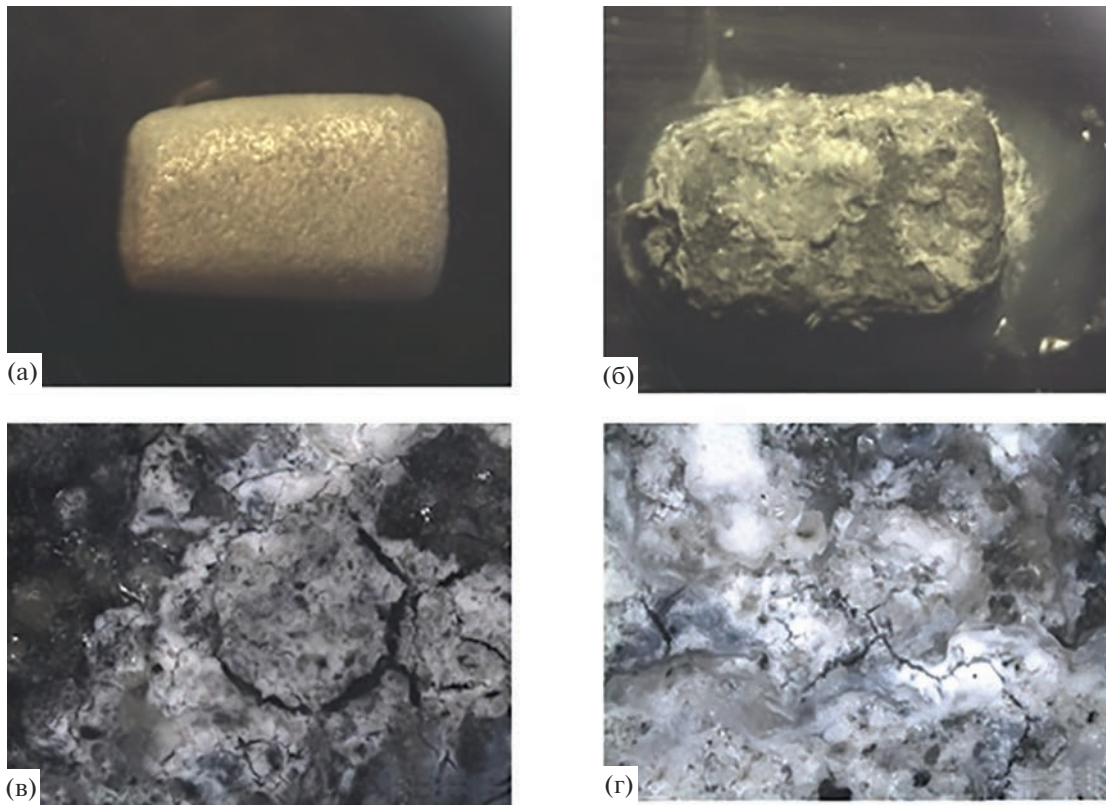


Рис. 3. Образец 3 до (а) и после коррозионных испытаний (б–г):  $\times 10$  (б),  $\times 100$  (в),  $\times 200$  (г).

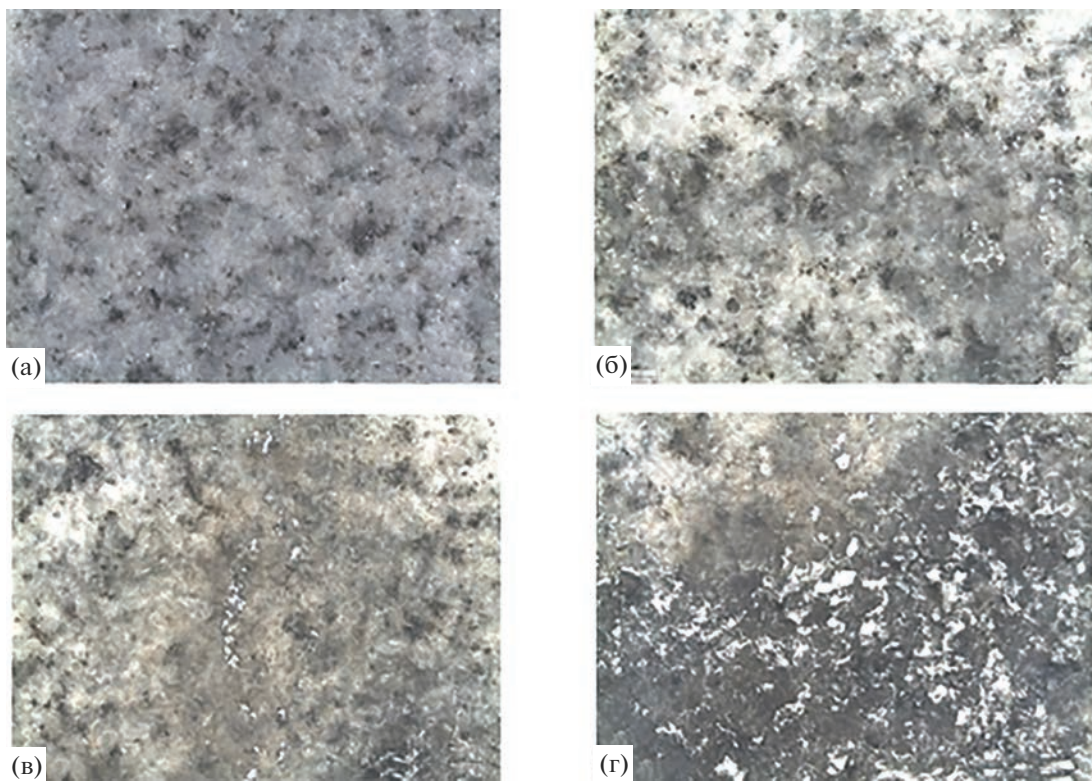


Рис. 4. Поверхность образца 4 до (а) и после (б–г) коррозионных испытаний:  $\times 100$ .



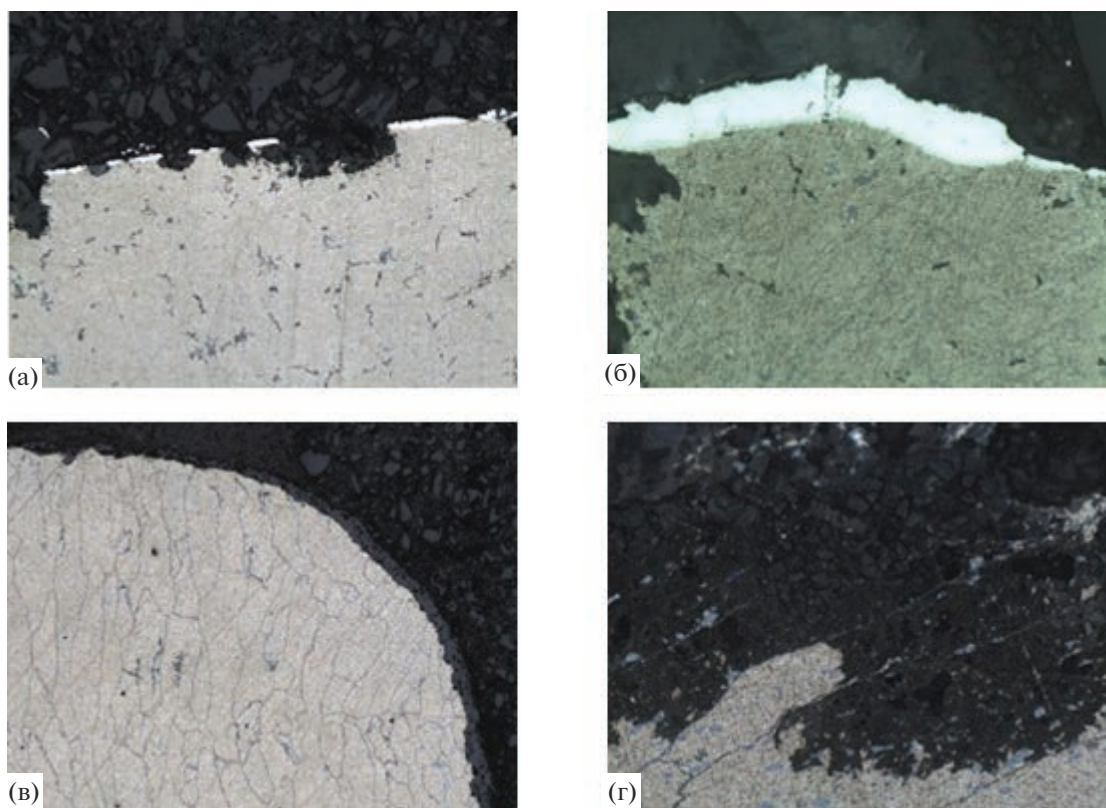


Рис. 5. Микрофотографии шлифов образцов 2 (а, в) и 3 (б, г) после коррозионных испытаний при разных увеличениях.

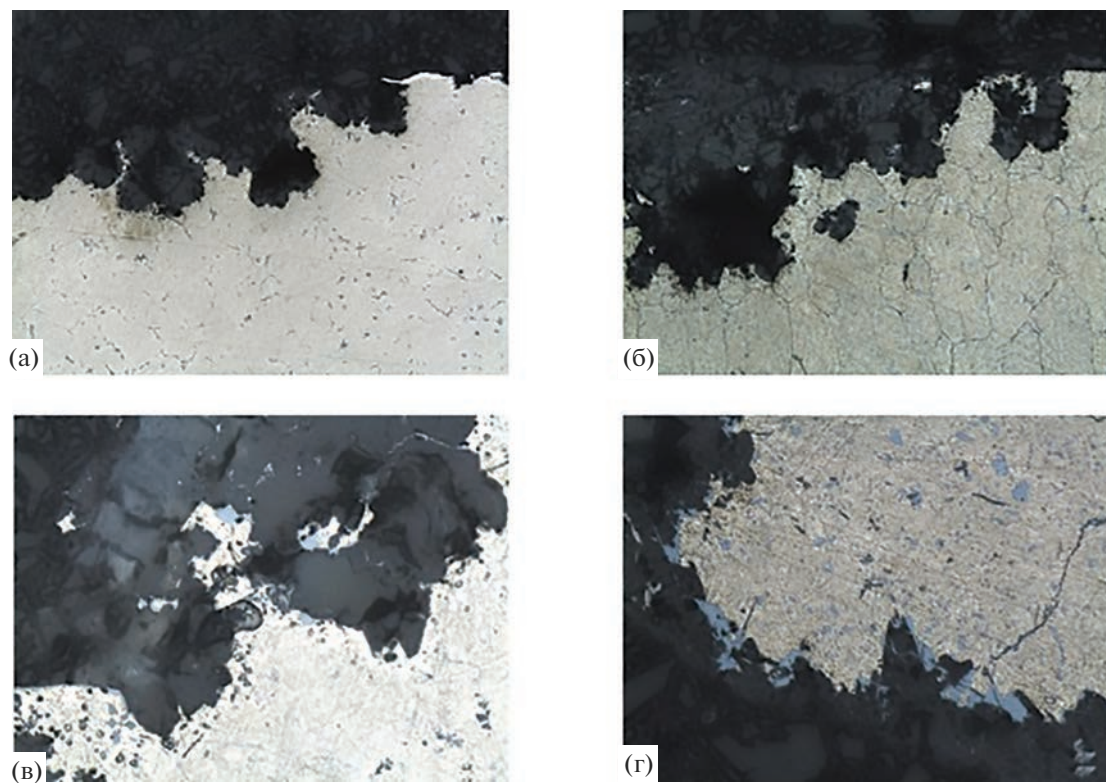


Рис. 6. Микрофотографии образцов 2:  $\times 100$  (а),  $\times 500$  (в) и 3:  $\times 200$  (б),  $\times 1000$  (г).

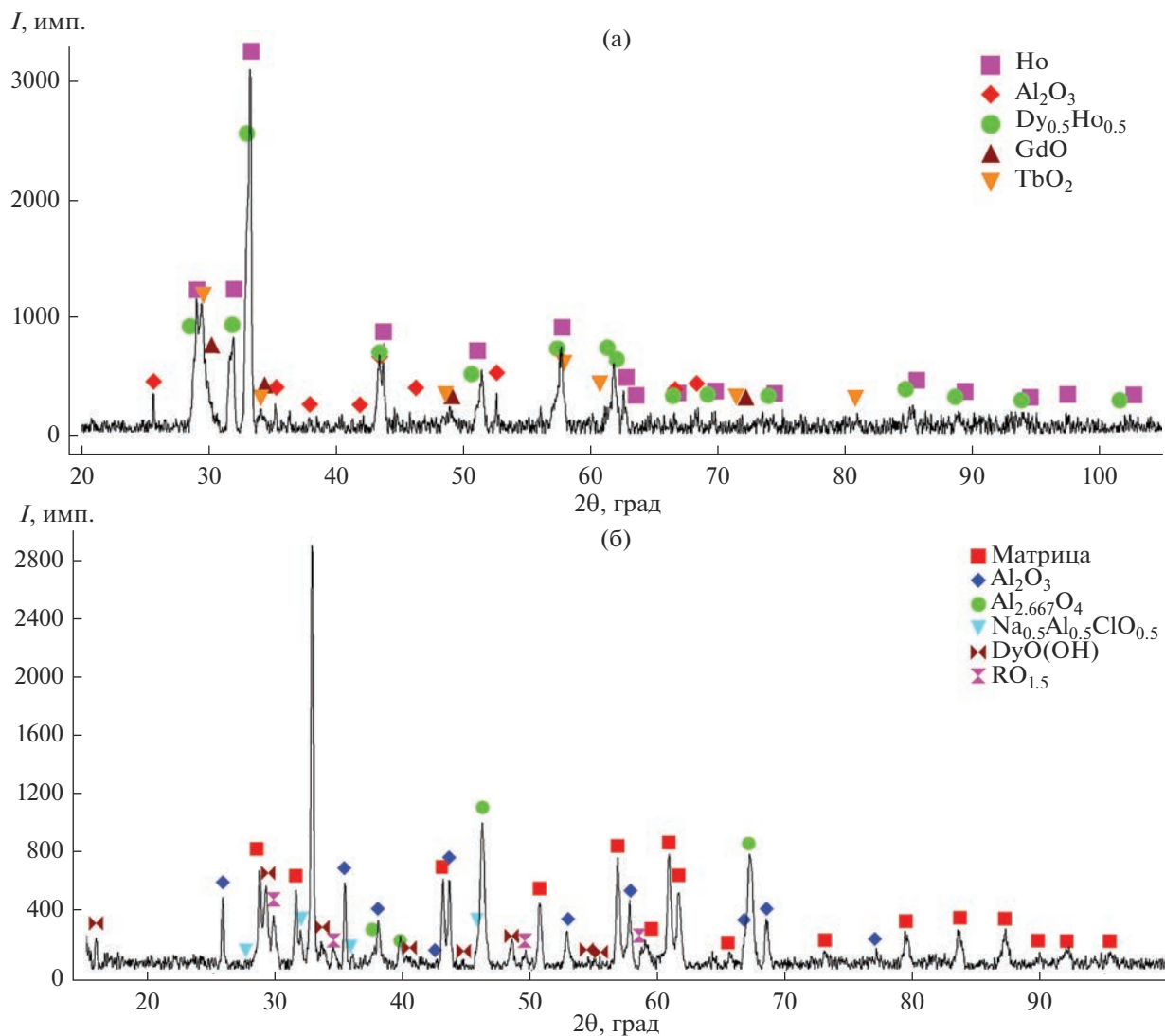


Рис. 7. Дифрактограммы поверхности образца 2 до (а) и после коррозионных испытаний (б).

сами границы зерен основного сплава препятствуют дальнейшему коррозионному разрушению.

При плазменном нанесении покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в приповерхностном слое возможен распад матрицы с образованием бинарных твердых растворов [16] и последующим окислением компонентов (рис. 7а). При проведении коррозионных испытаний в камере соляного тумана наблюдается локальное поражение покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вплоть до матрицы, что связано с взаимодействием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{NaCl}$  и подтверждается образованием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$ ) и соли  $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{ClO}_{0.5}$  (рис. 7б). Подобное поведение согласуется с результатом, полученным в работе [17]. На открывшихся участках наблюдается образование оксидов и гидроксидов РЗМ (рис. 7б).

При нанесении алюмоцинкового покрытия в контактном слое происходит взаимодействие компонентов матрицы с цинком и алюминием, что

подтверждается результатами анализа поверхности до коррозионных испытаний (рис. 8а). Толщина исходного покрытия достигает сотен микрон. Рентгенофазовый анализ образцов после коррозионных испытаний в камере соляного тумана не показал наличия на поверхности следов первоначального покрытия, что подтверждается результатами металлографического анализа (рис. 5б, 5г). При этом необходимо отметить формирование рентгеноаморфного слоя (рис. 8б).

**Коррозия сплавов, покрытых алюмоцинком.** Алюмоцинковое покрытие широко используется в качестве защитного для сталей. Механизм работы покрытия, содержащего алюминий и цинк, следующий: в начале коррозионного процесса, при попадании соляного тумана на поверхность покрытия, происходит химическая коррозия металлов, входящих в покрытие. Алюминий, образуя плотную оксидную пленку, препятствует окис-

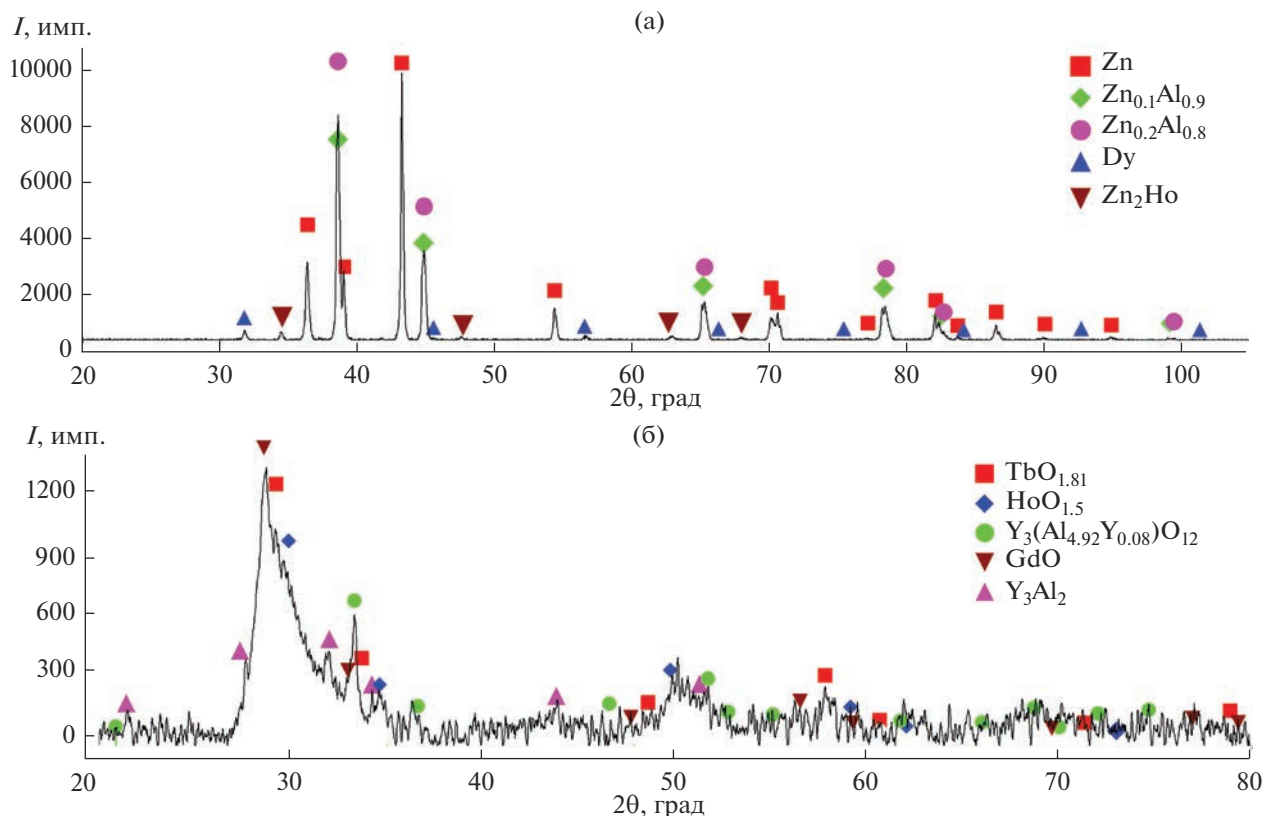


Рис. 8. Дифрактограммы поверхности образца 3 до (а) и после коррозионных испытаний (б).

лению материала подложки и проникновению кислорода в объем покрытого образца. Цинк, в свою очередь, должен брать на себя функцию восстановителя, анода при возникновении электрохимической коррозии, окисляясь и восстанавливая оксиды более электроположительного металла (в стали это железо). При покрытии алюмоцинком образцов, состоящих из РЗМ, наблюдается иная картина: алюминий, взаимодействуя с раствором NaCl, начинает окисляться с образованием продуктов коррозии в виде Al(OH)<sub>3</sub> (возможно, рентгеноаморфная фаза). В местах нарушения защитного покрытия, пор и иных дефектов, полученных при плазменном нанесении, а также в результате химического взаимодействия покрытия со средой высока вероятность образования капилляров, размеры которых позволяют проникнуть раствору NaCl в зону примыкания алюмоцинка и РЗМ-подложки. Как следствие, образуется гальванопара между алюминием (либо цинком), выступающим в роли катода ввиду более положительных электрохимических потенциалов, и РЗМ, потенциалы которых отрицательнее потенциала цинка и алюминия более чем на 1 В [18]. При такой большой разнице стандартных электродных потенциалов коррозионный процесс протекает очень быстро и на поверхности РЗМ под слоем покрытия образуется слой нерастворимых окси-

дов RO<sub>1.5</sub> (рис. 8б), которые тормозят дальнейший анодный процесс.

**Коррозия сплавов, покрытых Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Оксидное покрытие показывает лучшее сопротивление коррозии как само по себе, так и по оценке деградации защищаемого сплава РЗМ. Так как оксид алюминия при условиях, создаваемых в камере соляного тумана, является изолятором, то процесс электрохимической коррозии отсутствует. В местах качественного беспористого нанесения покрытия отсутствует разрушение образца, что говорит о возможности применения этого материала в качестве защитного покрытия. Взаимодействие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с раствором NaCl делает его ограниченно годным для защиты сплава РЗМ в условиях соляного тумана. Ограничения касаются времени испытания образцов и толщины нанесенного покрытия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследована возможность использования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al : Zn (1 : 1) в качестве защитных покрытий ВЭС РЗМ GdTбDyHoSc и GdTбDyHoY от коррозии в камере соляного тумана.

Установлено, что для всех исследованных образцов коррозионное воздействие в условиях соляного тумана приводит к деградации основного



материала, что связано с высокой химической активностью исходных компонентов сплава.

Показано, что образцы с покрытием  $Al_2O_3$  в условиях соляного тумана разрушаются по механизму локальной активации поверхности, появляется питтинговая коррозия и при этом сохраняется значительная доля покрытия на основном материале. Это обусловлено взаимодействием  $Al_2O_3$  с раствором NaCl, что допускает использование данного покрытия для защиты сплава РЗМ в условиях соляного тумана в течение короткого времени.

Образцы с покрытием Al : Zn (1 : 1) в условиях соляного тумана показывают меньшую стойкость, чем образцы с покрытием из  $Al_2O_3$ , вследствие химического взаимодействия между алюминием и раствором хлорида натрия. В результате увеличивается дефектность покрытия, хлорид натрия проникает в поры и работает как электролит в гальваническом элементе РЗМ|NaCl|AlZn. При этом на поверхности обнажившегося РЗМ образуется слой нерастворимых оксидов, которые тормозят дальнейший анодный процесс.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-43-00015 с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельчинский Б.Р., Балякин И.А., Юрьев А.А., Ремпель А.А. Высокоэнтропийные сплавы: исследование свойств и перспективы применения в качестве защитных покрытий // Успехи химии. 2022. Т. 91. С. RCR5023. <https://doi.org/10.1070/RCR5023>
2. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // Физ. мет. металловед. 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841. <https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
3. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Ilinykh N.I., Rempel A.A. Analysis of the Probability of Synthesizing High-Entropy Alloys in the Systems Ti–Zr–Hf–V–Nb, Gd–Ti–Zr–Nb–Al, and Zr–Hf–V–Nb–Ni // Phys. Meso-mech. 2021. V. 24. № 6. P. 701–706. <https://doi.org/10.1134/S1029959921060084>
4. Chen T.K., Shun T.T., Yeh J.-W., Wong M.S. Nanostructured Nitride Films of Multi-Element High-Entropy Alloys by Reactive DC Sputtering // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 188–189. P. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.023>
5. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and Properties of High-Entropy Alloys // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 61. P. 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
6. Takeuchi K., Amiya T., Wada K., Yubuta W., Zhang W. High-Entropy Alloys with a Hexagonal Close-Packed Structure Designed by Equi-Atomic Alloy Strategy and Binary Phase Diagrams // JOM. 2014. V. 66. P. 1984–1992. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1085-x>
7. Chang C.-H., Titus M.S., Yeh J.-W. Oxidation Behavior between 700 and 1300°C of Refractory TiZrNbHfTa High-Entropy Alloys Containing Aluminum. // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. P. 1700948. <https://doi.org/10.1002/adem.201700948>
8. Батаева З.Б., Руктуев А.А., Иванов И.В., Юргин А.Б., Батаев И.А. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2021. Т. 23. № 2. С. 116–146. <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146>
9. Рыльцев Р.Е., Эстемирова С.Х., Ягодин Д.А., Стерхов Е.В., Уноров С.А. Структура, термическая стабильность и транспортные свойства жаропрочного высокоэнтропийного сплава ZrTiHfNb // ФТТ. 2021. Т. 63. № 12. С. 1974–1977. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.12.51652.29s>
10. Уноров С.А., Эстемирова С.Х., Стерхов Е.В., Зайцева П.В., Скрьльник М.Ю., Шуняев К.Ю., Ремпель А.А. Особенности кристаллизации, структуры и термической стабильности высокоэнтропийных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY // Расплавы. 2022. № 5. С. 443–453. <https://doi.org/10.31857/S0235010622050097>
11. Gates-Rector S., Blanton T. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database // Powder Diffr. 2019. V. 34. № 4. P. 352–360. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
12. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. № 2. P. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
13. Ilinykh S.A., Sarsadskih K.I., Chusov S.A., Korolev O.A., Achmetshin S.M., Krashanin V.A. The Study of Powder Coatings Based on Al and Ni, Obtained by Supersonic Plasma Spraying // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1281. P. 012027. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1281/1/012027>
14. Ильиных С.А., Криворогова А.С., Ильиных Н.И., Долматов А.В., Гельчинский Б.Р., Леонтьев Л.И. Упрочнение деталей машин и механизмов, изготовленных из алюминиевых сплавов, методом сверхзвукового плазменного напыления // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Материалы 14-й Международной научно-технической конференции, посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси. Минск, 2020. С. 473–479.
15. Ilinykh S.A., Krashanin V.A., Ilinykh N.I., Leontiev L.I. Modification of the Surface of Structural Materials by Concentrated Energy Flows in order to Improve their Performance Properties // Key Eng. Mater. 2022. V. 910. P. 507–513. <https://www.scientific.net/KEM.910.507>
16. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. The Er–Y, Tb–Ho, Tb–Er, Dy–Ho, Dy–Er and Ho–Er Phase Systems // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. P. 1–13.
17. Оситов К.А., Галкин Б.Д., Уразалиев У.С. Электронографическое исследование структуры пленок системы окись алюминия–вольфрам // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9. № 10. С. 1738–1740.
18. Гемпел К.А. Справочник по редким металлам; пер. с англ. М.: Мир, 1965. 946 с.

УДК 544.47,66.097.3,661.961

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНОЛА НА МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С РАЗЛИЧНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ

© 2023 г. Е. Ю. Миронова<sup>1, \*</sup>, А. А. Пайен-Лыткина<sup>1</sup>, М. М. Ермилова<sup>1</sup>, Н. В. Орехова<sup>1</sup>,  
Н. А. Жилаева<sup>1</sup>, М. Н. Ефимов<sup>1</sup>, А. А. Васильев<sup>1</sup>, И. А. Стенина<sup>2</sup>, А. Б. Ярославцев<sup>1, 2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: palukas@ips.ac.ru

\*\*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

Изучены катализаторы на углеродных носителях на основе ИК-пиролизованного хитозана и детонационных наноалмазов (ДНА), содержащие Cu и Zn или Ni, в процессе паровой конверсии метанола. Все исследованные образцы показали достаточно высокую активность в данном процессе и стабильность в течение 30 ч непрерывной работы. Показано преимущество катализаторов на основе ДНА, причиной чего, видимо, является их более развитая поверхность и природа присутствующих на ней функциональных групп. Показана взаимосвязь между активностью биметаллических катализаторов и природой носителя.

**Ключевые слова:** паровая конверсия метанола, углеродные носители, хитозан, детонационные наноалмазы

**DOI:** 10.31857/S0002337X23070114, **EDN:** QGGRDJ

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы происходит возрождение интереса к водородной энергетике, что диктуется в первую очередь экологическими проблемами [1–3]. В связи с этим огромное внимание уделяется совершенствованию конструкции [4–6], материалов топливных элементов [7–11] и их стабильности [12, 13]. В то же время существенной проблемой является получение водорода, который находится на Земле лишь в окисленном виде. В настоящее время методы производства водорода хорошо известны. Однако стоимость производства высококачественного водорода, необходимого для питания наиболее распространенных низкотемпературных топливных элементов на полимерных мембранах, на настоящий момент очень высока [14].

Кроме того, существенное внимание уделяется и экологическим аспектам производства водорода, в первую очередь выбросам оксидов углерода [15]. В этой связи значительные проблемы возникают при использовании таких сравнительно дешевых технологий, как паровой риформинг метана [16–18] и его парциальное окисление [19, 20].

Напротив, наиболее чистый способ производства водорода с помощью электролиза пока является очень дорогим [21, 22]. Еще одной важной проблемой является транспортировка водорода. Одним из преимуществ водорода считается аномально высокая плотность запасенной энергии на единицу массы. Вместе с тем для перевозки его необходимо компримировать, сжимать или сорбировать. При этом масса водорода обычно составляет не более 8% от массы емкости, в которой он может перевозиться [3]. В связи с этим активно разрабатываются процессы, связанные с переводом водорода в жидкие циклические углеводороды или легкосжижаемый аммиак, из которых затем его можно сравнительно легко извлечь [23–26].

Поэтому крайне привлекательной представляется паровая конверсия спиртов, которые получают из возобновляемого биологического сырья, находятся в жидком состоянии и перерабатываются в водород при умеренных температурах [27]. При этом основное внимание уделяется катализаторам, позволяющим получать водород с высоким выходом и минимальным содержанием монооксида углерода [28, 29]. Наиболее часто для



этого используются катализаторы на основе металлов группы платины, меди или никеля, нанесенных на оксидные носители [30–32]. Альтернативным решением является использование углеродных носителей, которые в некоторых процессах и сами могут являться катализаторами [33]. Преимуществами углеродных носителей являются их химическая стойкость, термическая стабильность, низкая стоимость, доступность.

Свойства углеродных материалов во многом определяются выбором прекурсора. Большое внимание уделяется азотсодержащим прекурсорам, которые позволяют получать азотсодержащие углеродные материалы с повышенной проводимостью [34]. Среди таких материалов можно отметить продукты пиролиза хитозана [35, 36]. Хитин и его производные, приготовляемые из экзоскелетов ракообразных или грибковых клеточных стенок [37], представляют собой линейные полисахариды, состоящие из  $\beta$ -1,4-N-ацетилглюкозамина. Хитин широко распространен в природе и недорог, не растворим в обычных растворителях из-за его кристаллической структуры, ацетида- и водородных связей между гидроксильными и карбонильными группами. Применение хитина ограничивается его низкой растворимостью и биоразлагаемостью [38].

Широко изучается полиэлектролит – хитозан, получаемый деацетилированием хитина в щелочной или кислой среде, т.к. он совмещает целый ряд свойств, таких как хорошая растворимость, биоразлагаемость, нетоксичность, биосовместимость, способность связывать металлы и др., позволяющих применять его в разных технологиях – от очистки воды и воздуха до медицины [39, 40]. Физические, химические и биологические свойства хитозана зависят в основном от степени деацетилирования, средней молекулярной массы и полидисперсности [41].

Исследования хитозана в последние годы были направлены на изучение его термической стабильности и модификации химической структуры [42]. Недавно стали появляться работы, посвященные пиролизу хитозана [43–45]. Существуют работы, в которых ИК-пиролизированный хитозан использовался в качестве носителя катализаторов [46]. Подобными свойствами обладают и детонационные наноалмазы [47, 48]. Несмотря на разнообразие методов синтеза наноалмазов [49, 50], детонационный синтез в настоящее время остается основным способом их производства.

Следует отметить, что частицы наноалмаза имеют сложное строение: углеродная часть представлена ядром со структурой алмаза, окруженным деформированной углеродной оболочкой, толщина которой невелика (1–4 углеродных слоя) и зависит от кинетики охлаждения продуктов детонации, определяемой природой среды конденса-

ции. Эти условия определяют также электронную структуру и химический состав оболочки [51]. Поверхность частиц наноалмазов содержит множество кислородсодержащих групп (карбоксильные, карбонильные, гидроксильные). Именно эти группы ответственны как за собственную каталитическую активность детонационных наноалмазов (ДНА), так и за сорбцию воды, когда они выполняют роль носителя [33]. Известно, что при пиролизе азотсодержащих органических соединений атомы азота частично встраиваются в структуру углерода, что, в частности, изменяет его электропроводность [34]. Можно ожидать, что азотсодержащие группы хитозана будут выполнять примерно ту же функцию, что и кислородсодержащие группы ДНА.

Цель настоящей работы – исследование каталитической активности материалов, содержащих переходные металлы (Cu и Zn или Ni), нанесенные на различные углеродные носители (ИК-пиролизированные хитозан и ДНА), в паровой конверсии метанола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализаторов.** Хитозан ( $M_w = 500$  кДа, степень деацетилирования  $\sim 83\%$ ) растворяли в 2%-ном растворе уксусной кислоты (99.8%). После полного растворения растворы полимера и водные растворы солей  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $>98\%$ ) и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 98.5\%$  ALDRICH) или  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $>98\%$ ) смешивали и диспергировали ультразвуком в течение 30 мин. Полученный раствор сушили при  $80^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Приготовленную пленку измельчали и подвергали ИК-облучению в инертной атмосфере, эквивалентному  $700^\circ\text{C}$ , в течение 2 мин.

Для синтеза катализаторов, нанесенных на ДНА, порошок носителя поочередно пропитывали водными растворами  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $>98\%$ ) и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 98.5\%$  ALDRICH) или  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $>98\%$ ). Приготовленную суспензию диспергировали ультразвуком, затем избыток воды выпаривали при  $100^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу. Далее полученные образцы также подвергали ИК-облучению, эквивалентному температуре  $700^\circ\text{C}$ , в течение 2 мин для разложения нитратов.

Затем образцы восстанавливали смесью  $\text{H}_2$  (5%) + Ar (20 мл/мин) в течение 3 ч при  $450^\circ\text{C}$ . Суммарное содержание металлов составило 10% от массы носителя, а соотношения Cu : Zn, Cu : Ni = 4 : 1. Полученные катализаторы далее обозначены как Cu-Ni/XT, Cu-Zn/XT, Cu-Ni/ДНА и Cu-Zn/ДНА (XT – ИК-пиролизированный хитозан).

**Физико-химические исследования катализаторов.** Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku D/Max-2200 ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение) в режиме

**Таблица 1.** Состав и удельная поверхность полученных образцов катализаторов

Носитель	$S_{уд}$ носителя, м <sup>2</sup> /г	Катализатор	Состав, мас. %		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
			Cu	Ni (Zn)	
ИК-ХТ	132 ± 2	Cu-Ni/ХТ	6.72	1.58	117 ± 2
		Cu-Zn/ХТ	6.49	1.62	103 ± 2
ДНА	286 ± 3	Cu-Ni/ДНА	6.85	1.60	230 ± 3
		Cu-Zn/ДНА	6.68	1.56	228 ± 3

пошагового сканирования с использованием пакета программ Rigaku Application Data Processing.

Измерения площади поверхности и исследования пористой структуры катализаторов осуществляли методом низкотемпературной адсорбции азота на поромере ASAP-2020N фирмы Micromeritics (США).

Анализ на содержание металла в образцах проводили на атомно-абсорбционном спектрометре АAnalyst 400.

Морфологию образцов изучали с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, Tescan Amber, Чехия).

**Проведение каталитических экспериментов.** Паровой риформинг метанола (ПРМ) проводили при атмосферном давлении на установке проточного типа. Для этого катализатор массой 0.3 г смешивали с гранулированным кварцем (фракция 1–3 мм) и засыпали в традиционный трубчатый реактор из нержавеющей стали. Нагрев реактора осуществляли в электропечи в температурном диапазоне 200–350°С. Смесь метанола с водой (мольное соотношение  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ ) подавали в испаритель со скоростью 2 см<sup>3</sup>/ч жидкостным инфузионным насосом 1235N фирмы Atom Medical Corporation (Япония), из которого пары спирта и воды поступали на катализатор в потоке газа-носителя (Ar) со скоростью 20 см<sup>3</sup>/мин.

На выходе из реактора непрореагировавшие воду и спирт конденсировали в стеклянном приемнике, охлаждаемом до температуры таяния льда. Газовый поток направлялся на хроматографический анализ. Для разделения кислородсодержащих продуктов реакции использовали газовый хроматограф “Кристаллюкс 4000М” с детектором по теплопроводности (газ-носитель He, колонка с фазой Porapak T). Оксиды углерода анализировали на колонке с активированным углем СКТ этого же хроматографа. Концентрацию водорода определяли на хроматографе Chrom-4 с детектором по теплопроводности (газ-носитель Ar, цеолитная колонка с фазой СаА Zeosorb). Хроматограммы обрабатывали и рассчитывали с помощью программы Esochrom.

Величины конверсии метанола  $X$  (мол. %) рассчитывали по результатам анализа с использованием уравнения

$$X = (\varphi_0 - \varphi_1) / \varphi_0 \times 100, \quad (1)$$

где  $\varphi_0$  и  $\varphi_1$  — начальная и конечная концентрации метанола. Выходы продуктов рассчитывали как количество соответствующего образующегося продукта реакции в молях на 1 г содержащихся металлов в 1 ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным атомно-абсорбционного анализа (табл. 1), соотношение меди и никеля (цинка) в полученных катализаторах примерно соответствовало исходной загрузке 4 : 1. Полученные образцы ИК-пиролизованного хитозана имеют достаточно низкую удельную поверхность, которая заметно уступает таковой ДНА. Удельная поверхность несколько понижается при нанесении на них металлов (табл. 1).

На рентгенограмме Cu-Ni/ХТ можно отметить аморфное гало с максимумом при 39°, соответствующее ИК-ХТ, а также рефлекс Cu-Ni-сплава. Рентгенограмма образцов Cu-Ni/ДНА также содержит широкие рефлекс ДНА и более узкий пик, соответствующий сплаву с несколько бóльшим размером частиц. Эта рентгенограмма подобна описанной в [52].

Несмотря на то что продукты пиролиза хитозана представляют собой сажу и должны иметь развитую поверхность, они оказались спеченными в агломераты (рис. 1а), что предопределило их пониженную удельную поверхность по сравнению с ДНА. К сожалению, разрешение растровой электронной микроскопии не позволяет отчетливо различить частицы углеродного носителя и металлического катализатора. Тем не менее, большая ширина линий носителя на рентгенограммах позволяет заключить, что размер его частиц несколько меньше размера частиц металла; она, судя по ширине области когерентного рассеяния, составляет 50–70 нм, что коррелирует с ранее полученными данными [52].

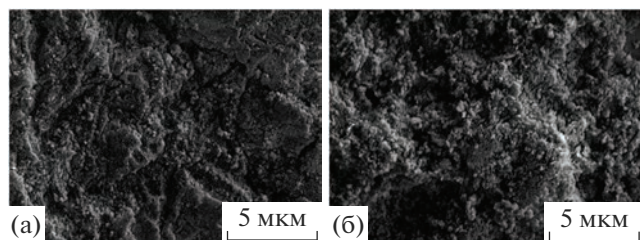


Рис. 1. СЭМ-изображения катализаторов Cu-Zn/XT (а) и Cu-Zn/ДНА (б).

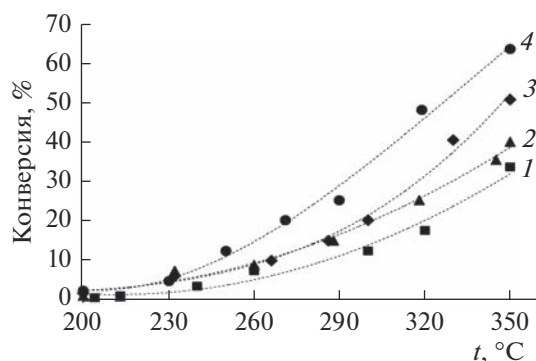


Рис. 2. Конверсия спирта при проведении ПРМ на катализаторах: 1 – Cu-Zn/XT, 2 – Cu-Ni/ДНА, 3 – Cu-Ni/XT, 4 – Cu-Zn/ДНА.

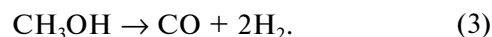
Все исследованные катализаторы активны в процессе ПРМ



При этом величина конверсии метанола при температуре 350°C изменяется от 34% для Cu-Zn/XT до 64% для Cu-Zn/ДНА (рис. 2). Введение цинка в каталитическую систему значительно снижает ее производительность по водороду в случае катализатора с ИК-пиролизированным ХТ, однако

неожиданно приводит к обратному эффекту для ДНА (рис. 2, 3).

Из рис. 3а видно, что максимальные количества водорода при 350°C также получаются на катализаторе Cu-Zn/ДНА. Для этого же катализатора достигается и максимальный выход  $\text{CO}_2$ . На образце Cu-Ni/XT выделяется практически такое же количество  $\text{CO}_2$ , как на катализаторе Cu-Ni/ДНА (рис. 3б), хотя выход водорода для него оказывается выше (рис. 3а). Видимо, это связано с более интенсивным протеканием реакции разложения метанола на Cu-Ni/XT



Действительно, именно для данного катализатора наблюдалось наиболее активное образование СО при температурах выше 280°C. В то же время для остальных образцов во всем исследованном интервале температур количества формирующегося СО оказывались пренебрежимо малыми.

Полученные результаты показывают, что как металл, так и носитель участвуют в каталитическом процессе, при этом их воздействие оказывается взаимосвязанным. Согласно существующим представлениям, роль носителя сводится в первую очередь к сорбции и активации молекул воды, тогда как метанол сорбируется прежде всего на металлических частицах [28]. Взаимодействие сорбированных молекул протекает на границе раздела металла и носителя. При этом очевидно, что процесс сорбции полярных молекул воды должен активнее протекать на полярных фрагментах поверхности носителей. Если для пиролизованного хитозана активными центрами являются полярные фрагменты С–N, то поверхность ДНА, по данным ИК-спектроскопии, содержит значительное число кислородсодержащих центров [53]. Кроме того, по данным [33], ДНА сами по себе обладают некоторой каталитической активностью в процессе паровой конверсии этанола. Примечательно также, что воздействие на процесс носителя и метал-

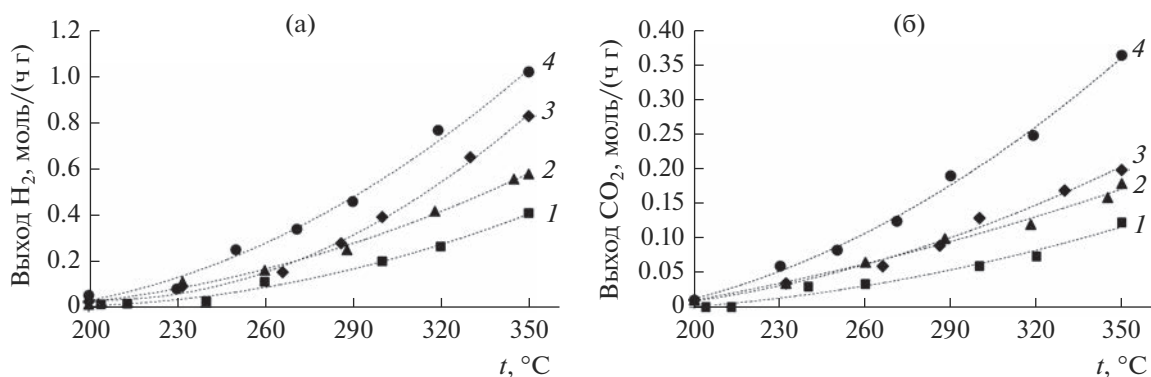


Рис. 3. Зависимости выхода  $\text{H}_2$  (а) и  $\text{CO}_2$  (б) от температуры при проведении ПРМ на катализаторах: 1 – Cu-Zn/XT, 2 – Cu-Ni/ДНА, 3 – Cu-Ni/XT, 4 – Cu-Zn/ДНА.

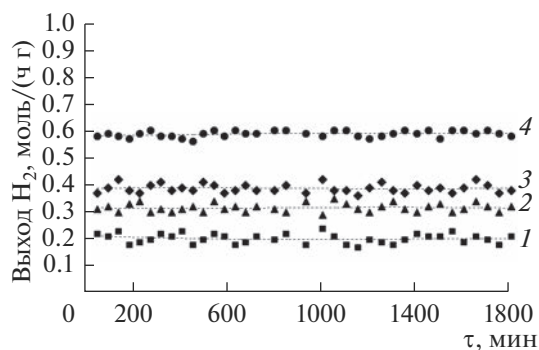


Рис. 4. Стабильность исследованных катализаторов: 1 – Cu-Zn/XT, 2 – Cu-Ni/ДНА, 3 – Cu-Ni/XT, 4 – Cu-Zn/ДНА.

лического катализатора оказывается взаимосвязанным. Так, для пары опробованных носителей в процессе ПРМ лучше проявляют себя разные металлы. Этим, а также большей удельной поверхностью ДНА определяется его более высокая активность в процессе ПРМ. Нельзя исключить также влияние разной природы активных центров на поверхности носителя. Азотсодержащие центры пиролизованного хитозана менее электроотрицательны по отношению к кислородсодержащим центрам ДНА. Поэтому последние определяют большую полярность участков поверхности и более легкую сорбцию воды на ДНА.

Авторы [54] отмечали нестабильность медьсодержащих катализаторов из-за спекания частиц металла. Однако все исследованные нами образцы показали хорошую стабильность в течение 30 ч работы в процессе паровой конверсии метанола при температуре 300°C (рис. 4). Вероятно, увеличение стабильности катализаторов обусловлено добавлением второго металла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и охарактеризованы биметаллические катализаторы Cu–Ni и Cu–Zn, нанесенные на поверхность ИК-пиролизованного хитозана и нанодiamondов детонационного синтеза. Исследована активность полученных катализаторов в процессе паровой конверсии метанола. Все исследованные катализаторы показали хорошую стабильность в течение 30 ч непрерывной работы в паровой конверсии метанола. Показано преимущество катализаторов на основе ДНА, причиной чего является их более развитая поверхность и природа присутствующих на ней функциональных групп. Показана взаимосвязь активности биметаллических катализаторов и природы носителя.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИОНХ РАН.

Исследования проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИОНХ РАН “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы” и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X. The Development Trend of and Suggestions for China's Hydrogen Energy Industry // *Engineering*. 2021. V. 7. P. 719–721. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.04.012>
2. Cuevas F., Zhang J., Latroche M. The Vision of France, Germany, and the European Union on Future Hydrogen Energy Research and Innovation // *Engineering*. 2021. V. 7. P. 715–718. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.04.010>
3. Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. Hydrogen Energy: Development Prospects and Materials // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 6. P. 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
4. Pollet B.G., Kocha S.S., Staffell I. Current Status of Automotive Fuel Cells for Sustainable Transport // *Curr. Opin. Electrochem.* 2019. V. 16. P. 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.021>
5. Hren M., Bozic M., Fakin D., Kleinschek K.S., Gorgieva S. Alkaline Membrane Fuel Cells: Anion Exchange Membranes and Fuels // *Sustain. Energy Fuels*. 2021. V. 5. P. 604–637. <https://doi.org/10.1039/D0SE01373K>
6. Fan L., Tu Z., Chan S.H. Recent Development in Design a State-of-art Proton Exchange Membrane Fuel Cell from Stack to System: Theory, Integration and Prospective // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. P. 7828–7865. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.212>
7. Sazali N., Salleh W.N.W., Jamaludin A.S., Razali M.N.M. New Perspectives on Fuel Cell Technology: A Brief Review // *Membranes*. 2020. V. 10. P. 99. <https://doi.org/10.3390/membranes10050099>
8. Peng X., Kulkarni D., Huang Y., Omasta T.J., Ng B., Zheng Y., Wang L., Lamanna J.M., Hussey D.S., Varcoe J.R., Zhenyuk I.V., Mustain W.E. Using Operando Techniques to Understand and Design High Performance and Stable Alkaline Membrane Fuel Cells // *Nat. Commun.* 2020. P. 3561. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17370-7>
9. Thangarasu S., Oh T.H. Progress in Poly(Phenylene Oxide) Based Cation Exchange Membranes for Fuel Cells and Redox Flow Batteries Applications // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. V. 46. P. 38381–38415. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.081>
10. Kasyanova A.V., Rudenko A.O., Lyagaeva Y.G., Medvedev D.A. Lanthanum-Containing Proton-Conducting Electrolytes with Perovskite Structures // *Membr. Technol.* 2021. V. 3. P. 73–97. <https://doi.org/10.1134/S2517751621020050>
11. Belenov S., Pavlets A., Paperzh K., Mauer D., Menshikov V., Alekseenko A., Pankov I., Tolstunov M., Guterman V.

- The PtM/C (M = Co, Ni, Cu, Ru) Electrocatalysts: Their Synthesis, Structure, Activity in the Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions, and Durability // *Catalysts*. 2023. V. 13. P. 243. <https://doi.org/10.3390/catal13020243>
12. *Gerasimova I., Belenov S., Lyanguzov N., Pankov I., Tolstunov M., Pavlets A.* Role of the Potential Range during Stress Testing of Platinum-Containing Electrocatalysts at Elevated Temperature // *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 1179. <https://doi.org/10.3390/catal12101179>
  13. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106. <https://doi.org/10.1134/S2218117222020031>
  14. *Parra D., Valverde L., Pino F.J., Patel M.K.* A Review on the Role, Cost and Value of Hydrogen Energy Systems for Deep Decarbonisation // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2019. V. 101. P. 279–294. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.010>
  15. *Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынец И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б.* Мембранные технологии для декарбонизации // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. № 5. С. 283–303. <https://doi.org/10.1134/S2218117221050023>
  16. *Chen L., Qi Z., Zhang S., Su J., Somorjai G.A.* Catalytic Hydrogen Production from Methane: A Review on Recent Progress and Prospect // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 858. <https://doi.org/10.3390/catal10080858>
  17. *Soltani S.M., Lahiri A., Bahzad H., Clough P., Gorbounov M., Yan Y.* Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO<sub>2</sub> Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review // *Carbon Capture Sci. Technol.* 2021. V. 1. P. 100003. <https://doi.org/10.1016/j.ccast.2021.100003>
  18. *Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Yaroslavtsev A.B.* Hydrogen Production in Catalytic Membrane Reactors Based on Porous Ceramic Converters // *Processes*. 2022. V. 10. P. 2060. <https://doi.org/10.3390/pr10102060>
  19. *Osman A.I.* Catalytic Hydrogen Production from Methane Partial Oxidation: Mechanism and Kinetic Study // *Chem. Eng. Technol.* 2020. V. 43. № 4. P. 641–648. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900339>
  20. *Li L., Dostagir N.H.M.D., Shrotri A., Fukuoka A., Kobayashi H.* Partial Oxidation of Methane to Syngas via Formate Intermediate Found for a Ruthenium–Rhenium Bimetallic Catalyst // *ACS Catal.* 2021. V. 11. № 7. P. 3782–3789. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05491>
  21. *Kumar S.S., Himabindu V.* Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review // *Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 2. № 3. P. 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
  22. *Kayfeci M., Kecebas A., Bayat M.* Hydrogen Production // *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies* / Eds Calise F. et al. N.Y.: Elsevier, 2019. P. 45–83. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-02289-9>
  23. *Rivard E., Trudeau M., Zaghi K.* Hydrogen Storage for Mobility: A Review // *Materials*. 2019. V. 12. P. 1973. <https://doi.org/10.3390/ma12121973>
  24. *Xu X., Liu E., Zhu N., Liu F., Qian F.* Review of the Current Status of Ammonia-Blended Hydrogen Fuel Engine Development // *Energies*. 2022. V. 15. P. 1023. <https://doi.org/10.3390/en15031023>
  25. *Chen X., Gierlich C.H., Schötz S., Blaumeiser D., Bauer T., Libuda J., Palkovits R.* Hydrogen Production Based on Liquid Organic Hydrogen Carriers through Sulfur Doped Platinum Catalysts Supported on TiO<sub>2</sub> // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 19. P. 6561–6573. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09048>
  26. *Stenina I., Yaroslavtsev A.* Modern Technologies of Hydrogen Production // *Processes*. 2023. V. 11. P. 56. <https://doi.org/10.3390/pr11010056>
  27. *Kumar A., Daw P., Milstein D.* Homogeneous Catalysis for Sustainable Energy: Hydrogen and Methanol Economies Fuels from Biomass, and Related Topics // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 1. P. 385–441. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00412>
  28. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Yaroslavtsev A.B.* Catalysts for the Steam Reforming and Electrochemical Oxidation of Methanol // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. P. 1315–1329. <https://doi.org/10.1134/S0020168518130034>
  29. *Ranjekar A.M., Yadav G.D.* Steam Reforming of Methanol for Hydrogen Production: A Critical Analysis of Catalysis, Processes, and Scope // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. P. 89–113. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05041>
  30. *Chen L., Qi Z., Peng X., Chen J.-L., Pao C.-W., Zhang X., Dun C., Young M., Prendergast D., Urban J.J., Guo J., Somorjai G.A., Su J.* Insights into the Mechanism of Methanol Steam Reforming Tandem Reaction over CeO<sub>2</sub> Supported Single-Site Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 31. P. 12074–12081. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c03895>
  31. *Lytkina-Payen A., Tabachkova N., Yaroslavtsev A.* Methanol Steam Reforming on Bimetallic Catalysts Based on In and Nb Doped Titania or Zirconia: A Support Effect // *Processes*. 2022. V. 10. P. 19. <https://doi.org/10.3390/pr10010019>
  32. *Rostami M., Farajollahi A.H., Amirkhani R., Farshchi M.E.* A Review Study on Methanol Steam Reforming Catalysts: Evaluation of the Catalytic Performance, Characterizations, and Operational Parameters // *AIP Adv.* 2023. V. 13. P. 030701. <https://doi.org/10.1063/5.0137706>
  33. *Миронова Е.Ю., Ермилова М.М., Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Орехова Н.В., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Жилыева Н.А., Муравьев Д.Н., Ярославцев А.Б.* Детонационные наноалмазы как катализаторы парового риформинга этанола // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2013. № 11. С. 2317–2321.
  34. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.* Carbon Coating of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Surf. Innovat.* 2021. V. 9. № 2–3. P. 92–110. <https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00044>
  35. *Муратов Д.Г., Дзидзигури Э.Л., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Кириллова М.Н.* Формирование наночастиц интерметаллидов FeCo в структуре металлоуглеродных нанокомпозитов Fe-Co/C //



- Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 9–10. С. 83–89.
36. *Kaczmarek H., Zawadzki J.* Chitosan Pyrolysis and Adsorption Properties of Chitosan and Its Carbonizate // *Carbohydr. Res.* 2010. V. 345. P. 941–937. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.02.024>
37. *Sivaramakrishna D., Bhuvanachandra B., Mallakuntla M.K., Das S.N., Ramakrishna B., Podile A.R.* Pre-treatment with KOH and KOH-Urea Enhanced Hydrolysis of  $\alpha$ -chitin by an Endo-Chitinase from Enterobacter Cloacae Subsp. Cloacae // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 235. P. 115952. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115952>
38. *Shamshina J.L., Berton Paula, Rogers R.D.* Advances in Functional Chitin Materials: A Review // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 6444–6457. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06372>
39. *Gal M.R., Rahmaninia M., Hubbe M.A.* A Comprehensive Review of Chitosan Applications in Paper Science and Technologies // *Carbohydr. Polym.* 2023. V. 309. P. 120665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120665>
40. *Al-Rooqi M.M., Hassan M.M., Moussa Z., Obaid R.J., Suman N.H., Wagner M.H., Natto S.S.A., Ahmed S.A.* Advancement of Chitin and Chitosan as Promising Biomaterials // *J. Saudi Chem. Soc.* 2022. V. 26. P. 101561.
41. *Yan X., Liu Z., Diao M., Zhang T.* Effect of Molecular Weight of Chitosan on Properties of Chitosan-Zn Nanoparticles // *Food Bioscience.* 2022. V. 50. P. 102206. <https://doi.org/10.1016/j.jfscs.2022.101561>
42. *Fan S., Fan X., Wang S., Li B., Zhou N., Xu H.* Effect of Chitosan Modification on the Properties of Magnetic Porous Biochar and Its Adsorption Performance towards Tetracycline and  $\text{Cu}^{2+}$  // *Sustain. Chem. Pharm.* 2023. V. 33. P. 101057. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101057>
43. *Zhao W., Shanjian L., Yin M., He Z., Bi Di.* Co-pyrolysis of Cellulose with Urea and Chitosan to Produce Nitrogen-Containing Compounds and Nitrogen-Doped Biochar: Product Distribution Characteristics and Reaction Path Analysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2023. V. 169. P. 105795. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105795>
44. *Vasilev A., Efimov M., Bondarenko G., Kozlov V., Dzidziguri E., Karpacheva G.* Thermal Behavior of Chitosan as a Carbon Material Precursor under IR Radiation // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 693. P. 012002. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/693/1/012002>
45. *Биндюг Д.В., Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Карпачева Г.П.* Влияние исходного содержания металлов на формирование наночастиц твердого раствора Fe–Co в ИК-пирилизированной матрице хитозана // *Журн. общ. химии.* 2021. Т. 91. № 1. С. 149–156. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21010169>
46. *Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N., Muratov D.G., Dzidziguri E.L., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Karpacheva G.P.* Fe-Co Alloy Nanoparticles Supported on IR Pyrolyzed Chitosan as Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 730. P. 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.034>
47. *Mironova E.Yu., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Muraviev D.N., Yaroslavisev A.B.* Production of High Purity Hydrogen by Ethanol Steam Reforming in Membrane Reactor // *Catal. Today.* 2014. V. 236. P. 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.014>
48. *Миронова Е.Ю., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Басов Н.Л., Ярославцев А.Б.* Получение водорода паровым риформингом этанола на Pd-, Pt-, Ru-, Ni-содержащих наноалмазах в традиционном и мембранном реакторах // *Мембраны и мембранные технологии.* 2019. Т. 9. № 4. С. 286–294.
49. *Pandey K., Dwivedi M.M., Sanjay S.S.* A Brief Review on Synthesis and Application of Polymer–Nanodiamond Composite // *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 68. P. 2772–2780. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.032>
50. *Huang H., Liu M., Tuo X., Chen J., Mao L., Wen Y., Tian J., Zhou N., Zhang X., Wei Y.* One-Step Fabrication of PEGylated Fluorescent Nanodiamonds through the Thiol-Ene Click Reaction and Their Potential for Biological Imaging // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 439. P. 1143–1151. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.233>
51. *López-Carballeira D., Cammarata A., Polcar T.* Revisiting the Electronic Nature of Nanodiamonds // *Diamond Relat. Mater.* 2021. V. 120. P. 108627. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108627>
52. *Mironova E.Yu., Lytkina A.A., Ermilova M.M., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Orekhova N.V., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N., Yaroslavtsev A.B., Muraviev D.N.* Ethanol and Methanol Steam Reforming on Transition Metal Catalysts Supported on Detonation Synthesis Nanodiamonds for Hydrogen Production // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. № 8. P. 3557–3565. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.082>
53. *Бондаренко Г.Н., Ермилова М.М., Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Миронова Е.Ю., Орехова Н.В., Родионов А.С., Ярославцев А.Б.* Изучение парового риформинга этанола на нанокатализаторах Pt-Ru/ДНА с применением метода ИК-спектроскопии в режиме *in situ* // *Российские нанотехнологии.* 2016. Т. 11. № 1–12. С. 62–69.
54. *Kurtz M., Wilmer H., Genger T., Hinrichsen O., Muhler M.* Deactivation of Supported Copper Catalysts for Methanol Synthesis // *Catal. Lett.* 2003. V. 86. P. 77–80. <https://doi.org/10.1023/A:1022663125977>

УДК 552.08:544.723:628.316

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2023 г. В. В. Ковалевский<sup>1</sup>\*, И. В. Кочнева<sup>1</sup>, В. С. Рожкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии – обособленное подразделение ФИЦ “Карельский научный центр Российской академии наук”, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

\*e-mail: kovalevs@krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 09.02.2023 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 21.04.2023 г.

Изучены шунгитовые породы натриевого и калиевого типов, подвергнутые кислотной, щелочной и термической модификациям. Исследованы процессы выщелачивания химических элементов из шунгитовых пород, а также сорбция красителей (метиленового синего и метанилового желтого) и тяжелых металлов (Ni, Cu, Zn) из модельных растворов. Показано, что сорбционная активность шунгитовых пород может быть увеличена, а степень выщелачивания нежелательных химических элементов уменьшена разными способами для пород различного генезиса, в частности, для шунгитовой породы натриевого типа путем щелочной, а шунгитовой породы калиевого типа путем кислотной и термической обработок.

**Ключевые слова:** шунгитовая порода, модификация, адсорбция, тяжелые металлы

**DOI:** 10.31857/S0002337X23070096, **EDN:** PVPXDF

### ВВЕДЕНИЕ

Шунгитовые породы (ШП) – древние углеродсодержащие породы палеопротерозойского возраста (около 2 млрд лет), содержащие углеродистое вещество – шунгит (от менее 1 до 99%) и разнообразные минералы (кремнистые, алюмосиликатные, карбонатные, сульфидные). Понятие “шунгитовая порода” или обобщенное “шунгит” охватывает широкий класс ШП с различным содержанием макроэлементов, определяющих состав породообразующих минералов (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K), и микроэлементов, связанных с сульфидами и акцессорными минералами (S, As, V, Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Mo, Ge, B, Sr, Li, Pb и др.) [1], а также входящих в углеродистое вещество в виде наноразмерных кластеров [2]. В зависимости от содержания, свойств и распределения шунгита и минеральных компонентов изменяются свойства и направления их наиболее эффективного практического использования [3].

В последнее время все больше привлекает внимание возможность использования ШП в направлениях, связанных с их сорбционными свойствами: водоподготовкой [4], получением эффективных сорбентов микотоксинов [5], внесении в почву для повышения устойчивости растений к засухе [6] и др. Шунгит как сорбент обладает рядом положительных характеристик: высокой механической прочностью и низким истиранием;

высокой фильтрующей способностью; способностью сорбировать как органические (нефтепродукты, бензол, фенол, пестициды и др.), так и минеральные (железо, марганец, фосфор, мышьяк) компоненты [7]. Отмечается, что органические примеси, растворенные в воде, под действием ШП окисляются до более простых веществ, а не удаляются из воды только путем сорбции, т.е. шунгитовый сорбент обладает окислительно-каталитической активностью по отношению к органическим примесям [8]. В целом, ШП проявляют способность сорбировать как неорганические катионы, так и анионы. Органические кислоты сорбируются значительно лучше неорганических, а при прочих равных условиях избирательно сорбируются ароматические кислоты. При этом катионообменная функция доминирует в щелочных, а анионообменная – в подкисленных растворах [9]. Разнообразие состава и свойств ШП приводит не только к различному катионному составу водных вытяжек, но также и к изменению анионного состава, включающего сульфаты, хлориды и нитраты [10].

Многофункциональность и каталитические свойства ШП определяются тем, что они являются природными углерод-минеральными композициями, содержащими широкий спектр химических элементов, в т. ч. каталитически активных. При этом повышенные концентрации, напри-

мер, тяжелых металлов, могут быть как нежелательными в ряде процессов, в частности, в водоподготовке [4] и использовании в виде кормовых добавок [5], так и полезными в качестве микроэлементов при внесении в почву [6] или катализаторов при получении новых наноразмерных материалов из ШП [11]. Для конкретного направления практического использования требуется выбор ШП исходя из ее состава, строения и физико-химических свойств. Например, применение ШП с высокой степенью выщелачивания ряда элементов будет приводить к увеличению их концентрации в растворах до значений, превышающих ПДК, и ограничивать использование ШП в качестве кормовой добавки в сельском хозяйстве или водоочистке. Напротив, при надлежащем выборе отмечается соответствие ШП экологическим нормам России и Финляндии в водоочистке при высокой сорбционной активности по отношению к катионным и анионным комплексам [4].

Эффективное использование ШП предполагает удаление нежелательных примесей, в т.ч. тяжелых металлов, путем предварительной обработки, выбор которой зависит от особенностей минералов и углеродистого вещества, в которых они содержатся. В частности, результативными методами удаления железа и серы из ШП являются флотация, магнитная сепарация, термическая обработка и химическое выщелачивание [12]. Также показано, что выщелачивание химических элементов зависит от типа ШП и увеличивается при понижении величины рН, однако прямая связь между их массовым содержанием в исходной породе и концентрацией в контактирующем растворе, как правило, не прослеживается [10]. При этом в водных средах, содержащих тяжелые металлы, наблюдается и обратный процесс, который определяется сорбционной активностью ШП и используется, например, в водоподготовке. В частности, показано, что ШП имеют высокую адсорбционную способность по отношению к катионам железа(III) по сравнению с другими углеродными сорбентами [13], а также обладают сорбционными и восстановительными свойствами при очистке воды от хрома [14].

Цель работы – изучение влияния химической и термической обработки ШП различного типа на сорбционные свойства, в т.ч. на эффективность очистки растворов от тяжелых металлов (никеля, меди, цинка).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для сравнительного исследования выбраны два основных типа ШП с примерно одинаковым содержанием углерода, относящиеся ко второму (участок Лебещина – *ShR2L*) и шестому (участок Максово – *ShR6M*) шунгитоносным горизонтам, характеризующиеся различным временем обра-

зования и *P–T*-условиями [3], а также разными химическим и минералогическим составом (табл. 1). Важное различие для выбранных пород наблюдается в соотношении щелочных и щелочноземельных металлов с преобладающим содержанием Na, Mg и Ca для образца *ShR2L* и K для образца *ShR6M*, что позволяет условно определить их как натриевый и калиевый типы ШП. Существенно различается и минералогический состав образцов, в частности, по наличию кварца, алюмосиликатов и слюдистых минералов, а также пирита, который влияет на рН контактирующего раствора [10].

Для изучения сорбционной способности ШП и дальнейшего их модифицирования использовали порошок (фракция менее 0.1 мм) и крошку (1–2 мм), промытые дистиллированной водой и высушенные при температуре 60°C. Характеристики пористой структуры были определены на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции азота порошков, снятых на приборе TriStar II 3020 V1.03 (V1.03), по которым рассчитывали удельную поверхность по БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ), удельный объем пор ( $V_{\text{tot}}$ ) и их средний диаметр ( $D_p$ ) (табл. 2).

Термообработка (ТО) образцов проводилась в интервале температур 100–900°C в течение 30 мин: при 100 и 200°C в окислительной атмосфере, при 400, 500, 600, 800 и 900°C в восстановительной. Химическое модифицирование осуществлялось в 30%-ной соляной кислоте (здесь и далее реактивы Sigma Aldrich) и в 10%-ном растворе гидроксида натрия в течение 1 ч с дальнейшими отмыванием ШП дистиллированной водой до рН 5–6 и сушкой при температуре 60°C. Для оценки адсорбционной активности ШП по отношению к растворенным в воде красителям использовали адсорбцию метиленового синего (МС) и метанилового желтого (МЖ) из водных растворов по методике [15]. Водородный показатель (рН) определяли в водной вытяжке по ГОСТ 19728.18–2001.

Исследование сорбции тяжелых металлов ШП на примере ионов никеля, меди и цинка осуществлялось в модельном растворе солей соответствующих металлов: 6-водного нитрата никеля, 5-водного сульфата меди, 7-водного сульфата цинка. Расчетная исходная концентрация ионов никеля, меди и цинка составляла 0.06, 0.06 и 0.09 г/л соответственно. Исследование сорбции ионов из модельного раствора проводилось в статическом режиме. Для этого навеску ШП массой 3 г заливали модельным раствором солей объемом 30 мл и выдерживали в течение 96 ч, при этом раствор периодически (2–3 раза в день) перемешивали. Содержание элементов в растворе определяли на квадрупольном масс-спектрометре Thermo Scientific X-Series 2 ICP-MS (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) с ошибкой определения менее 13%. Степень извлечения меди, цинка и никеля вычисля-

лась в процентах от концентрации соответствующих ионов в исходном растворе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Модификация ШП вызывает изменение как интенсивности выщелачивания химических элементов водой, так и сорбции тяжелых металлов из водных растворов. Эти два процесса применительно к ШП имеют различную природу. Выщелачивание связано в основном с гидролизом минеральных компонентов, а удаление тяжелых металлов – с сорбционной активностью поверхности углеродной составляющей ШП, причем оба процесса зависят от пористости. Характеристики пористой структуры определяются, как правило, на порошковом материале, а в качестве фильтрующего агента используется материал более крупной фракции, для которого пропускная способность увеличивается при увеличении размера частиц. Несмотря на то что такой материал имеет меньшую удельную поверхность, он может более длительное время проявлять свои сорбционные свойства при удалении относительно невысоких концентраций загрязнителя. Например, для ШП показано, что кинетика сорбции зависит от размера частиц: на мелкодисперсном порошке (<0.045 мм) равновесие достигается за сутки контакта, а для крошки (1–3 мм) – от нескольких недель до нескольких месяцев [16]. Поэтому было проведено сравнительное исследование сорбции красителей на порошке и крошке шунгитовых пород. Показано, что адсорбция как катионных (МС), так и анионных (МЖ) комплексов существенно уменьшается при переходе от порошка к крошке (табл. 3): для ШП *ShR2L* в 10 раз для МС и в 40 раз для МЖ, а для ШП *ShR6M* в 12 и 38 раз соответственно. При этом соотношение величин адсорбции порошка и крошки для различных красителей примерно сохраняется независимо от типа ШП.

Для оценки влияния модификации на адсорбционные свойства ШП проведены эксперименты по адсорбции анионного и катионного красителей. Адсорбция красителей МС и МЖ существенно различается для исходных и модифицированных ШП обоих типов. В исходном состоянии крошка ШП *ShR2L* характеризуется намного большей адсорбцией МС по сравнению с МЖ (отношение адсорбции МС к МЖ ~15) в отличие от крошки ШП *ShR6M* (соответственно ~2). Химическая модификация с помощью кислоты фактически не влияет на адсорбцию красителей для ШП *ShR2L*, а для ШП *ShR6M* адсорбция МС уменьшается при полном исчезновении адсорбции МЖ. При химической модификации с помощью щелочи наблюдается обратная картина по отношению к адсорбции МЖ. Для ШП *ShR2L* адсорбция МЖ фактически не наблюдается при исходном уровне адсорбции МС, а для ШП *ShR6M* адсорбция обо-

**Таблица 1.** Химический и минералогический составы ШП различного генезиса по результатам рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов (ошибка не более 0.3 и 1.6% соответственно)

Компонент	Химический состав	
	<i>ShR2L</i>	<i>ShR6M</i>
SiO <sub>2</sub>	26.9	39.6
TiO <sub>2</sub>	0.48	0.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.2	4.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.2	2.4
MnO	0.14	0.01
MgO	6.97	0.5
CaO	2.8	0.2
Na <sub>2</sub> O	1.7	0.01
K <sub>2</sub> O	0.25	1.1
ппп*	46	51.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.06
S	0.11	0.01
C**	44	48
Минерал	Минералогический состав	
Углерод – С	44	48
Кварц		36
Мусковит		12
Пирит		3
Актинолит	20	
Альбит	28	
Хлорит	6	
Акцессорные минералы***	2	1

\* Потери при прокаливании (1000°C, 30 мин).

\*\* Количество углерода определено по данным термического анализа.

\*\*\* Акцессорные минералы, присутствующие в ШП по результатам минералогического анализа: сфалерит, халькопирит, сидерит, кальцит, доломит, апатит, гранат, тальк, анатаз, пироксен, роговая обманка, эпидот, биотит, циркон, сфен, рутил, галенит, виоларит, миллерит, гетит, роскоэлит, парагонит, монацит и др.

их красителей не изменяется в существенной степени. Термическая модификация также оказывает влияние на адсорбцию МС и МЖ. Для ШП *ShR2L* адсорбция МС незначительно увеличивается до температуры 400°C, а затем при 500, 600, 800 и 900°C постепенно уменьшается. Для МЖ максимальная адсорбция выявлена для образца, термообработанного при температуре 500°C, при меньшей и большей температурах адсорбция МС меньше.

**Таблица 2.** Параметры пористой структуры ШП различного генезиса (погрешность не более 7%)

ШП	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{tot}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_p, \text{ нм}$
<i>ShR2L</i> (порошок)	15.8	0.027	5.4
<i>ShR6M</i> (порошок)	2.7	0.01	8.7

**Таблица 3.** Физико-химические характеристики образцов ШП различного генезиса в виде порошка и крошки

Образец		Адсорбция, мг/г		рН
		МС	МЖ	
<i>ShR2L</i>	Порошок	26.3	6.7	5.9
	Крошка	2.75	0.17	5.9
<i>ShR6M</i>	Порошок	6.4	9	3.4
	Крошка	0.53	0.24	4.7

Для ШП *ShR6M* адсорбция МС максимальна в случае ТО при 500°C, а адсорбция МЖ – при 800°C.

В общем случае сорбционные свойства углеродных сорбентов определяются пористостью и химическим состоянием поверхности, зависящим в значительной степени от концентрации кислородсодержащих функциональных групп основного и кислотного характера. ТО ШП в окислительной атмосфере приводит к изменению количества кислородсодержащих групп, а именно, к увеличению их содержания при обработке до 500°C и уменьшению при более высокой температуре [17].

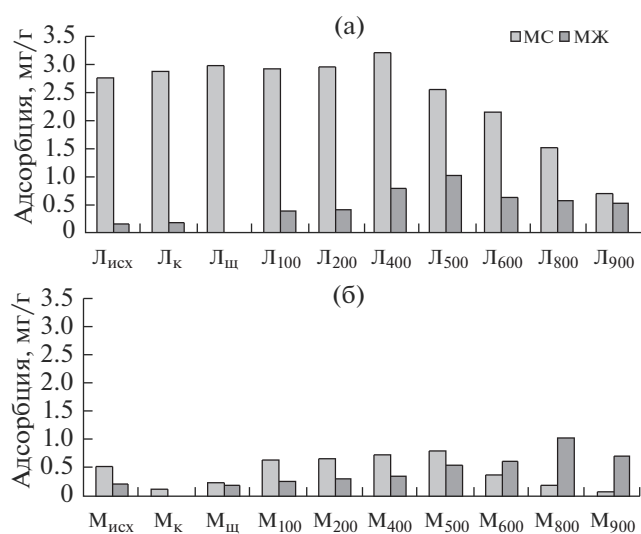
При взаимодействии ШП с модельным раствором солей изменяются показатель рН, а также количество и соотношение центров различной природы с различной кислотной силой на поверхности ШП (табл. 4). Чем ниже показатель рН, тем больше кислотных групп на поверхности и, соответственно, выше сорбция основного красителя (МС). Такая зависимость хорошо прослеживается для термообработанной ШП *ShR2L* (табл. 3, рис. 1); например, при температурах 400 и 500°C сорбция основного красителя максимальна, а рН минимален. В случае ШП *ShR6M* на значения рН влияют в первую очередь процессы гидролиза сульфидов, в результате которых образуется серная кислота. И только при прокаливании шунгита в интервале 300–600°C, когда практически полностью удаляются тиосоединения и сопутствующая сера [18], наблюдается такая же зависимость, как и для ШП *ShR2L*. Для последующего исследования сорбции тяжелых металлов были выбраны образцы ШП, модифицированные кислотой и щелочью, а также термообработанные при 400, 500 и 800°C.

Разнообразие ШП вызывает различие в интенсивности выщелачивания химических элементов, что может приводить в конечном результате к повышенным концентрациям некоторых элементов, в т.ч. токсически опасных металлов (Ni, Cu, Fe, Cd, Pb) [10]. Следует отметить, что для ШП, содержащей значимые количества пирита (табл. 1), при переходе от порошка к крошке существенно повышается рН воды, что в свою очередь уменьшает выщелачивание химических элементов [10].

**Таблица 4.** Выщелачивание некоторых тяжелых и токсически опасных химических элементов из ШП при модификации кислотой, щелочью и термической обработке

Химический элемент и рН	ШП	Содержание химических элементов в растворах (мкг/л) и рН					
		исходное	кислота	щелочь	ТО 400°C	ТО 500°C	ТО 800°C
Cr	<i>ShR6M</i>	7.99	4.96	0.57	3.04	2.06	0.06
	<i>ShR2L</i>	1.53	17.36	1.18	5.42	4.03	0.18
Co	<i>ShR6M</i>	60.2	26.79	53.5	66.1	65.1	33.3
	<i>ShR2L</i>	31.46	18.39	0.73	20.07	18.02	13.16
As	<i>ShR6M</i>	22.84	22.88	0.56	16.54	7.73	0.34
	<i>ShR2L</i>	1.37	1.35	0.39	2.17	9.60	4.14
Cd	<i>ShR6M</i>	11.2	4.94	10.85	10.97	12.97	4.55
	<i>ShR2L</i>	6.01	9.06	0.25	6.86	6.14	2.13
Pb	<i>ShR6M</i>	34.43	28.6	32.63	7.6	34.91	0.42
	<i>ShR2L</i>	1.78	3.18	0.45	1.53	1.63	1.12
рН	<i>ShR6M</i>	3.36	3.24	3.88	3.8	3.82	4.83
	<i>ShR2L</i>	4.23	3.51	6.32	3.72	3.87	4.66

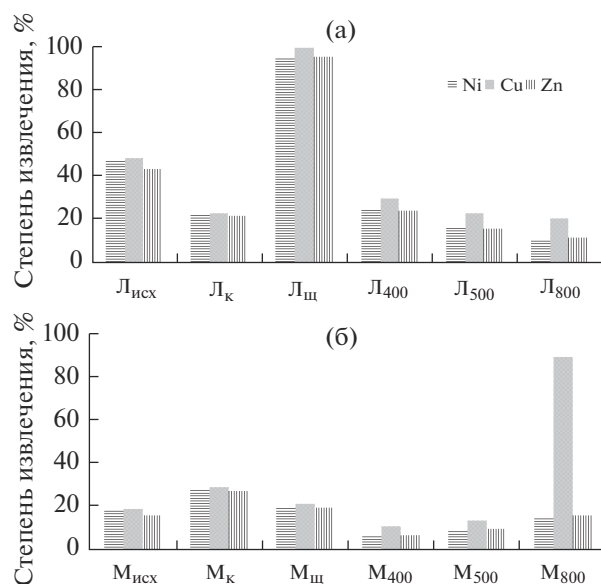




**Рис. 1.** Адсорбция красителей МС и МЖ шунгитовыми породами *ShR2L* – Л (а) и *ShR6M* – М (б) в исходном состоянии (исх) и после кислотной (к), щелочной (щ) и термической обработок.

Способ модификации по-разному влияет на процессы взаимодействия исследованных пород с водой. Выщелачивание большинства элементов уменьшается в случае ТО при 800 °С в обеих породах, а также при кислотной обработке для породы *ShR6M* и щелочной для породы *ShR2L*.

Адсорбция ионов тяжелых металлов из модельных растворов существенно зависит от типа используемой ШП и вида модификации. Наибольшее возрастание адсорбционной активности по отношению ко всем анализируемым металлам наблюдается для ШП *ShR2L* при обработке щелочью, а для ШП *ShR6M* после обработки кислотой (рис. 2а). ТО в общем не вызывает увеличения сорбционной активности ШП по отношению к выбранным тяжелым металлам за исключением ТО ШП *ShR6M* при 800 °С и только по отношению к меди (рис. 2б). Повышение сорбции красителей ШП при ТО может быть связано с увеличением количества карбоксильных, карбонильных и фенольных функциональных групп до 400–500 °С и их уменьшением при более высоких температурах, как это наблюдается на поверхности активных углей [19]. Изменение сорбции тяжелых металлов ШП связано с ионным обменом: в области высоких рН преобладает катионный обмен, а в области кислых растворов – анионный [9]. Таким образом, для эффективного удаления тяжелых металлов и увеличения их сорбции необходимо изменять химическое состояние поверхности, используя для ШП типа *ShR6M* кислотную и термическую, а для пород типа *ShR2L* щелочную и термическую обработки.



**Рис. 2.** Степень извлечения тяжелых металлов ШП *ShR2L* – Л (а) и *ShR6M* – М (б) в исходном состоянии (исх) и после кислотной (к), щелочной (щ) и термической обработок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что ШП различного типа отличаются элементным и минералогическим составами, а также параметрами пористой структуры, что влияет на выщелачивание и сорбционные свойства исходных и модифицированных ШП. Установлено, что уменьшение размера частиц материала от 1–2 до менее 0.1 мм приводит к увеличению сорбции катионов примерно в 10, а анионов в 40 раз (по красителям). По сорбции красителей определено, что обработка кислотой и щелочью по-разному влияет на сорбционную активность ШП, а ТО при 400, 500 и 800 °С является наиболее эффективной. Адсорбция тяжелых металлов существенно зависит от типа используемой ШП и вида модификации. Щелочная обработка увеличивает сорбцию тяжелых металлов породой *ShR2L* более чем на 100%, а кислотная – породой *ShR6M* на 50%. ТО в целом не увеличивает сорбцию тяжелых металлов за исключением ТО при 800 °С, которая вызывает рост сорбции меди ШП *ShR6M* более чем в 3 раза. Таким образом, сорбционная активность ШП может быть увеличена, а степень выщелачивания нежелательных химических элементов уменьшена разными способами для пород различного генезиса, в частности, для ШП типа *ShR2L* путем щелочной обработки, а ШП типа *ShR6M* путем кислотной и термообработки.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках государственного задания Института геологии Карельского научного центра РАН по НИР ГР № 1022040400163-5 с использованием оборудования ЦКП КарНЦ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондрашова Н.И., Медведев П.В. Влияние микроэлементного состава углеродсодержащих пород на возможность их использования в водоочистке (на примере шунгитов из Онежской палеопротерозойской структуры Карелии) // Изв. Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 9. С. 43–53.  
<https://doi.org/10.18799/24131830/2021/9/3352>
2. Moshnikov I.A., Kovalevski V.V. Electrophysical Properties of Shungites at Low Temperatures // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2016. V. 7. P. 214–219.  
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-1-214-219>
3. Дейнес Ю.Е., Ковалевский В.В., Кочнева И.В., Мошников И.А., Рожкова В.С. Физико-химические свойства шунгитовых пород различных стратиграфических уровней заонежской свиты // Тр. КарНЦ РАН. 2020. № 2. Сер. Геология Докембрия. С. 84–89.  
<https://doi.org/10.17076/geo1187>
4. Kovalevski V.V., Reinikainen S., Reinikainen V., Rozhkova V., Sihvonen T. Shungite Rocks of Varying Genesis in Innovative Water Treatment Technologies // Тр. КарНЦ РАН. 2020. № 6. С. 97–105.  
<https://doi.org/10.17076/them1255>
5. Вайсберг Л.А., Сафронов А.Н., Никонов И.Н., Зубков Д.Г. Технологии вибрационной переработки отсевов шунгитовой породы для получения эффективного сорбента микотоксинов // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. № 7. С. 10–14.  
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-7-10-14>
6. Kim T.Y., Lee S.-H., Ku H., Lee S.-Y. Enhancement of Drought Tolerance in Cucumber Plants by Natural Carbon Materials // *Plants*. 2019. V. 8. № 11. P. 446–461.  
<https://doi.org/10.3390/plants8110446>
7. Калинин Ю.К., Калинин А.И., Скоробогатов Г.А. Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине. СПб.: УНЦХ СПбГУ, ВВМ, 2008. 219 с.
8. Скоробогатов Г.А., Ашмарова Ю.А., Реброва А.Г. Трансформация шунгитов в водной среде (pH от 1 до 12) // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 1. С. 121–127.
9. Шалимов А.С., Ковалевский В.В., Обрезков О.Н., Ярославцев А.Б. Сорбционные свойства шунгитов // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 4. С. 430–434.
10. Рожкова В.С., Ковалевский В.В., Кочнева И.В., Лозовик П.А. О возможности использования шунгитовых пород Карелии в водоподготовке // Горный журн. 2012. № 5. С. 64–67.
11. Kovalevskii S.V., Moshnikov I.A., Kovalevski V.V. Heat-treated Nano-structured Shungite Rocks and Electro-physical Properties Associated // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2018. V. 9. № 4. P. 468–472.  
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-4-468-472>
12. Fujita T., Aoki T., Ponou J., Dodbiba G., He Ch., Wang K., Ning Sh., Chen H., Wei Y. Removal of Impurities from Shungite via a Combination of Physical and Chemical Treatments // *Minerals*. 2021. V. 11. P. 245.  
<https://doi.org/10.3390/min11030245>
13. Алексеев А.И., Чуркина О.С., Голубев П.В. Исследование химизма сорбции катионов железа(III) углеродсодержащими соединениями // Изв. Санкт-Петербургского гос. технол. Ин-та (Техн. ун-та). 2016. № 36 (62). С. 48–51.
14. Щетинская О.С., Соболева О.А. Очистка сточных вод от соединений хрома с помощью шунгита // Вестн. технол. ун-та. 2017. Т. 20. № 20. С. 128–132.
15. Rozhkova V.S., Kovalevski V.V. Determination of Adsorption of Cationic and Anionic Dyes onto Shungite by Raman Spectroscopy // *Spectroscopy*. 2019. V. 34 № 7. P. 45–54. URL: <http://www.spectroscopyonline.com/determination-adsorption-cationic-and-anionic-dyes-shungite-raman-spectroscopy>
16. Андриященко Н.Д., Сафонов А.В., Бабич Т.Л., Иванов П.В., Коневник Ю.В., Кондрашова А.А., Прошин И.М., Захарова Е.В. Сорбционные характеристики материалов фильтрационного барьера в верхних водоносных горизонтах, загрязненных радионуклидами // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 4. С. 361–370.
17. Рожкова Н.Н., Кочнева И.В., Рожкова В.С. Модификация свойств дисперсного шунгитового углерода, используемого в перспективных углеродных материалах // Геолого-технологические исследования промышленных минералов Фенноскандии. Петрозаводск, 2003. С. 85–89.
18. Ульянов А.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К. Адсорбционные свойства тиосодержащего шунгита // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. № 5. С. 591–600.  
<https://doi.org/10.1134/S0023291218050178>
19. Максимов А.С., Юминова А.А., Фарберова Е.А., Тингаева Е.А. Активные угли в процессе извлечения ионов лантана и тербия из водных растворов // Вестн. Пермского нац. исслед. политех. ун-та. Химическая технология и биотехнология. 2019. № 3. С. 5–17.  
<https://doi.org/10.15593/2224-9400/2019.3.01>

УДК 541.183,544.638

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ И $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2023 г. А. Ф. Дресвянников<sup>1</sup> \*, Е. В. Петрова<sup>1</sup>, Л. И. Кашфраязева<sup>1</sup>, А. И. Хайруллина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

\*e-mail: a.dresvyannikov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2023 г.

После доработки 05.05.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Исследование посвящено получению прекурсоров сложных оксидных систем электрохимическим методом, основанным на процессе анодного растворения титана в электролите, содержащем ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  в присутствии электрогенерируемых на катоде  $\text{OH}^-$ -ионов, взаимодействии продуктов электродных реакций, их гидролизе, соосаждении гидролизованных форм. Синтез осуществляли в коаксиальном бездиафрагменном электрохимическом реакторе с существенно различающимися по площади электродами с последующим формированием первичных частиц прекурсоров оксидных фаз за счет гидролиза, поликонденсации и кристаллизации. Предлагаемый подход позволяет получать сложные системы на основе оксида титана в виде фаз анатаза и брукита, стабильных в диапазоне температур 80–550°C, а введение ионов  $\text{Al}^{3+}$  дополнительно приводит к появлению фазы бемита, не претерпевающей изменений вплоть до 550°C. После термообработки осадков при 1100°C повышается степень кристалличности образцов, причем во всех синтезированных оксидных системах обнаружены фазы рутила ( $\text{TiO}_2$ ) и сложного оксида  $\text{TiZrO}_2$ . Появление  $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$  позволяет стабилизировать сформированную в процессе электролиза кубическую фазу диоксида циркония, которая обеспечивает высокую механическую прочность, коррозионную устойчивость и спекаемость частиц керамики на основе диоксидов титана и циркония, модифицированных оксидами алюминия и иттрия.

**Ключевые слова:** диоксид титана, фазовый состав, анодное растворение, высокодисперсная сложная оксидная система

DOI: 10.31857/S0002337X23070035, EDN: PUNRDG

### ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные материалы на основе диоксида титана благодаря своим уникальным свойствам широко востребованы в качестве фотокатализаторов, сорбентов и прекурсоров керамических изделий [1, 2]. Керамика на основе титаната циркония широко используется в электронике, где требуются термостабильные диэлектрические материалы с низким уровнем потерь. Диэлектрические резонаторы применяются для микроволновых компонентов, микроволновых фильтров и генераторов постоянной частоты. При создании новых материалов на основе диоксида титана в ряде случаев используют их наноразмерные композиты с диоксидом циркония, реакционная активность, поведение, строение, свойства которых в значительной мере определяются составом прекурсора и размерами частиц [3]. Известно, что диоксид циркония существует в виде нескольких кристаллических модификаций: моноклинной, тетра-

гональной и кубической. Свойства различных типов керамики на основе  $\text{ZrO}_2$  определяются в основном фазовым составом и микроструктурой. Существенное повышение механической прочности и ударной вязкости диоксид-циркониевой керамики достигнуто за счет реализации фазового перехода мартенситного типа метастабильной тетрагональной модификации ( $t\text{-ZrO}_2$ ) в стабильную моноклинную фазу ( $m\text{-ZrO}_2$ ) под воздействием напряжений. Для снижения температуры превращения тетрагональной фазы диоксида циркония в моноклинную наиболее эффективной модифицирующей добавкой зарекомендовал себя оксид иттрия  $\text{Y(III)}$  [4]. Это обусловлено близостью радиуса вводимого катиона со степенью окисления  $3+$  ионному радиусу  $\text{Zr}^{4+}$ . Главной особенностью керамики, стабилизированной оксидом иттрия, является мелкозернистая структура. Для изготовления конденсаторной керамики имеет значение не только титанат циркония, но и составы, лежащие

**Таблица 1.** Условия получения и состав синтезированных образцов в пересчете на оксиды

Образец	$j, \text{A}/\text{m}^2$	$C(\text{NaCl}),$ моль/л	$\omega, \text{мас. \%}$			
			$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$
1	125	0.5	98.00	–	2.00	–
2	125		95.00	–	5.00	–
3	125	0.10	65.85	–	33.64	0.51
4	250		83.91	–	15.46	0.62
5	125		77.37	7.35	15.08	0.21

в области твердых растворов системы  $\text{ZrTiO}_x\text{–TiO}_2$ . Меняя соотношение фаз, можно получить ряд материалов с монотонно меняющимися значениями диэлектрической проницаемости.

Присутствие оксида иттрия в оксидной керамике и его взаимодействие с другими компонентами обеспечивает достижение хороших механических свойств – прочности и отсутствия растрескивания, связанных с фазовыми переходами при охлаждении материала [5–8]. Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также обеспечивает высокую прочность и химическую стойкость керамики в агрессивных средах.

Подобные оксидные системы получают преимущественно химическим осаждением из растворов солей, золь–гель- и сольвогермальной методами [9, 10]. Существенным недостатком перечисленных методов является сложность управления процессом, в результате чего получаемые оксидные системы характеризуются значительным разбросом частиц по размерам, присутствием примесей, в т. ч. и органических, что в конечном итоге влияет на физико-химические свойства конечного продукта. Одним из подходов, позволяющих решить эту проблему, является применение электрохимических способов, включающих электрогенерирование реагентов, их взаимодействие с компонентами раствора и осаждение прекурсоров оксидов, в ходе которого в растворе формируются первичные частицы, а на их основе – кристаллические фазы. Трансформация этих фаз при термическом воздействии обуславливает полезные физико-механические свойства технической керамики.

Однако к настоящему времени практически отсутствует информация о получении прекурсоров на основе диоксида титана, модифицированных оксидами циркония, алюминия и редкоземельных элементов в ходе одноактного электрохимического процесса.

Целью данного исследования является выявление закономерностей формирования прекурсоров сложных оксидных систем  $\text{TiO}_2\text{–ZrO}_2\text{–Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–ZrO}_2\text{–Y}_2\text{O}_3$ , полученных электрохимическим методом, и установление их фазового состава.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Р-2Х в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 при температуре  $20.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ . Объектом исследования являлись пластины из титанового сплава марки ВТ1-0 с содержанием основного компонента 98.33 мас. % размером  $20 \times 20$  мм и толщиной 0.5 мм. Образцы металла предварительно обезжировали в стандартном растворе, промывали дистиллированной водой, далее бидистиллятом. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ – ИМЗ; вспомогательным электродом служил проволочный платиновый электрод.

Электрохимическое соосаждение прекурсоров оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном реакторе-электролизере путем анодного растворения титана ВТ1-0 в хлоридсодержащем электролите в присутствии электрогенерируемых  $\text{OH}^-$ -ионов [11]. Содержание оксидов алюминия, циркония и иттрия в дисперсных образцах регулировали за счет варьирования объемного содержания  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  и  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в электролите. Образующиеся осадки выдерживали в маточном растворе в течение 48 ч с целью обеспечения более полной кристаллизации осадка, затем отфильтровывали и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Для получения устойчивых кристаллических форм оксидов синтезированные образцы подвергали высокотемпературной обработке при  $550^\circ\text{C}$ .

Элементный анализ синтезированных образцов проводили с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN, Bruker (табл. 1).

Термические исследования проводили с использованием синхронного термоанализатора STA 6000, Perkin Elmer; нагревание образцов осуществляли в корундовом тигле на воздухе в интервале температур  $30\text{–}850^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом порошковой дифрактометрии (D2 PHASER, Bruker). Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сопоставления полученных экспериментальных значений

межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в международной картотеке PDF-2. Размеры кристаллитов  $D(\text{ОКР})$  рассчитывали с помощью программы DIFRAC.SUITE EVA по базовому уравнению Селякова–Шеррера.

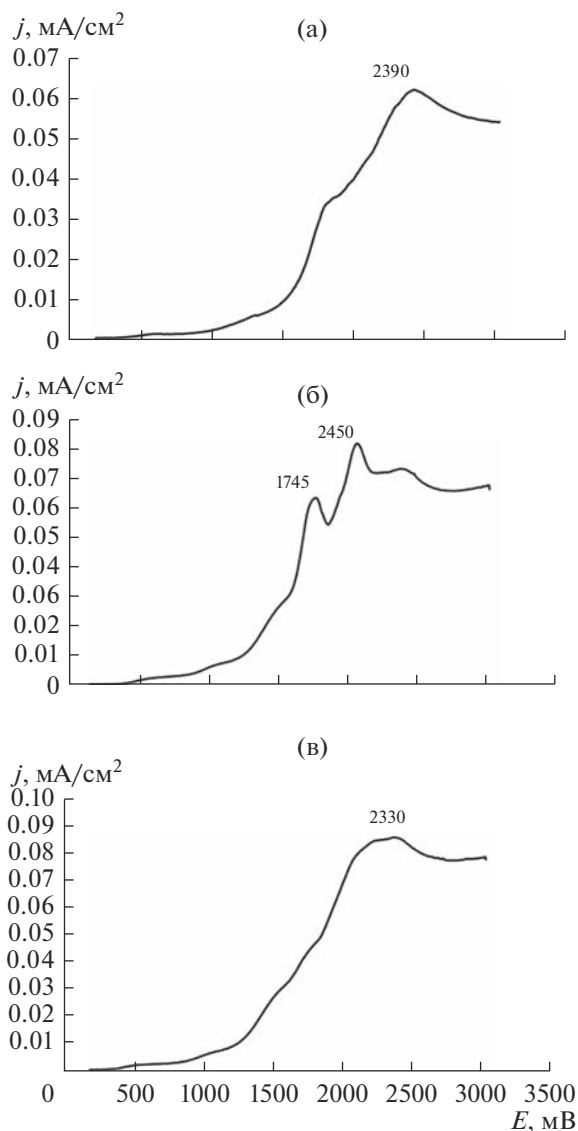
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для формирования представления о динамике анодного процесса, протекающего на титановом электроде в растворах NaCl децимолярной концентрации, содержащих катионы соответствующих металлов, снимали анодные поляризационные кривые (рис. 1). Согласно известным воззрениям [12], адсорбция поверхностного титанового электрода хлорид-ионов, приводящая к замещению связи Ti–O в пассивной пленке связью Ti–Cl и образованию в конечном итоге растворимого поверхностного комплексного соединения, протекает при потенциалах, более положительных чем 1 В (пики тока на кривых рис. 1). Возможно образование сверхстехиометрических соединений – оксидов титана в наиболее высоких степенях окисления – на поверхности анода, что характеризуется в некоторых случаях вторым пиком тока (потенциал более 2 В) на анодных поляризационных кривых. Далее имеет место некоторая стабилизация анодного тока, обусловленная растворением поверхностного комплекса и трансформацией оксидной пленки, приводящей к ионизации и транспорту ионов металла (локальному растворению) через дефекты оксидного слоя, а также встречному движению кислорода к поверхности металла, при этом данный процесс носит диффузионный характер.

Очевидно, что катионный состав электролита оказывает некоторое влияние на процессы адсорбции хлорид-ионов и ионизации титана путем конкурирующей адсорбции или образования соответствующих поверхностных соединений, незначительно смещая потенциал электрода при поляризации.

В результате взаимодействия электрогенерированных  $\text{OH}^-$ -ионов и гидратированных ионов металлов в объеме электролита формируются аквагидроксокомплексы, а с течением процесса и полиядерные комплексы, которые участвуют в процессах поликонденсации [13]. Рост полимеризованного иона приводит к образованию первичных частиц, формирующих аморфные структуры, претерпевающие кристаллизацию.

Фазовые превращения гидроксидов при нагреве определяются стадиями удаления физически связанной воды и формированием кристаллической структуры гидроксида, оксигидроксида или оксида. В свою очередь последний процесс



**Рис. 1.** Анодные поляризационные кривые титанового сплава ВТ1-0 в электролите 0.1 М NaCl с добавками: 0.092 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0.017 М  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (а), 0.045 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0.008 М  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (б), 0.090 М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  + 0.030 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0.008 М  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (в) (скорость развертки потенциала 10 мВ/с).

заключается в перестройке кислородного каркаса и миграции катионов [14, 15].

Как следует из результатов термического анализа систем на основе диоксида титана, синтезированных с применением электрогенерированных реагентов, дополнительно модифицированных оксидами циркония, алюминия и иттрия (табл. 2), основные фазовые превращения образцов протекают вплоть до температуры 850°C. Можно отметить, что интенсификация анодного растворения металла за счет увеличения плотности анодного тока до 250 А/м<sup>2</sup> способствует снижению со-



**Таблица 2.** Характерные термические эффекты прекурсоров сложных оксидных систем

Образец	Интервал температур (максимум эффекта), °С/изменение массы, мас. %			$\Delta m$ , мас. %
3	$\frac{30-230 (87)}{17.16}$	$\frac{230-450 (299)}{4.93}$	$\frac{450-850 (-)}{0.77}$	22.86
4	$\frac{30-250 (94)}{10.65}$	$\frac{250-630 (-)}{3.33}$	$\frac{630-850 (-)}{0.05}$	14.03
5	$\frac{30-240 (88)}{13.30}$	$\frac{240-450 (376)}{4.92}$	$\frac{450-850 (-)}{0.64}$	18.86

Примечание. Нумерация образцов соответствует табл. 1.

**Таблица 3.** Фазовый состав и размер ОКР компонентов дисперсных оксидных систем, высушенных при 80°С

Образец	Содержание фазы, мас. %/ОКР, нм		
	анатаз TiO <sub>2</sub>	рутил TiO <sub>2</sub>	бемит AlOOH
3	97/11	3/–	–
4	99/10	1/–	–
5	98/11	1/–	2/–

Примечание. Нумерация образцов соответствует табл. 1.

держания воды в исследуемых образцах примерно в 1.6 раза. Введение ионов алюминия(III) в состав электролита также приводит к снижению содержания воды в составе конечного продукта в 1.2 раза.

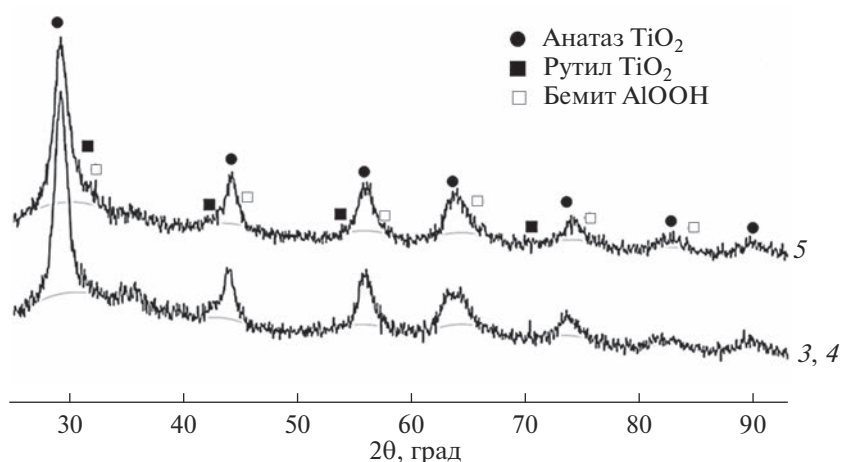
По данным рентгенофлуоресцентного анализа, во всех синтезированных системах основным компонентом является диоксид титана (табл. 1). Согласно имеющимся данным [16, 17], полиморфные изменения диоксида титана инициируются при достижении температуры 300°С, а завершаются фазовые превращения, как правило, при температурах выше 500°С, в результате чего формируются устойчивые полиморфные модификации TiO<sub>2</sub>: анатаз, рутил (обе тетрагональной сингонии), брукит (орторомбическая сингония) или их смесь.

Для исследуемых оксидных систем TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эндоэффекту, наблюдаемому при 30–230°С (табл. 2), соответствуют процессы десорбции физически связанной воды. В интервале температур 230–550°С происходит атомная реорганизация, которая включает фазовые изменения, претерпеваемые оксидом титана при переходе из аморфного состояния в анатаз. В этом же температурном диапазоне происходит дегидратация гидроксидов циркония с образованием диоксида циркония кубической модификации [18]. Стоит заметить, что для сложной оксидной системы TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эндоэффекты в интервале температур 190–500°С обусловлены также формированием фазы бемита [18, 19]. Эндоэффект в интервале температур 500–1000°С является адди-

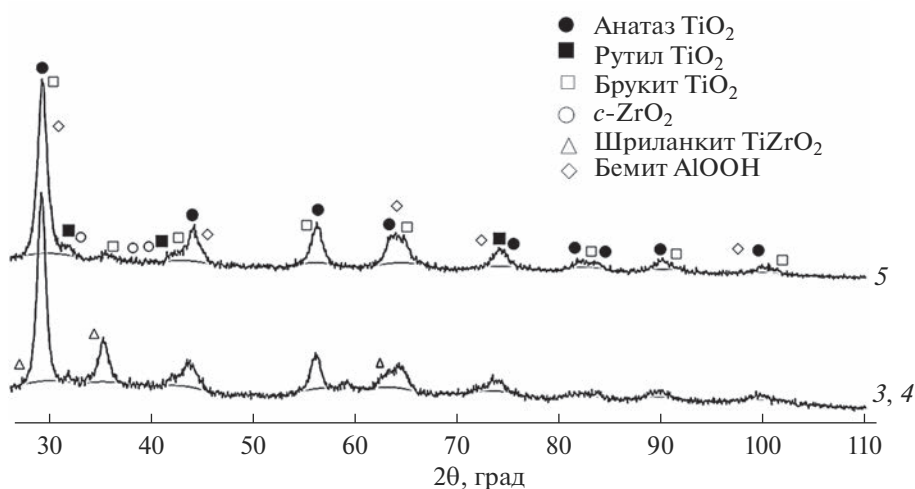
тивным, обусловленным дегидратацией псевдобемита и фазовыми переходами диоксидов титана и циркония.

Согласно данным рентгенофазового анализа, для всех исследуемых образцов при 80°С (рис. 2) характерны фазы анатаза и рутила, а также присутствие аморфной составляющей, о чем свидетельствует завышенный уровень фона в области малых углов. В случае прекурсоров сложной оксидной системы TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаружено незначительное количество бемита AlOOH (табл. 3).

После термообработки оксидной системы TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 550°С (рис. 3) образец, полученный при  $j = 125$  А/м<sup>2</sup>, содержит метастабильные формы оксида титана: анатаз и брукит (их массовое соотношение в образце составляет ~1 : 1), на фоне которых наблюдаются низкоинтенсивные рефлексы стабильной кристаллической модификации оксида титана – рутила, кубической фазы *c*-ZrO<sub>2</sub> и сложного оксида TiZrO<sub>2</sub> со структурой шриланкита. В составе образцов 3, 4, 5 обнаружены следовые количества *c*-ZrO<sub>2</sub>. Повышение плотности анодного тока в два раза способствует увеличению доли брукита (примерно в 1.5 раза) и приводит к незначительному росту размеров кристаллитов. Отмечено также повышение кристалличности фазы бемита в случае системы TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 4).



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы дисперсных образцов, высушенных при 80°C (номера образцов соответствуют табл. 1).



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы образцов, термообработанных при 550°C (номера образцов соответствуют в табл. 1).

После термообработки при 1100 °С степень кристалличности образцов повышается, о чем косвенно свидетельствуют вид дифрактограмм и величина ОКР (рис. 4). Во всех синтезированных образцах обнаружены фазы рутила, тетрагонального диоксида циркония, сложного оксидного соединения  $\text{TiZrO}_2$ .

В составе оксидной системы  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ , синтезированной при плотности анодного тока 125  $\text{A/m}^2$ , обнаружены: рутил, сложные оксиды  $\text{TiZrO}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ , кубическая фаза диоксида циркония, которая не проявляется при проведении синтеза при  $j = 250 \text{ A/m}^2$  (табл. 1 и табл. 5). Введе-

**Таблица 4.** Фазовый состав и размер ОКР компонентов дисперсных оксидных систем, высушенных при 550°C

Образец	Содержание фазы, мас. %/ОКР, нм					
	анатаз $\text{TiO}_2$	брукит $\text{TiO}_2$	рутил $\text{TiO}_2$	<i>c</i> - $\text{ZrO}_2$	ширланкит $\text{TiZrO}_2$	бемит $\text{AlOOH}$
3	48/11	47/11	2/–	1/–	2/–	–
4	31/16	61/15	2/–	1/–	1/–	–
5	38/12	59/12	2/–	1/–	–	5/193

Примечание. Нумерация образцов соответствует табл. 1.

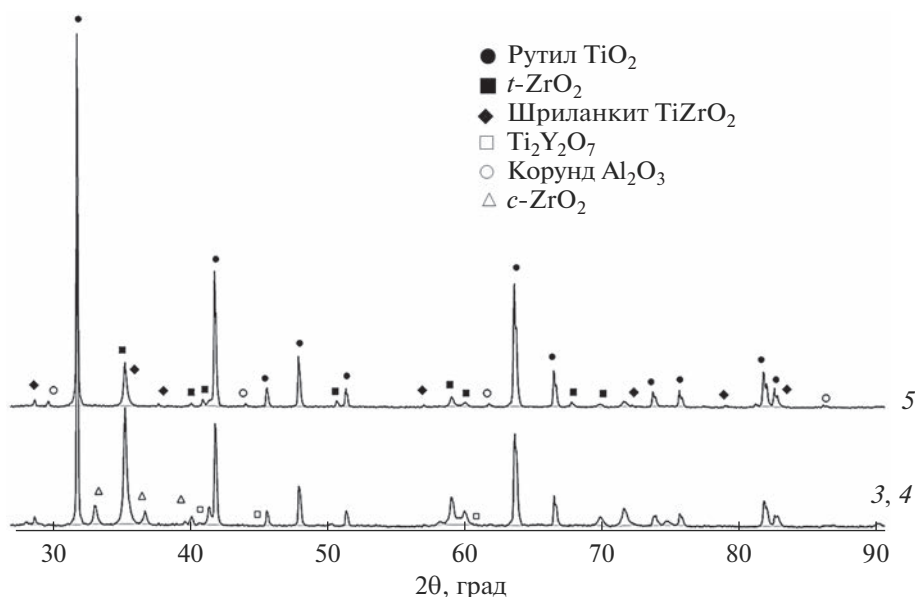


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов, термообработанных при 1100°C (номера образцов соответствуют табл. 1).

Таблица 5. Фазовый состав и размер ОКР компонентов дисперсных оксидных систем, высушенных при 1100°C

Образец	Содержание фазы, мас. %/ОКР, нм					
	рутил TiO <sub>2</sub>	<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub>	шриланкит TiZrO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	корунд Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	68/77	10/45	7/40	10/45	5/45	—
4	71/70	12/41	—	11/41	6/41	—
5	78/80	11/42	—	7/42	—	4/93

Примечание. Нумерация образцов соответствует табл. 1.

ние ионов Al(III) в состав электролита, также повышает стабильность тетрагонального диоксида циркония.

Можно заключить, что фазовые превращения оксидных систем TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в значительной степени зависят от условий получения: плотности анодного тока и ионного состава электролита. Присутствие TiZrO<sub>2</sub> со структурой шриланкита способствует стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония, характеризующейся относительно однородным распределением частиц по размерам. Полученный путем высокотемпературной обработки прекурсоров, синтезированных электрохимическим способом, сложный оксид TiZrO<sub>2</sub> характеризуется улучшенными механическими свойствами по сравнению с образцами на основе механической смеси ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> и может быть использован для получения прочных волокнистых материалов [20–23], обладающих фотокаталитической активностью. Формирование бинарного кислородного соединения

Ti<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в системе TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует фазовому переходу с возникновением кубической фазы диоксида циркония после термической обработки при 1100°C и ее стабилизации. Бинарный оксид Ti<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в системе TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может способствовать повышению механической прочности, коррозионной устойчивости и спекаемости керамики на основе оксидов титана и циркония [24].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен электрохимический способ получения прекурсоров высокодисперсных оксидных систем на основе диоксида титана, в основу которого положен электролиз с титановым анодом водных растворов, содержащих хлорид-ионы, ионы алюминия(III), циркония(IV) и иттрия(III).

В ходе анализа полученных оксидных систем выявлено, что присутствие в электролите ионов Ti<sup>4+</sup> и Zr<sup>4+</sup> способствует появлению в процессе термообработки осадка сложного оксида TiZrO<sub>2</sub>,

а также стабилизации высокотемпературной модификации  $t\text{-ZrO}_2$ . Введение ионов  $Y^{3+}$  в исходный электролит обуславливает формирование фазы  $Ti_2Y_2O_7$  в оксидных системах  $TiO_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2O_3\text{-ZrO}_2$  при повышенных температурах.

Предложенный электрохимический метод синтеза прекурсоров сложных оксидных систем на основе диоксида титана позволяет получать керамические материалы с улучшенными свойствами, которые зависят преимущественно от их структуры и фазового состава.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 075-01508-23-00 «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nadeem M., Tungmunthithum D., Hano Ch., Haider Ab-basi B., Salman Hashmi S., Ahmad W., Zahir A.* The Current Trends in the Green Syntheses of Titanium Oxide Nanoparticles and Their Applications // *Green Chem. Lett. Rev.* 2018. V. 11. № 4. P. 492–502. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1538430>
2. *Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А. и др.* Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе  $TiO_2$  // *Вестн. Кемеровского гос. ун-та.* 2013. Т. 54. № 2–1. С. 249–255.
3. *Василевская А.К., Альмяшева О.В.* Особенности фазообразования в системе  $ZrO_2\text{-TiO}_2$  в гидротермальных условиях // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2012. Т. 3. № 4. С. 75–81.
4. *Flegler A.J., Burye Th.E., Yang Q., Nicholas J.D.* Cubic Yttria Stabilized Zirconia Sintering Additive Impacts: A Comparative Study // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 10B. P. 16323–16335. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.071>
5. *Curioni M., Scenini F.* The Mechanism of Hydrogen Evolution During Anodic Polarization of Aluminium // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 180. P. 712–721. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.076>
6. *Бардаханов С.П., Ким А.В., Лысенко В.И., Номоев А.В.* Свойства керамики, полученной из нанодисперсных порошков // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 3. С. 379–384.
7. *Коленько Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н.* Фазовый состав нанокристаллического диоксида титана, синтезированного в гидротермальных условиях из различных соединений титанила // *Неорган. материалы.* 2004. Т. 40. № 8. С. 942–949.
8. *Kolen'ko Yu.V., Maximov V.D., Garshv A.V., Meskin P.E., Oleynikov N.N., Churagulov B.R.* Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline and Mesoporous Titania from Aqueous Complex Titanil Oxalate Acid Solutions // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 388. № 4–6. P. 411–415. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.03.042>
9. *Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М., Коробко Е.В., Журавский Н.А., Новикова З.А.* Физико-химические и электрореологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов // *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. № 4. С. 506–512. <https://doi.org/10.7868/S0023291214040119>
10. *Xiaojing Xu, Xiqing Xu, Jiachen Liu, Wenhui Hong, Haiyan Du, Feng Hou* Low-Temperature Fabrication of  $Al_2O_3\text{-ZrO}_2$  ( $Y_2O_3$ ) Nanocomposites through Hot Pressing of Amorphous Powders // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 1. P. 15065–15071. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.168>
11. *Хайруллина А.И., Кашфразыева Л.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Ахметова А.Н.* Электрохимическое получение прекурсоров оксидных систем на основе титана // *Вестн. технол. ун-та.* 2022. Т. 25. № 6. С. 33–37. [https://doi.org/10.55421/1998-7072\\_2022\\_25\\_6\\_33](https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_6_33)
12. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. 350 с.
13. *Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И., Межевич Ж.В.* Физико-химические свойства оксида алюминия, синтезированного с использованием электрогенерированных реагентов // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 7. С. 1103–1110. <https://doi.org/10.1134/S0044453719070227>
14. *Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Хайруллина А.И.* Синтез высокодисперсных образцов системы  $Al_2O_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$  с использованием электрогенерированных реагентов // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 3. С. 264–270. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030060>
15. *Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Хайруллина А.И.* Физико-химические закономерности SPS-компактирования алюмоциркониевых высокодисперсных оксидов, полученных электрохимическим способом // *Физика и химия обраб. материалов.* 2017. № 3. С. 56–63.
16. *Иванов-Павлов Д.А., Конаков В.Г., Голубев С.Н., Ануфриков Ю.А.* Исследование взаимосвязи фазового состава керамик  $Y_2O_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  и их электрохимических характеристик // *Вестн. Санкт-Петербургского ун-та.* 2010. Т. 4. № 1. С. 142–148.
17. *Zhang D., Zeng F.* Structural, Photochemical and Photocatalytic Properties of Zirconium Oxide Doped  $TiO_2$  Nanocrystallites // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. № 3. P. 867–871. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.083>
18. *Leverkoehne M., Janssen R., Claussen C.* Phase Development of  $Zr_xAl_y\text{-Al}_2O_3$  Composites during Reaction Sintering of  $Al/ZrO_2/Al_2O_3$  Powder Mixtures // *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. V. 21. № 2. P. 179–183. <https://doi.org/10.1023/A:1014213719402>
19. *Jerebtsov D., Mikhailov G., Sverdina S.* Phase Diagram of the System  $Al_2O_3\text{-ZrO}_2$  // *Ceram. Int.* 2000. V. 26. № 8. P. 821–830. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00023-7)

20. *Yasin A.S., Obaid M., El-Newehy M.H., Al-Deyab S.S., Barakat Nasser A.M.* Influence of  $Ti_xZr_{(1-x)}O_2$  Nanofibers Composition on the Photocatalytic Activity toward Organic Pollutants Degradation and Water Splitting // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 9. P. 11876–11885. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.156>
21. *Yu G., Zhu L., Zhang G., Qin G., Fu H., Ji F., Zhao J.* Preparation and Characterization of the Continuous Titanium-Doped  $ZrO_2$  Mesoporous Fibers with Large Surface Area // *J. Porous Mater.* 2014. V. 21. P. 105–112. <https://doi.org/10.1007/s10934-013-9753-8>
22. *Song J., Wang X., Yan J., Yu J., Sun G., Ding B.* Soft Zr-Doped  $TiO_2$  Nanofibrous Membranes with Enhanced Photocatalytic Activity for Water Purification // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01969-w>
23. *Barakat N.A.M., Hassan A.A.Y., Matar S.M.E.-S., Awad M.O.A., Ali A.S.Y.*  $ZrO_2/TiO_2$  Nanofiber Catalyst for Effective Liquefaction of Agricultural Wastes in Subcritical Methanol // *Sep. Sci. Technol.* 2018. V. 53. P. 2628–2638. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1458876>
24. *Manan Dholakia, Sharat Chandra, Mathi Jaya S.* Properties of  $Y_2TiO_5$  and  $Y_2Ti_2O_7$  Crystals: Development of Novel Interatomic Potentials // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 739. P. 1037–1047. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.244>

УДК 546.561-31

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДА МЕДИ(I) НА МЕДНОЙ ФОЛЬГЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2023 г. Д. С. Зимбовский<sup>1, 2</sup>, А. Н. Баранов<sup>2</sup>, \*

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
Институтский пер., 9, Московская область, Долгопрудный, 141701 Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: anb@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 04.04.2023 г.

После доработки 09.05.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В работе рассмотрен процесс зарождения и роста слоя оксида меди(I) в ходе гидротермальной обработки медной фольги в щелочном растворе. На основании совокупности экспериментальных данных: результатов рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, а также расчетов свободной энергии Гиббса реакций, при использовании подхода Кабрера–Мотта был сделан вывод, что определяющими факторами в фазовом составе продукта и его морфологии оказываются концентрация гидроксид-анионов и содержание растворенного кислорода.

**Ключевые слова:** гидротермальный синтез, оксид меди(I), *p*-полупроводник, роль кислорода, основные стадии роста

**DOI:** 10.31857/S0002337X23070163, **EDN:** QSGZDZ

### ВВЕДЕНИЕ

Получение полупроводниковых материалов с *p*-типом проводимости является актуальной задачей при создании фотокатодов, используемых в составе фотоэлектрохимических ячеек. Для эффективной работы фотоэлектрода материал должен соответствовать большинству требований, предъявляемых к фотокатализаторам: оптимальная зонная структура, большая удельная поверхность, способность поглощать свет в широком диапазоне спектра солнечного света, стабильность в процессе использования и т.д. [1]. Среди полупроводников с *p*-типом проводимости большинству предъявляемых требований соответствует оксид меди (I). Он обладает оптимальной шириной запрещенной зоны ~2.0 эВ, что позволяет поглощать солнечный свет не только в УФ-, но и в видимом диапазоне. Потенциалы окисления и восстановления воды находятся в пределах запрещенной зоны полупроводника, что дает принципиальную возможность вести процесс разложения воды без приложения внешнего потенциала [2]. Кроме того, простота химического состава Cu<sub>2</sub>O позволяет для его получения использовать самые разнообразные методики, которые можно разделить на две группы исходя из основного источника меди для формирования оксидного слоя [3]:

1) осаждение слоя Cu<sub>2</sub>O путем восстановления катионов Cu<sup>2+</sup> из раствора (электроосаждение [4], золь–гель-синтез [5]);

2) формирование слоя Cu<sub>2</sub>O путем окисления медной подложки, в т.ч. через реакцию сопропорционирования (химическое и анодное окисление с термическим восстановлением [6], химическое окисление [7], гидротермальный синтез [8]).

Ранее нами было проведено экспериментальное сравнение достоинств и недостатков 4 выбранных методов синтеза [3, 9–12]. Также была измерена фотокаталитическая активность материалов, полученных по соответствующим методикам [3]. Гидротермальный способ получения слоев оксида меди(I) отличается от других методов (анодного и химического окисления меди с термическим восстановлением, электроосаждения) возможностью формирования на поверхности меди сплошного слоя Cu<sub>2</sub>O в одну стадию без использования сложного электрохимического оборудования и примеси сторонних компонентов [11]. Варьирование таких параметров, как температура, продолжительность процесса, состав и pH раствора, позволяет получать хорошо закристаллизованный оксид меди(I) с требуемой морфологией [8, 11, 12].



Поскольку экспериментальное изучение формирования оксида меди(I) было проведено ранее, в данной статье мы провели оценку термодинамических параметров и предложили описание основных стадий соответствующего процесса с позиций подхода Кабрера–Мотта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе рассмотрены образцы, полученные по методике, подробно описанной в [11, 12]. Суть данного метода заключается в гидротермальной обработке медной пластины в растворах NaOH (диапазон концентраций 0.1–1 моль/л) при 180°C в течение 1 ч. Морфологию полученных образцов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа высокого разрешения Supra 50 VP (LEO). Фазовый состав полученных материалов исследовали методами рентгеновской дифрактометрии с помощью рентгеновского дифрактометра с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате гидротермальной обработки медной пластины в водных растворах NaOH на поверхности подложки формируются крупные частицы со средними размерами от 2.0 до 3.3 мкм (рис. 1). В зависимости от концентрации гидроксида натрия при гидротермальной обработке меди на поверхности протекает рост частиц в форме полиэдров (при концентрациях NaOH < 0.5 моль/л) и в форме октаэдров (при концентрациях NaOH > 0.5 моль/л). Согласно гистограммам распределения (вставки на рис. 1), с ростом концентрации щелочи наблюдается увеличение размеров образующихся частиц на поверхности, вызванное интенсификацией процесса рекристаллизации [11].

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ), представленные в работах [11, 12], указывают на формирование слоя оксида меди(I) без примеси сторонних компонентов. Варьирование концентрации NaOH также влияет на сплошность формирующегося слоя: более равномерное покрытие наблюдается при концентрации щелочи 0.3 моль/л и является оптимальным при гидротермальном синтезе. Таким образом, рассмотрение протекающих процессов при гидротермальной обработке проводили для данной концентрации NaOH.

Кроме концентрации щелочи одним из ключевых параметров, влияющих на формирование  $\text{Cu}_2\text{O}$ , является количество кислорода в системе [11]. Для оценки влияния растворенного кислорода проведены два параллельных синтеза в 0.3 М

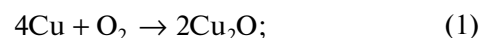
NaOH: первый раствор предварительно продували азотом, второй – кислородом в течение 15 мин. На рис. 2 представлены изображения поверхностей образцов, полученных в обедненном и обогащенном кислородом растворах.

При минимальном содержании кислорода в системе (рис. 2а) на поверхности подложки образуется слой, содержащий небольшое количество частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В случае образцов, полученного на воздухе и в обогащенной кислородом атмосфере (рис. 2б и 2в), на подложке образуется слой, состоящий из крупных кристаллов. Согласно данным РЭМ, синтез в условиях избытка кислорода приводит к формированию более плотного оксидного слоя с преимущественным формированием небольших частиц (~100–500 нм) по сравнению с образцом, полученным на воздухе. Такие отличия в морфологии слоя оксида меди(I), вероятно, связаны с ростом скорости зародышеобразования при увеличении содержания кислорода в системе.

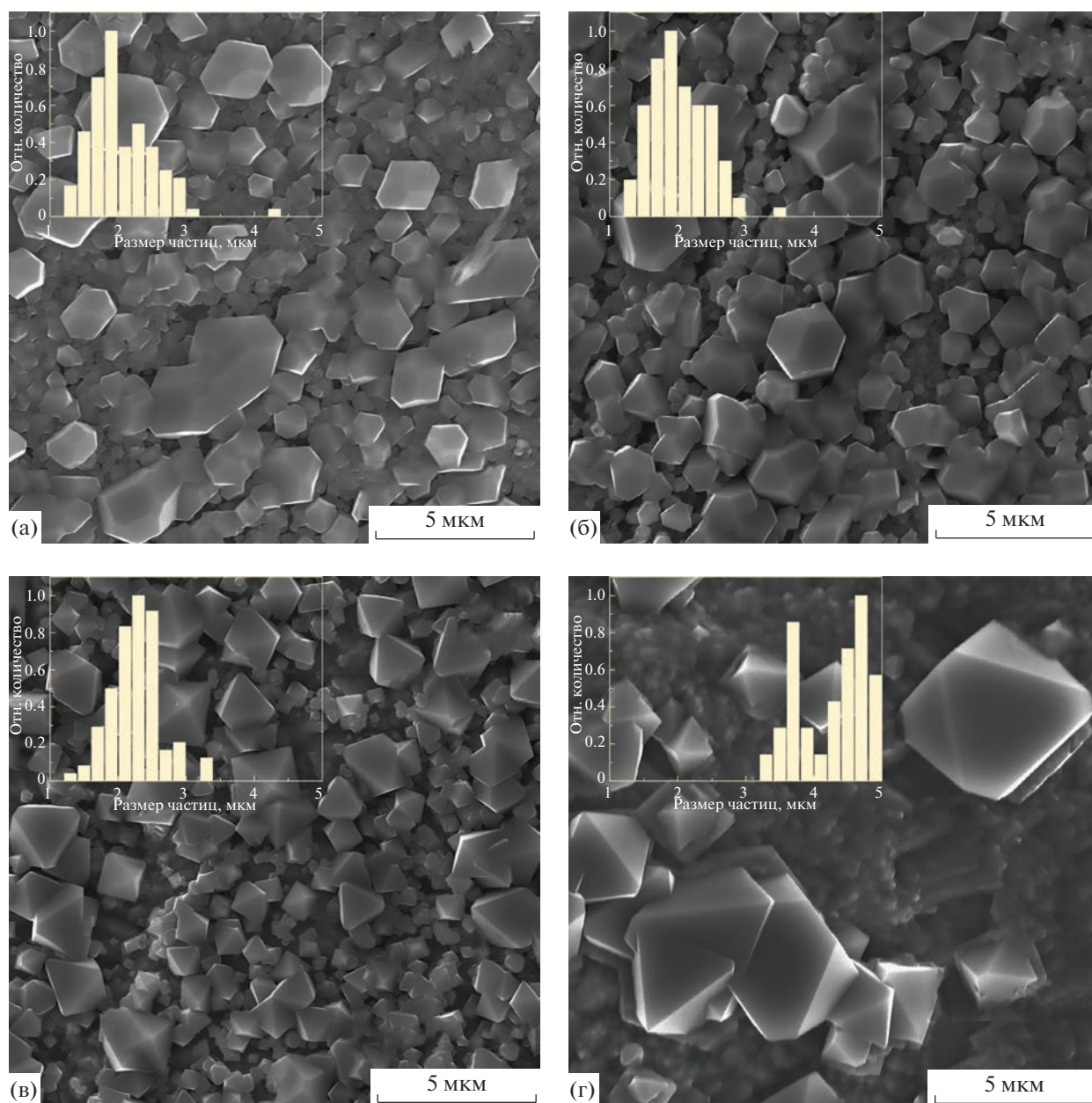
Рентгенограмма образца (рис. 3), полученного в растворе, продутом азотом, содержит максимумы, относящиеся к меди (ICDD № 89-2838) и низкоинтенсивный рефлекс при  $2\theta = 36.4^\circ$  фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  (ICDD № 78-2076). Рентгенограммы образцов, полученных в обогащенной кислородом среде, содержат четыре интенсивных максимума  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Количество и интенсивность рефлексов, соответствующих оксидной фазе, ниже для образцов, полученных в обедненной кислородом атмосфере, что согласуется с изображениями РЭМ. Таким образом, кислород в системе выполняет ключевую роль в процессе роста слоя оксида меди(I).

На микрофотографиях полученных образцов (рис. 1 и 2) можно отметить присутствие шероховатого нижнего слоя и верхнего слоя, состоящего из полиэдрических частиц. Таким образом, на основании полученных данных РФА и РЭМ можно предположить две основные стадии формирования слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$ :

1) взаимодействие растворенного кислорода с поверхностью медной подложки и образование оксидного слоя на поверхности, толщина которого зависит от концентрации кислорода над слоем раствора (рис. 2)



2) растворение–осаждение  $\text{Cu}_2\text{O}$  через стадию формирования в щелочной среде растворимых комплексов состава  $\text{Cu}(\text{OH})_n^m$  как промежуточных соединений рекристаллизации оксидного слоя и постепенное изменение его морфологии (рис. 1).



**Рис. 1.** Микрофотографии образцов, полученных гидротермальной обработкой меди при 180°C в течение 1 ч в водном растворе NaOH с концентрациями: 0.1 (а), 0.3 (б), 0.5 (в), 1 моль/л (г); на вставках – распределение частиц по размерам.

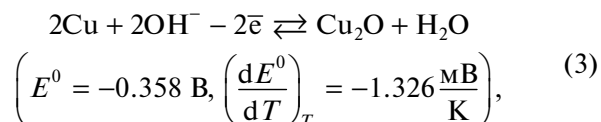
Для количественной оценки возможности протекания соответствующих окислительно-восстановительных реакций при гидротермальной обработке медной пластины был проведен расчет соответствующих значений свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) по уравнению

$$\Delta G = -nF\Delta E, \quad (2)$$

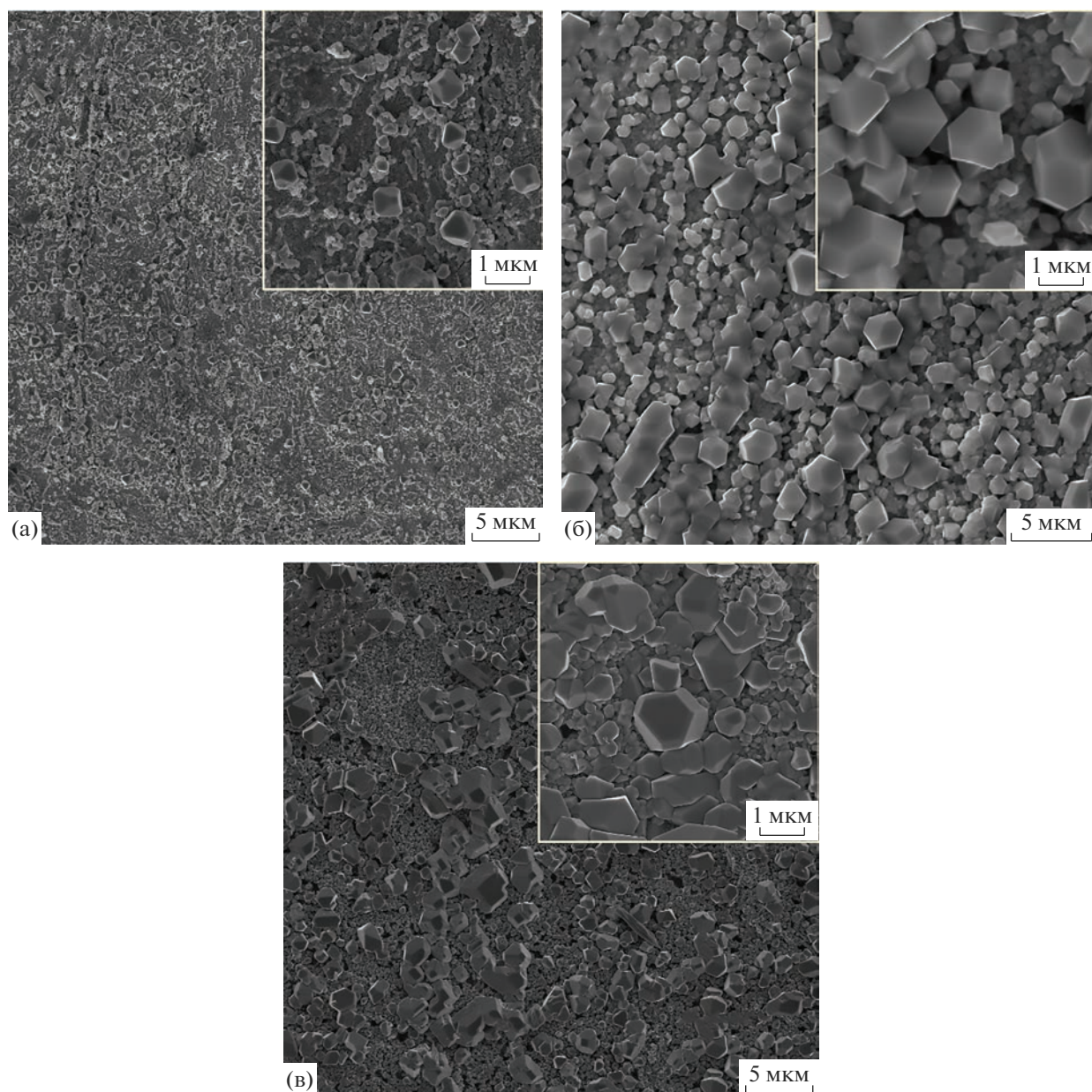
где  $n$  – количество электронов,  $F$  – постоянная Фарадея,  $\Delta E$  – ЭДС окислительно-восстановительной реакции.

Значение  $\Delta E$  может быть рассчитано с использованием уравнения Нернста. В качестве стандартных потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных реакций использовали значения, представленные в работах [13, 14].

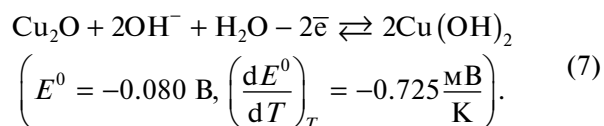
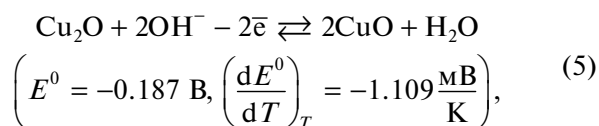
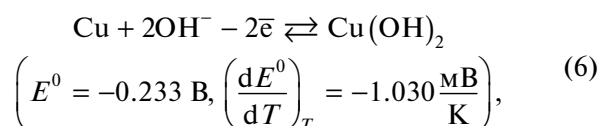
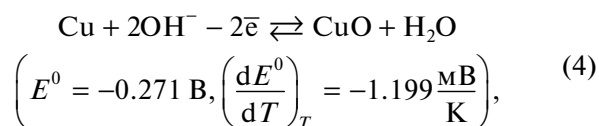
Окисление:







**Рис. 2.** РЭМ-изображения образцов, полученных гидротермальной обработкой меди при 180°C в течение 1 ч в 0.3 М растворах NaOH: а – образец, продутый током азота, б – без предварительной продувки (на воздухе), в – продутый током кислорода.



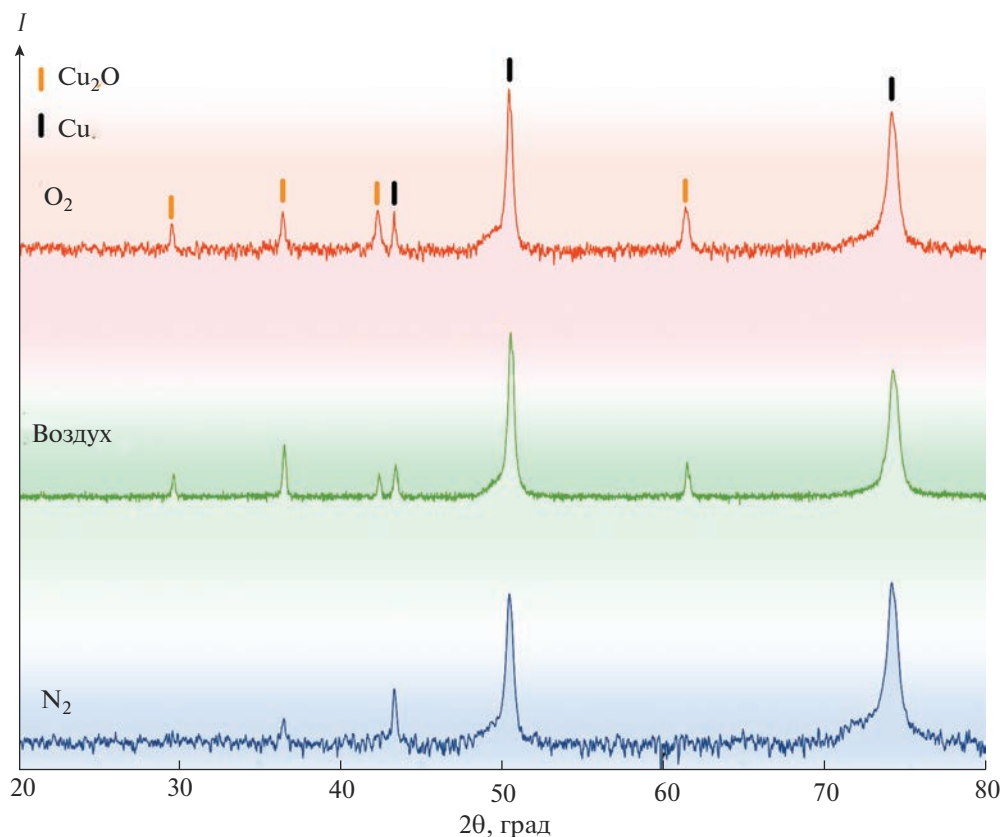
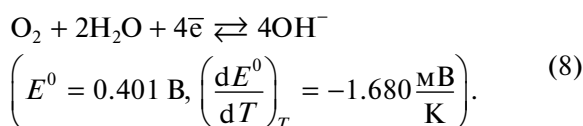


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных гидротермальной обработкой меди при 180°C в течение 1 ч в 0.3 М растворах NaOH: продутый ток азота, продутый ток кислорода и полученный на воздухе.

Восстановление:



С учетом того, что в левой части уравнений (3)–(7) содержится одинаковое количество электронов и гидроксид-анионов, общий вид уравнения Нернста для данных реакций будет иметь вид

$$E_x = -E_x^0 - (T - 298) \left( \frac{dE^0}{dT} \right)_T^x + \frac{RT}{2F} \ln \left( \gamma_{\pm} [\text{OH}^-] \right)^2, \quad (9)$$

где  $E_x^0$  – стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары, В;  $\left( \frac{dE^0}{dT} \right)_T^x$  – изотермический температурный коэффициент, В/К;  $\gamma_{\pm} = 0.605$  – коэффициент активности NaOH при 453 К и концентрации 0.3 моль/л

[15];  $[\text{OH}^-] = 0.3$  моль/л – концентрация NaOH;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура синтеза (453 К).

В случае полуреакции восстановления (уравнение (8)) при расчете потенциала следует учитывать концентрацию кислорода, участвующего в процессе:

$$E_{\text{восст}} = E_{\text{восст}}^0 + (T - 298) \left( \frac{dE^0}{dT} \right)_T^{\text{восст}} - \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{\gamma_{\pm} [\text{OH}^-]^4}{[\text{O}_2]} \right), \quad (10)$$

где  $[\text{O}_2]$  – концентрация растворенного кислорода в системе, моль/л.

Концентрация растворенного в щелочи кислорода зависит от парциального давления кислорода в системе, температуры, концентрации электролита [16, 17]:

$$[\text{O}_2] = p_{\text{O}_2} \left( 1 + 0.102 [\text{OH}^-]^{4.309} \right)^{-0.3} \text{ К}, \quad (11)$$

$$\text{где } K = \exp \left\{ \frac{0.046T^2 + 203.35T \ln \left( \frac{T}{298} \right) - (299.378 \times 0.092T)(T - 298) - 20591}{8.3144T} \right\};$$

$p_{O_2} = 0.322$  атм – парциальное давление кислорода при 453 К [16].

В соответствии с уравнениями (9)–(11) ЭДС соответствующих окислительно-восстановительных реакций равняется:

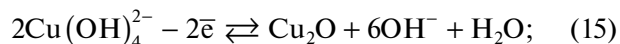
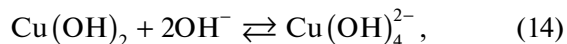
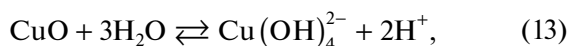
$$\Delta E = E_B + E_{ок} = E_B^0 - E_{ок}^0 + (T - 298) \times \left( \left( \frac{dE^0}{dT} \right)_B - \left( \frac{dE^0}{dT} \right)_{ок} \right) + \frac{RT}{4F} \ln ([O_2]), \quad (12)$$

где  $E_B$  и  $E_{ок}$  – соответствующие потенциалы полу-реакций восстановления и окисления.

Значения доверительных интервалов для ЭДС и энергии Гиббса были рассчитаны с использованием регрессионного анализа линейной зависимости ЭДС от температуры и на основании уравнения (2). Значения параметров  $\Delta G$  и  $\Delta E$ , рассчитанные по уравнениям (2) и (12) для протекающих в системе реакций, представлены в табл. 1.

Согласно результатам, представленным в табл. 1, образование  $Cu_2O$ ,  $CuO$  и  $Cu(OH)_2$  является термодинамически выгодными процессами. Основываясь на данных РФА, единственным продуктом реакции в данной системе является  $Cu_2O$  (рис. 3). Отсутствие оксида и гидроксида меди(II) можно объяснить следующими процессами:

1) их растворением с образованием тетрагидроксокупрат-комплексов (уравнения (13) и (14)) и последующей рекристаллизацией в соответствии с уравнением (15) [18–20]:



2) протеканием процессов сопропорционирования, уравнения реакций которых представлены в табл. 1.

Рассмотренный термодинамический подход позволяет обосновать образование целевой фазы оксида меди(I), а также синтез и растворение побочных продуктов в процессе гидротермальной обработки меди при 180°C в растворе 0.3 М NaOH. В то же время формирование соответствующей морфологии оксидного слоя определяется кинетикой данного процесса.

Кинетические процессы формирования слоя оксида меди(I) могут быть объяснены в рамках механизма Кабрера–Мотта, который был разработан для процессов окисления металлов при относительно низких температурах [21]. В соответствии с данным подходом на начальной стадии предполагается процесс переноса заряженных частиц в первичной оксидной пленке, образовавшейся в результате хемосорбции кислорода, с последующей окислительно-восстановительной реакцией и образованием тонкого слоя оксида меди(I). На второй стадии происходит дальнейший перенос электронов из металла через слой оксида к сорбированным молекулам кислорода и их восстановление. Перенос электрона может происходить в результате термоионной эмиссии или туннельного эффекта, в результате чего на интерфейсе  $Cu/Cu_2O$  образуются катионы  $Cu^+$ , а на

**Таблица 1.** Значения  $\Delta E$  и  $\Delta G$  реакций, протекающих в процессе гидротермальной обработки медной пластины при 453 К в 0.3 М NaOH

Уравнение реакции	$\Delta E$ , В	$\Delta G$ , кДж/моль
$4Cu + O_2 \rightleftharpoons 2Cu_2O$	$0.527 \pm 0.008$	$-101 \pm 2$
$2Cu + O_2 \rightleftharpoons 2CuO$	$0.420 \pm 0.008$	$-81 \pm 2$
$2Cu_2O + O_2 \rightleftharpoons 4CuO$	$0.322 \pm 0.008$	$-62 \pm 2$
$2Cu + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Cu(OH)_2$	$0.356 \pm 0.008$	$-68 \pm 2$
$4Cu_2O + O_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 4Cu(OH)_2$	$0.156 \pm 0.008$	$-30 \pm 2$
$Cu + CuO \rightleftharpoons Cu_2O$	$0.205 \pm 0.005$	$-39 \pm 1$
$Cu + Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu_2O + H_2O$	$0.371 \pm 0.005$	$-72 \pm 1$

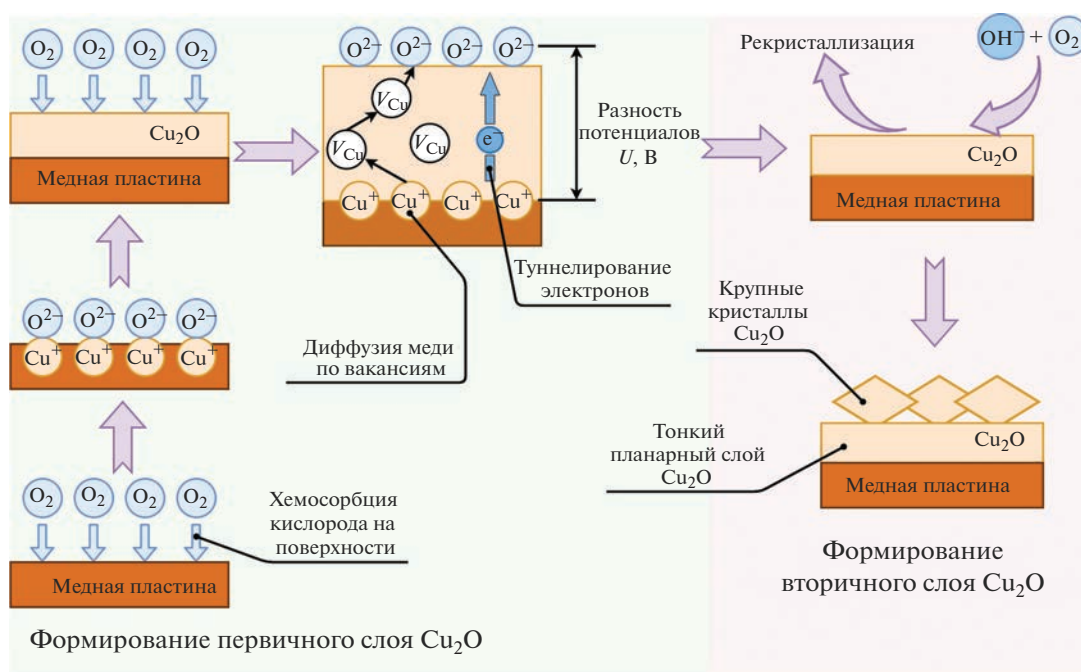


Рис. 4. Схема образования слоя Cu<sub>2</sub>O в процессе гидротермального роста.

поверхности анионы O<sup>2-</sup>, что создает сильное электрическое поле внутри оксида и способствует миграции катионов через оксидный слой. Слой Cu<sub>2</sub>O обогащается катионными вакансиями, что приводит к преимущественной диффузии меди через слой оксида к его поверхности [22].

Данный механизм описывает рост тонкого поликристаллического слоя Cu<sub>2</sub>O, через который возможно туннелирование электронов. Формирование данного слоя можно наблюдать на всех изображениях РЭМ (рис. 1) в промежутках между крупными частицами. Параллельно с образованием оксидной фазы протекают процессы ее растворения на границе с электролитом и последующей рекристаллизации. Процесс рекристаллизации приводит к росту на поверхности подложки крупных частиц. В результате между процессами роста исходной пленки и рекристаллизации устанавливается равновесие, которое приводит к образованию двухслойной однофазной пленки Cu<sub>2</sub>O на поверхности меди (рис. 4).

Сплошность образующегося слоя Cu<sub>2</sub>O нелинейно зависит от содержания щелочи в системе, увеличиваясь с ростом концентрации NaOH до 0.3 моль/л (рис. 16). Дальнейшее повышение концентрации щелочи приводит к смещению равновесия реакции (15) в сторону растворимого комплекса Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> и ускорению процесса рекристалли-

зации с образованием крупных, отдельно лежащих кристаллов (рис. 1г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании расчета свободной энергии Гиббса реакций, протекающих в процессе гидротермальной обработки меди в растворе NaOH, показано, что основным продуктом в данной системе является Cu<sub>2</sub>O, что согласуется с ранее полученными экспериментальными результатами. Рассмотрение процесса роста Cu<sub>2</sub>O в рамках механизма Кабрера–Мотта позволяет обосновать формирование двухслойной пленки оксида меди(I), образующейся в результате роста тонкого планарного слоя Cu<sub>2</sub>O с последующей поверхностной рекристаллизацией.

Представленные в работе термодинамический и кинетический подходы, а также экспериментальные данные указывают на то, что концентрации кислорода и гидроксид-анионов являются определяющими факторами при гидротермальном синтезе. Растворенный кислород выступает в качестве окислителя, а его сорбция на поверхности меди активизирует рост слоя Cu<sub>2</sub>O в гидротермальных условиях. Анионы OH<sup>-</sup> участвуют в процессах растворения и рекристаллизации, определяя конечный состав и морфологию оксидного слоя.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Navarro R.M., del Valle F., Villoria de la Mano J.A., Álvarez-Galván M.C., Fierro J.L.G.* Photocatalytic Water Splitting under Visible Light. Concept and Catalysts Development // *Adv. Chem. Eng.* 2009. V. 36. № 9. P. 111–143.  
[https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(09\)00404-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(09)00404-9)
2. *Baran T., Visibile A., Busch M., He X., Wojtyła S., Rondini S., Minguzzi A., Vertova A.* Copper Oxide-Based Photocatalysts and Photocathodes: Fundamentals and Recent Advances // *Molecules*. 2021. V. 26. № 23. P. 7271.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26237271>
3. *Зимбовский Д.С., Баранов А.Н.* Синтез гетероструктур на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$  и их фотокаталитические свойства в реакции разложения воды // *Неорганические материалы*. 2020. Т. 56. № 4. С. 385–392.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20040156>
4. *Bijani S., Schrebler R., Dalchiele E.A., Gabás M., Martínez L., Ramos-Barrado J.R.* Study of the Nucleation and Growth Mechanisms in the Electrodeposition of Micro- and Nanostructured  $\text{Cu}_2\text{O}$  Thin Films // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 43. P. 21373–21382.  
<https://doi.org/10.1021/jp208535e>
5. *Halin D.S.C., Talib I.A., Daud A.R., Hamid M.A.A.* Characterizations of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating Technique with Different Additives for the Photoelectrochemical Solar Cell // *Int. J. Photoenergy*. 2014. V. 2014. P. 352156.  
<https://doi.org/10.1155/2014/352156>
6. *Deo M., Ogale S.* Crystal Facet Control for the Stability of p- $\text{Cu}_2\text{O}$  Nanoneedles as Photocathode for Photoelectrochemical Activity // *Mater. Today Proc.* 2018. V. 5. № 11. P. 23482–23489.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.11.092>
7. *Jin Z., Hu Z., Yu J.C., Wang J.* Room Temperature Synthesis of a Highly Active  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  Photocathode for Photoelectrochemical Water Splitting // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 36. P. 13736–13741.  
<https://doi.org/10.1039/C6TA05274F>
8. *Pan L., Zou J.-J., Zhang T., Wang S., Li Z., Wang L., Zhang X.*  $\text{Cu}_2\text{O}$  Film via Hydrothermal Redox Approach: Morphology and Photocatalytic Performance // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 30. P. 16335–16343.  
<https://doi.org/10.1021/jp408056k>
9. *Зимбовский Д.С., Чурагулов Б.Р.* Пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , полученные химическим и анодным окислением на поверхности медной фольги // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54. № 7. С. 694–702.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18070072>
10. *Zimbovskiy D.S., Gavrilov A.I., Churagulov B.R.* Synthesis of Copper Oxides Films via Anodic Oxidation of Copper Foil Followed by Thermal Reduction // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 347. P. 012010.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012010>
11. *Зимбовский Д.С., Чурагулов Б.Р., Баранов А.Н.* Гидротермальный синтез пленок  $\text{Cu}_2\text{O}$  на поверхности металлической меди в растворе  $\text{NaOH}$  // *Неорганические материалы*. 2019. Т. 55. № 6. С. 623–627.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19060174>
12. *Zimbovskii D.S., Baranov A.N.* One-Step Hydrothermal Surface Oxidation of Copper Foil for Photocatalytic Water Splitting // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 525. P. 012018.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012018>
13. *Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотиной А.М. Л.: Химия, 1981. 488 с.*
14. *Bratsch S.G.* Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1989. V. 18. № 1. P. 1–21.  
<https://doi.org/10.1063/1.555839>
15. *Pabalan R.T., Pitzer K.S.* Thermodynamics of  $\text{NaOH}(\text{aq})$  in Hydrothermal Solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51. № 4. P. 829–837.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90096-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90096-2)
16. *Tromans D.* Modeling Oxygen Solubility in Water and Electrolyte Solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. № 3. P. 805–812.  
<https://doi.org/10.1021/ie990577t>
17. *Tromans D.* Oxygen Solubility Modeling in Inorganic Solutions: Concentration, Temperature and Pressure Effects // *Hydrometallurgy*. 1998. V. 50. № 3. P. 279–296.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00060-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00060-7)
18. *Palmer D.A.* Solubility Measurements of Crystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Aqueous Solution as a Function of Temperature and pH // *J. Solution Chem.* 2011. V. 40. № 6. P. 1067–1093.  
<https://doi.org/10.1007/s10953-011-9699-x>
19. *Palmer D.A.* The Solubility of Crystalline Cupric Oxide in Aqueous Solution from 25 to 400°C // *J. Chem. Thermodyn.* 2017. V. 114. P. 122–134.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.03.012>
20. *Giri S.D., Sarkar A.* Electrochemical Study of Bulk and Monolayer Copper in Alkaline Solution // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 3. P. 11252–11259.  
<https://doi.org/10.1149/2.0071605jes>
21. *Cabrera N., Mott N.F.* Theory of the Oxidation of Metals // *Reports Prog. Phys.* 1949. V. 12. № 1. P. 163–184.  
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/12/1/308>
22. *Жук Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.

УДК 538.956

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ(II), СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

© 2023 г. И. В. Карпов<sup>1, 2, \*</sup>, А. В. Ушаков<sup>1, 2</sup>,  
Л. Ю. Федоров<sup>1, 2</sup>, Е. А. Гончарова<sup>1, 2</sup>, М. В. Брунгардт<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр  
Сибирского отделения Российской академии наук”, Академгородок ул., 50, Красноярск, 660036 Россия

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

\*e-mail: [sfu-unesco@mail.ru](mailto:sfu-unesco@mail.ru)

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Исследовано влияние размера наночастиц оксида меди на их электрофизические свойства. Синтезируемые методом вакуумно-дугового осаждения наночастицы охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии для определения их фазового состава и размеров. Показано, что с увеличением температуры подложки при осаждении от 300 до 600 К растет размер образующихся наночастиц от 5.4 до 37.7 нм. Частотные зависимости проводимости, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь, определенные в интервале от 20 Гц до 1 МГц, демонстрируют размернозависимое поведение наночастиц CuO. В рассматриваемом диапазоне размеров различия диэлектрических характеристик образцов связаны с конкурирующим вкладом резистивной и емкостной составляющих для частиц и межзеренных/ межчастичных границ.

**Ключевые слова:** оксид меди, дуговой разряд, диэлектрическая проницаемость, проводимость

**DOI:** 10.31857/S0002337X23070072, **EDN:** PTWIYW

### ВВЕДЕНИЕ

CuO является полупроводником *p*-типа с высокой диэлектрической проницаемостью и узкой шириной запрещенной зоны, составляющей 1.2–1.8 эВ [1]. Большой интерес к наноструктурированным оксидам меди обусловлен тем, что они относительно легко синтезируются в чистом виде. Оксидам меди присуща высокая каталитическая активность [2]. В работе [3] показана способность CuO вступать в фарадеевские окислительно-восстановительные реакции, что предопределяет его псевдоконденсаторные свойства в целях накопления энергии. Возможность адсорбции/десорбции кислорода поверхностью CuO делает возможным его применение в газовых датчиках [4], а продуцирование глюконовой кислоты в реакции CuO с глюкозой – в неферментативных биосенсорах [5].

Наночастицы оксида меди можно получить различными методами. В частности, большое распространение получили химические или электрохимические реакции. Сюда можно отнести гидротермальное и сольвотермическое осаждение [6, 7],

термическое разложение ацетатов меди при высокой температуре в присутствии поверхностно-активных веществ [8], поверхностный гидротермальный синтез с использованием CuSO<sub>4</sub> [9]. Эти методы достаточно просты, в т.ч. при низкой температуре, дают возможность контроля над размером и морфологией и позволяют получить как одно- так и многофазные соединения. Однако же неотъемлемые при осаждении операции по промывке, сушке, отжигу синтезируемого материала с целью удаления гидроксидов и кристаллизации в требуемой фазе могут способствовать снижению химической активности получаемого продукта.

Менее распространены физические методы: плазмодинамический синтез [10], лазерная абляция [11], газофазное осаждение. Развиваемый авторами метод получения наночастиц оксидов из распыляемых в кислородсодержащей плазме переходных металлов позволяет получать стехиометрические соединения установленной дисперсности в едином процессе.

Наноразмерное состояние материалов, локальные структурные дефекты и остаточные механиче-

ские напряжения в частицах, модификация зонной структуры, адсорбция газов, процессы на границах зерен приводят к значительному отличию их электрофизических свойств от объемных материалов [12]. Однако, что еще более примечательно, даже небольшие отличия в размерах наночастиц приводят к заметным изменениям электрофизических характеристик, как это было показано, например, для наночастиц оксида никеля [13, 14].

Целью настоящей работы являлось исследование диэлектрических свойств наночастиц оксида меди (CuO) различной дисперсности. Были рассмотрены температурные и частотные зависимости диэлектрических свойств, а также проводимость на переменном и постоянном токе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанопорошка CuO проводился по методу, подробно описанному в [15, 16]. Распыление медного катода проводили при токе дугового разряда 150 А. Расстояние между катодом и анодом составляло 60 мм. Распыляемый катод – медь высокой чистоты (99.99%) – диаметром 80 и длиной 50 мм был установлен на охлаждаемый водой медный токоввод. Для осуществления плазмохимических реакций в камеру, после предварительной откачки до давления до  $3 \times 10^{-4}$  Па, напускалась газовая смесь 30 об. % O<sub>2</sub> от подачи плазмообразующего газа Ar. Синтез наночастиц проводился при базовом давлении 70 Па. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовалась однородная оболочка вокруг плазменного факела. Продукты реакции осаждались на полусферическом коллекторе из нержавеющей стали, расположенном на расстоянии 300 мм от катода и имеющем возможность поддержания заданной температуры. В данной работе были рассмотрены образцы порошков CuO трех размерных групп, полученных при различной температуре подложки во время осаждения (300, 450 и 600 К).

Фазовый состав полученных образцов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в монохроматизированном CuK<sub>α</sub>-излучении ( $\lambda = 0.15406$  нм). Количественный анализ дифрактограмм проведен с помощью программы полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4. Для идентификации рентгенограмм использованы базы данных PDF-4+ от International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Морфологический состав образцов изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭ) проводились на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре РНОIBOS 150MCD9, SPECS GmbH при возбуждении излучением AlK<sub>α</sub> рентгеновской трубки. Для количественного анализа использовалось программное обеспечение Casa XPS.

Диэлектрическое поведение образцов изучали с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х с модулем частотного анализатора FRA-24М (Electrochemical Instruments, Россия). Рассматривался диапазон частот 20 Гц–1 МГц и температур в диапазоне 85–300 К с шагом 5 К.

Электрофизические исследования проводились по схеме плоского конденсатора на образцах в виде спрессованных таблеток (при давлении  $P = 100$  кПа). Покрытие серебряной пастой с обеих сторон играло роль электродов. Подключение прибора осуществлялось в двухконтактной конфигурации.

Амплитуда синусоидального напряжения выбиралась в пределах 200–250 мВ. Предполагалась простая параллельная схема замещения RC-контура [17]. Для обработки экспериментальных данных использовалось программное обеспечение ES8 от производителя потенциостата, а также MS Excel.

Действительная ( $\epsilon'$ ) и мнимая ( $\epsilon''$ ) компоненты комплексной диэлектрической проницаемости рассчитывались по формулам

$$\epsilon' = \frac{Cd}{S\epsilon_0}, \quad \epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \phi, \quad (1)$$

где  $C$  – емкость,  $d$  – толщина образца (расстояние между обкладками плоского конденсатора),  $S$  – площадь поперечного сечения (м<sup>2</sup>),  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума ( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы наночастиц, осажденных при температурах подложки 300, 450 и 600 К в течение 30 мин. Видно, что с ростом температуры подложки интенсивность пиков увеличивается. Это свидетельствует о повышении кристалличности образцов и росте размера областей когерентного рассеяния (ОКР) с увеличением температуры. Для расчета среднего размера кристаллитов образцов CuO были использованы рефлексы  $\bar{1}11$ ,  $111$ ,  $\bar{2}02$ . Согласно полученным результатам, размером кристаллитов можно легко управлять, изменяя температуру подложки при конденсации кластеров. Можно было выделить три размерные группы частиц с вычисленным с помощью программы PowderCell 2.4 значе-

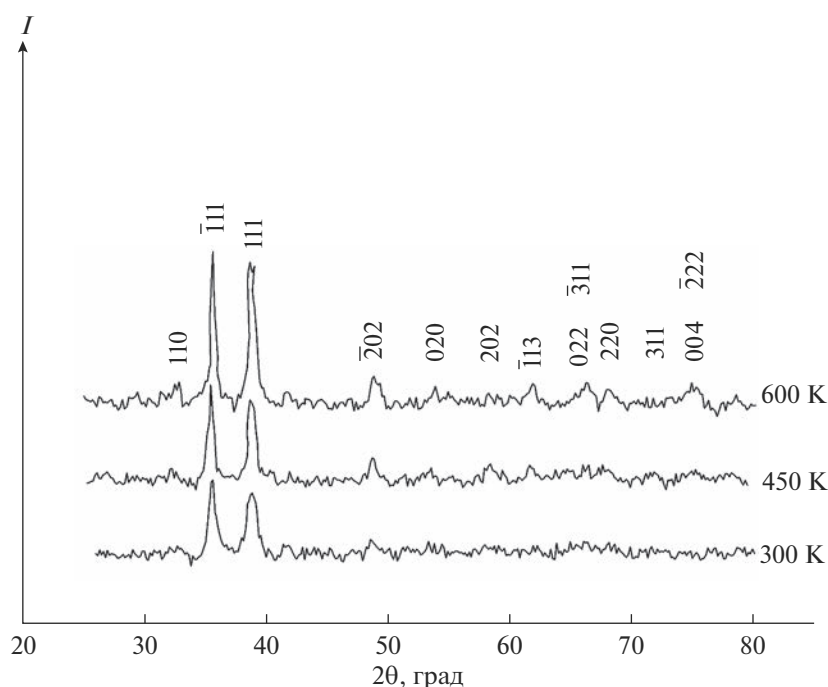


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{CuO}$ , осажденных при температурах подложки 300, 450 и 600 К в течение 30 мин.

нием размера кристаллитов – 5.4, 15.2 и 37.7 нм для 300, 450 и 600 К соответственно (далее используется обозначение РГ5, РГ15, РГ38). Размеры частиц в каждой группе, по данным ПЭМ, были равны: 3–10 нм в РГ5, 12–20 нм в РГ15 и 32–45 нм в РГ38. Некоторое отличие среднего размера частиц по данным ПЭМ и рентгенографии вызвано тем, что зачастую отдельные наночастицы не являются монокристаллическими и состоят из “зерен” либо представляют собой агломераты из мелких частиц, которые невозможно дезагрегировать.

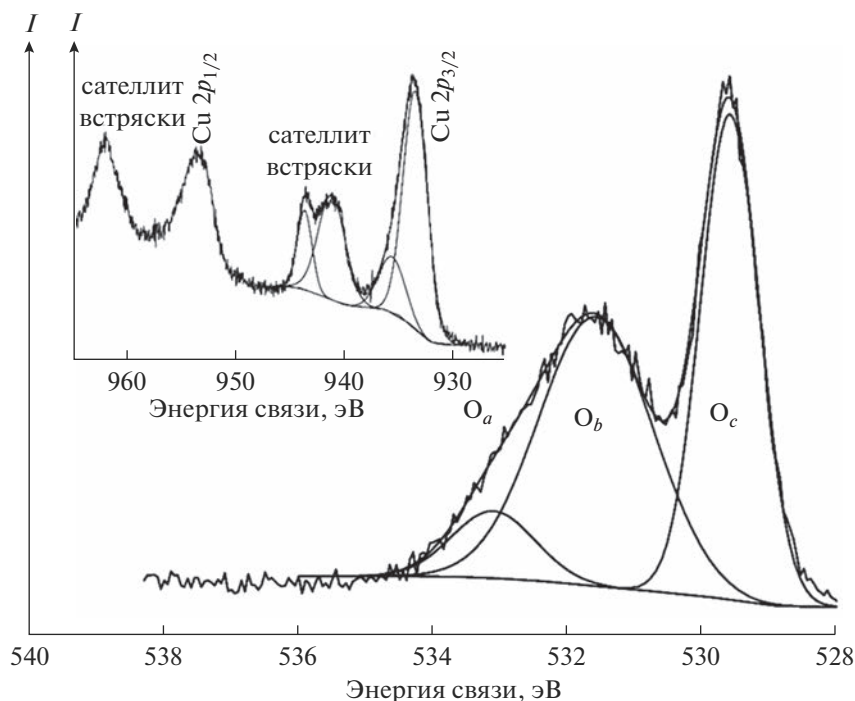
Для подтверждения элементного и химического анализа поверхности наночастиц  $\text{CuO}$  были изучены РФЭ-спектры, которые представлены на рис. 2. Определение химического и электронного состояния меди и кислорода на поверхности наночастиц  $\text{CuO}$  проводили по линиям  $\text{Cu } 2p$ ,  $\text{O } 1s$ . На рис. 2 также представлены результаты подгонки функциями Гаусса и Лоренца.

На поверхности наночастиц формируется оксид меди  $\text{CuO}$ , характеризующийся практически одним состоянием меди (дублет  $\text{Cu } 2p_{3/2-1/2}$  с расщеплением 19.9 эВ,  $E_{\text{св}}(\text{Cu } 2p_{3/2}) = 933.3$  эВ). В спектре  $\text{Cu } 2p$  присутствует характерный для состояния  $\text{Cu}^{2+}$  сателлит встряски, отстоящий на ~9 эВ от основного пика. Отмечается небольшое присутствие меди в состоянии  $\text{Cu}^{3+}$  (пик при ~936 эВ) [12], что обусловлено особенностями синтеза.

В спектре  $\text{O } 1s$  присутствует основная компонента  $\text{O}_c$ , соответствующая кислороду в составе оксида  $\text{CuO}$ , характеризующаяся энергией связи  $E_{\text{св}}(\text{O } 1s) = 529.3$  эВ, а также наблюдается вторая компонента  $\text{O}_b$  в виде хорошо выраженного плеча с  $E_{\text{св}}(\text{O } 1s) = 531.2$  эВ. Ранее сообщалось [18], что этот пик может развиваться с увеличением потери кислорода и может быть связан с  $\text{O}_2$  в кислородно-дефицитных областях. Таким образом, компонента  $\text{O}_b$  может быть связана с концентрацией кислородных вакансий. Расчет показал относительное содержание данной компоненты 46%.

Морфология частиц была оценена по снимкам ПЭМ. На рис. 3 представлена типичная микрофотография синтезированного нанопорошка оксида меди (образец РГ5). Наночастицы являются сильно агломерированными. Отдельные частицы имеют сферическую форму, а преобладающие размеры ОКР зависели от условий получения (температуры подложки).

На рис. 4 показаны зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) наночастиц  $\text{CuO}$  как функция температуры ( $T$ ) на различных фиксированных частотах. Для синтезированных наночастиц  $\text{CuO}$   $\epsilon'$  при низкой температуре не зависит от приложенной частоты. При этом значение  $\epsilon'$  составило 2.9 для частиц РГ5, 4.3 для частиц РГ15 и 10.9 для частиц РГ38. Диэлектрическая проницаемость увеличивается при из-



**Рис. 2.** РФЭ-спектр O 1s наночастиц CuO при температуре 300 К; на вставке – РФЭ-спектр Cu 2p наночастиц CuO при температуре 300 К.

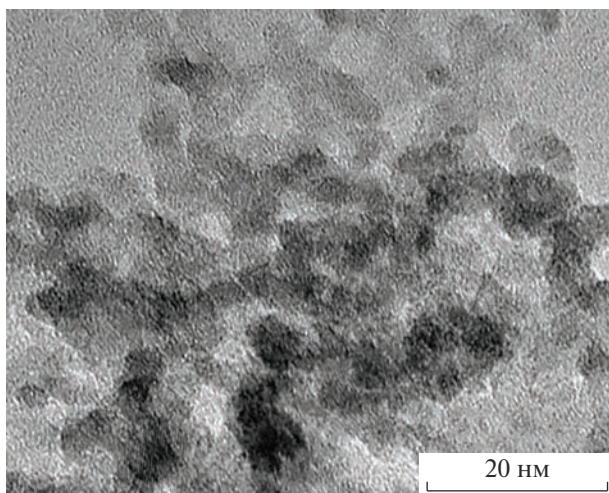
менении размера кристаллитов от 5 до 38 нм. При повышении температуры диэлектрическая проницаемость увеличивается, становясь постоянной. Из рис. 4 видно, что наночастицы CuO демонстрируют высокое значение  $\epsilon'$  при комнатной температуре, которое составляет около  $\approx 10^4$ . Соответствующее изменение коэффициента диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) в зависимости от темпера-

туры для выбранных частот также показано на рис. 4.

На зависимости  $\text{tg}\delta$  от температуры наблюдаются пики в том же диапазоне частот, в котором происходит резкое увеличение диэлектрической проницаемости. Такое же поведение  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  ранее зафиксировано для наночастиц CuO авторами [19]. При увеличении частоты положение пика ( $T_p$ ) для всех размеров частиц смещается в сторону более высоких температур. Смещение пика и увеличение его величины указывают на активацию процессов, вызванных термическим воздействием. Энергия активации определялась по положению пика ( $T_p$ ) из данных  $\text{tg}\delta(T, f)$  с использованием соотношения Аррениуса  $f = f_0 \exp(E_\alpha/k_B T_p)$  (рис. 5), где  $f_0$  – предэкспоненциальный член,  $E_\alpha$  – энергия активации,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Полученные параметры составили:  $E_\alpha = 0.24$  эВ,  $f_0 = 3.57 \times 10^{10}$  Гц для частиц PГ5; 0.20,  $1.97 \times 10^{10}$  для частиц PГ15 и 0.17,  $1.9 \times 10^{11}$  для частиц PГ38.

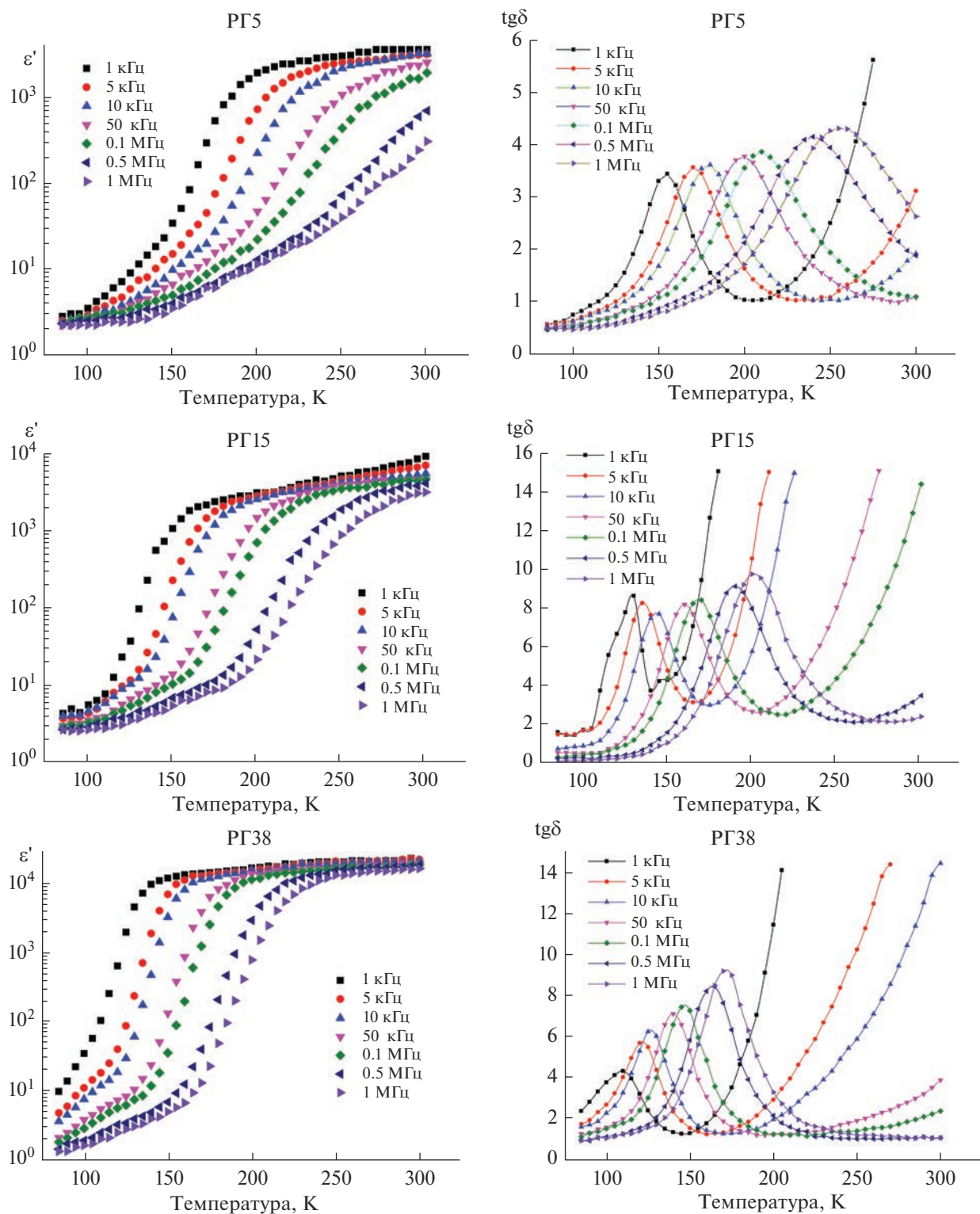
Частотно-зависимая проводимость на переменном токе наночастиц CuO может быть представлена выражением, ранее использовавшимся для систем с прыжковой проводимостью и потенциальным барьером [20, 21]:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s, \quad (2)$$



**Рис. 3.** Типичное ПЭМ-изображение нанодисперсных частиц оксида меди (образец PГ5).





**Рис. 4.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) наночастиц CuO указанных размерных групп на различных фиксированных частотах.

где  $\sigma_{dc}$  – частотно-независимый член,  $A$  – коэффициент пропорциональности,  $s$  – показатель степени ( $s < 1$ ), зависящий от температуры. Такой

подход может быть применим для наночастиц CuO вследствие их электрически неоднородной микроструктуры (наличие на поверхности нано-



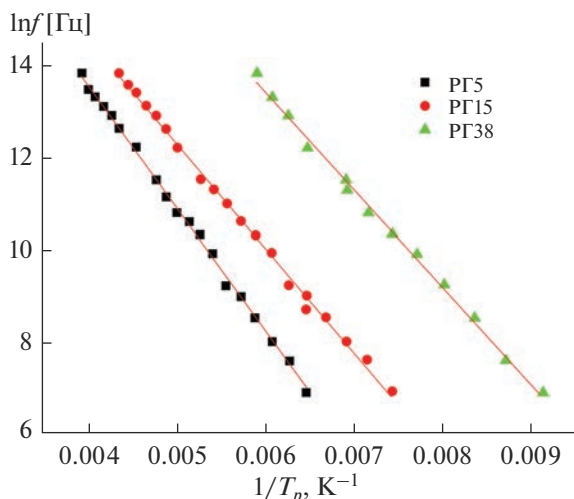


Рис. 5. Зависимости  $f$  от  $1/T_p$  для наночастиц указанных размерных групп с аппроксимацией данных с помощью уравнения Аррениуса.

частиц разновалентных ионов меди и кислородных вакансий).

Зависимость проводимости на переменном токе, вычисленной по уравнению (2), при комнатной температуре от частоты приложенного поля показана на рис. 6. Видно, что в области низких частот преобладает проводимость постоянного тока. Самую низкую проводимость проявили наночастицы CuO образца PG5. Вероятнее всего, это связано с изменениями структуры межфазной области

наночастиц. По аналогии с работой [22], где были рассмотрены наночастицы NiO, можно предположить, что величина проводимости на переменном токе наночастиц CuO размером  $< 10$  нм зависит от относительной объемной доли границ зерен и тройных стыков, составляющих межфазную область. Проводимость наночастиц размером 38 нм немного меньше, чем проводимость наночастиц размером 15 нм. Вероятно, это можно связать с тем, что по мере роста частиц также снижается и плотность границ. Это в свою очередь снижает концентрацию дефектных участков, участвующих в прыжковом механизме, которые способствуют проводимости образца на переменном токе.

Экспериментальные данные проводимости на постоянном токе ( $\sigma_{dc}$ ) в зависимости от  $1000/T$  представлены на рис. 7. Для лучшего понимания данные были аппроксимированы с помощью уравнения Аррениуса

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T). \quad (3)$$

Энергия активации была рассчитана по наклону кривой  $\ln \sigma_{dc} - 1000/T$  и составила: 0.25 эВ (PG5), 0.21 эВ (PG15) и 0.18 эВ (PG38). Значения энергии активации, полученные из данных диэлектрической релаксации (коэффициента потерь), сопоставимы со значениями, полученными из данных проводимости на постоянном токе. Это позволяет предположить, что механизм электрической проводимости и диэлектрической по-

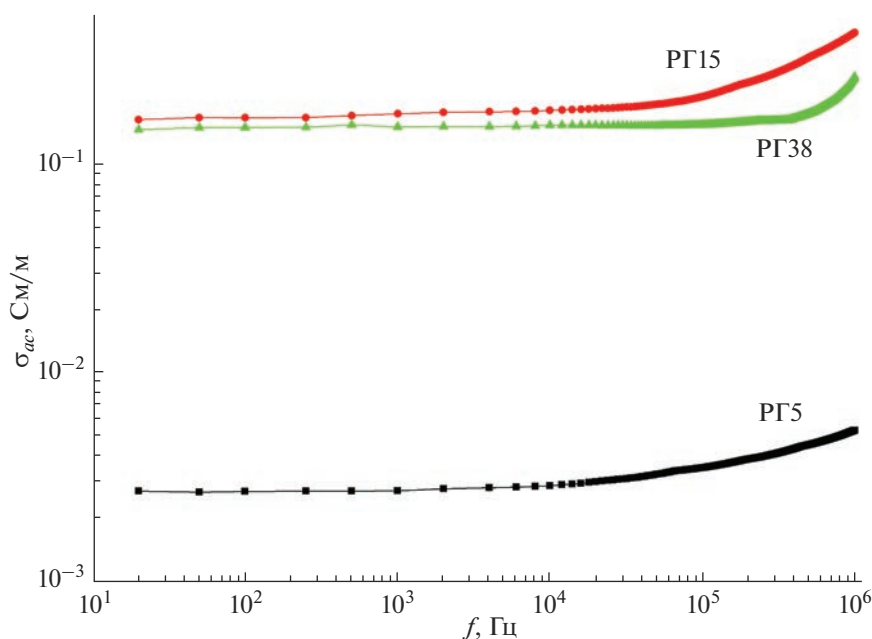


Рис. 6. Частотные зависимости проводимости на переменном токе для наночастиц CuO указанных размерных групп при комнатной температуре.

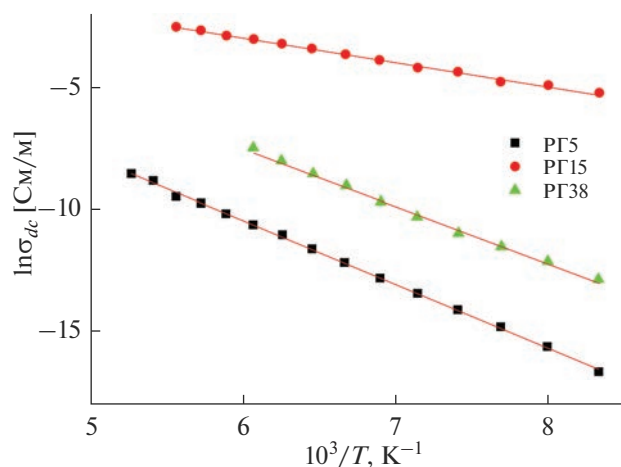


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости постоянного тока для наночастиц CuO.

ляризации один и тот же для рассмотренных размерных групп наночастиц.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Регулируя температуру подложки в процессе конденсации наночастиц можно легко управлять их размером. Проведенный рентгенофазовый анализ показал преимущественное содержание фазы CuO во всех размерных группах образцов. Изменение температуры подложки играет существенную роль при формировании морфологии и кристаллической структуры наночастиц.

Электрофизические свойства наночастиц CuO, синтезируемых в плазме дугового разряда низкого давления при их осаждении на подложки с разной температурой, определяются межфазной областью и плотностью межзеренных и межчастичных границ. Установлена частотная зависимость проводимости наночастиц CuO на переменном токе, которая увеличивается с ростом их размера. Определены значения энергий активации согласно данным диэлектрической релаксации и исследования проводимости образцов на постоянном токе. Их сопоставление позволяет заключить, что механизм электрической проводимости и диэлектрической поляризации один и тот же для всех рассмотренных размерных групп наночастиц.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ES-2021-0026.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koteeswari P., Sagadevan S., Fatimah I., Sibhatu A.K., Abd Razak S.I., Leonard E., Soga T. Green Synthesis

and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity // *Inorg. Chem. Commun.* 2022. V. 144. P. 109851. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109851>

2. Angi A., Sanlı D., Erkey C., Birer Ö. Catalytic Activity of Copper(II) Oxide Prepared via Ultrasound Assisted Fenton-like Reaction // *Ultrason. Sonochem.* 2014. V. 21. № 2. P. 854–859. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.09.006>
3. Senthilkumar V., Kim Y.S., Chandrasekaran S., Rajagopalan B., Kim E.J., Chung J.S. Comparative Supercapacitance Performance of CuO Nanostructures for Energy Storage Device Applications // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 20545–20553. <https://doi.org/10.1039/C5RA00035A>
4. Федоров Л.Ю., Ушаков А.В., Карпов И.В. Синтез и хеморезистивная чувствительность к водороду наноструктурированных пленок CuO // *Письма в ЖТФ.* 2022. Т. 48. № 14. С. 18–22. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.14.52864.19197>
5. Lillo-Ramiro J., Guerrero-Villalba J.M., Mota-González M.L., Aguirre-Tostado F.S., Gutiérrez-Heredia G., Mejía-Silva I., Carrillo-Castillo A. Optical and Microstructural Characteristics of CuO Thin Films by Sol Gel Process and Introducing in Non-Enzymatic Glucose Biosensor Applications // *Optik.* 2021. V. 229. P. 166238. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166238>
6. Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications // *Prog. Mater. Sci.* 2014. V. 60. P. 208–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>
7. Zoölfakar A.S., Rani R.A., Morfa A.J., O'Mullaned A.P., Kalantar-Zadeh K. Nanostructured Copper Oxide Semiconductors: a Perspective on Materials, Synthesis Methods and Applications // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. P. 5247–5270. <https://doi.org/10.1039/C4TC00345D>
8. El-Trass A., ElShamy H., El-Mehasseb I., El-Kemary M. CuO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Optical Properties and Interaction with Amino Acids // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 2997–3001. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.025>
9. Rahmatolahzadeh R., Aliabadi M., Motevalli K. Cu and CuO Nanostructures: Facile Hydrothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity Using New Starting Reagents // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 2017. V. 28. P. 148–156. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5504-3>
10. Сивков А.А., Назаренко О.Б., Иващенко А.С., Сайгаш А.С., Степанов К.И. Плазмодинамический синтез ультрадисперсных порошков на основе оксида меди // *Изв. вузов. Физика.* 2014. Т. 57. № 12–3. С. 309–314.
11. Гончарова Д.А., Ланин И.Н., Савельев Е.С., Светличный В.А. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлической меди в воде и этаноле // *Изв. вузов. Физика.* 2017. Т. 60. № 7. С. 98–106.
12. Oruç Ç., Altındal A. Structural and Dielectric Properties of CuO Nanoparticles // *Ceram. Int.* 2017. V. 43.

- № 14. P. 10708–10714.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.006>
13. *Makhlouf S.A., Kassem M.A., Abdel-Rahim M.A.* Particle Size-Dependent Electrical Properties of Nanocrystalline NiO // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. № 13. P. 3438–3444.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3457-0>
14. *Карнов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Гончарова Е.А., Брунгардт М.В.* Исследование влияния размерных и поверхностных эффектов на электрофизические свойства наночастиц NiO, полученных в вакуумно-дуговом разряде // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58. № 10. С. 1079–1086.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22100074>
15. *Карнов И.В., Ушаков А.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю.* Плазмохимический реактор на основе импульсного дугового разряда низкого давления для синтеза нанопорошков // *Журн. техн. физики*. 2017. Т. 87. № 1. С. 140–145.  
<https://doi.org/10.21883/JTF.2017.01.1851>
16. *Ушаков А.В., Карнов И.В., Федоров Л.Ю., Гончарова Е.А., Брунгардт М.В., Дёмин В.Г.* Исследование влияния парциального давления кислорода на фазовый состав наночастиц оксида меди вакуумно-дугового синтеза // *ЖТФ*. 2021. Т. 91. № 12. С. 1986–1991.  
<https://doi.org/10.21883/JTF.2021.12.51764.157-21>
17. *Кожанов А.Е., Никорич А.В., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р.* Проводимость твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$  в переменном электрическом поле // *Физика и техника полупроводников*. 2006. Т. 40. № 9. С. 1047–1050.
18. *Deuermeier J., Gassmann J., Brotz J., Kleina A.* Reactive Magnetron Sputtering of  $Cu_2O$ : Dependence on Oxygen Pressure and Interface Formation with Indium Tin Oxide // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 113704.  
<https://doi.org/10.1063/1.3592981>
19. *Chen J.W., Rao G.N.* CuO Nanoparticles as a Room Temperature Dilute Magnetic Giant Dielectric Material // *IEEE Trans. Magn.* 2011. V. 47. № 10. P. 3772–3775.  
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2149505>
20. *Psarras G.C.* Hopping Conductivity in Polymer Matrix–Metal Particles Composites // *Composites. Part A*. 2006. V. 37. № 10. P. 1545–1553.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.11.004>
21. *Koshy J., Soosen S.M., Chandran A., George K.C.* Correlated Barrier Hopping of CuO Nanoparticles // *J. Semicond.* 2015. V. 36. P. 122003.  
<https://doi.org/10.1088/1674-4926/36/12/122003>
22. *Biju V., Abdul Khadar M.* AC Conductivity of Nanostructured Nickel Oxide // *J Mater. Sci.* 2001. V. 36. P. 5779–5787.  
<https://doi.org/10.1023/A:1012995703754>

## СОСТАВ И СТРУКТУРА Mn,Sr-ЗАМЕЩЕННОГО ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

© 2023 г. И. В. Фадеева<sup>1</sup>, \*, А. А. Форысенкова<sup>1</sup>, А. С. Фомин<sup>1</sup>, А. Б. Михайлова<sup>1</sup>, Н. А. Андреева<sup>1</sup>, Т. Н. Пенкина<sup>1</sup>, О. С. Антонова<sup>1</sup>, С. М. Баринов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: fadeeva\_inna@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 07.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Твердофазным синтезом при 1200°C получены трикальцийфосфат и Mn,Sr-замещенный трикальцийфосфат (ТКФ). Синтезированные соединения охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, СЭМ. Показано, что в результате твердофазного синтеза ТКФ и Mn,Sr-ТКФ формируются соединения со структурой витлокита. Определены параметры кристаллической решетки и установлен факт внедрения ионов марганца и стронция в структуру ТКФ.

**Ключевые слова:** трикальцийфосфат, двойное замещение, твердофазный синтез

**DOI:** 10.31857/S0002337X23070047, **EDN:** PUBIKW

### ВВЕДЕНИЕ

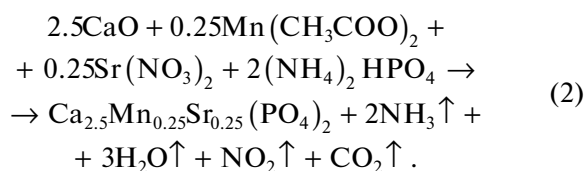
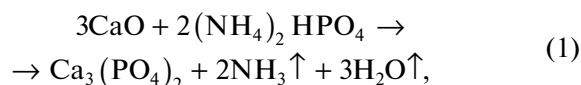
Одним из материалов, применяющихся в медицине в настоящее время, является трикальцийфосфат (ТКФ) общей формулы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . ТКФ наряду с гидроксиапатитом (ГА) входит в состав костной ткани человека [1, 2]. В настоящее время ТКФ выпускают за рубежом в промышленных масштабах и используют в качестве материала для замещения костных дефектов (Poresorbs-ТСП, Easy Graft, ChronOS Synthes и др.) Включение в его структуру ионов таких металлов, как цинк, медь, марганец и стронций, позволяет придать конечному материалу антибактериальные свойства [3–5].

Множество работ посвящено материалам на основе ТКФ с замещением кальция на один вид катионов [6]. Вместе с тем с точки зрения создания функциональных биоматериалов интересно двойное замещение кальция на катионы двух разных видов, что позволит наделять конечный материал одновременно несколькими полезными свойствами. Существует ряд работ, посвященных получению и свойствам таких ТКФ, например: стронций–магний- [7], кремний–галлий- [8], цинк–стронций- [9], железо–цинк- [10], магний–кремний- [11] замещенные ТКФ, синтезированные различными способами.

Цель настоящей работы – твердофазный синтез стронций- и марганецзамещенного ТКФ, а также исследование влияния двойного замещения на состав, структуру и микроструктуру полученного Sr,Mn-ТКФ. Данные катионы выбраны, потому что они стимулируют рост новой костной ткани [12, 13], как и стронций [13], марганец также обладает антибактериальными свойствами [14].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТКФ ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) и Mn,Sr-ТКФ ( $\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$ ) синтезировали твердофазным методом, описанным ранее [12], в соответствии с уравнениями



В качестве прекурсоров Mn,Sr-ТКФ использовали оксид кальция, двухзамещенный фосфат аммония, ацетат марганца и нитрат стронция. Для получения шихты для твердофазного синтеза все

реактивы квалификации “ч.д.а.”, взятые в эквивалентных количествах, смешивали в планетарной мельнице в течение 20 мин в тefлоновых барабанах с ZrO<sub>2</sub>-шарами в соотношении М : Ш = 1 : 3 и скорости вращения барабана 1000 мин<sup>-1</sup>. Затем шихту прессовали методом двустороннего одноосного прессования при давлении 100 МПа в виде цилиндров и обжигали в камерной печи с силитовыми нагревателями при 1200°C в течение 4 ч. После охлаждения печи спеченные образцы измельчали в планетарной мельнице, просеивали через сетку с размером ячеек 400 мкм и получали керамический порошок.

Дифрактограммы образцов регистрировали на рентгеновском дифрактометре UltimaIV Rigaku (Япония) с вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором D/teX. Съемка выполнена в CuK<sub>α</sub>-излучении в интервале углов 2θ = 9°–100° с шагом 0.02°. Скорость движения детектора 2°/мин. Фазовый анализ образцов проведен с использованием базы данных ICDD в программном комплексе SLeve.

Синтезированные при 1200°C порошки анализировали на содержание кальция, стронция и марганца. Элементный анализ образцов выпол-

няли на последовательном АЭС–ИСП фирмы Optima500, Perkin Elmer и на ААС фирмы Thermo Fisher Scientific, модель iCE 3000 (США). Для возбуждения спектров анализируемых материалов использовался генератор дуги переменного тока ДГ-1.

Оптимальными методами элементного анализа являются АЭС с индуктивно-связанной плазмой (АЭС–ИСП) и атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), позволяющие определять марганец с высокой чувствительностью, избирательностью и воспроизводимостью в широком интервале концентраций.

ИК-спектры регистрировали в таблетированном виде с бромидом калия в интервале 400–4000 см<sup>-1</sup> на спектрометре FTIR Avatar. Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 17–21 кВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав незамещенного ТКФ и Mn,Sr-ТКФ представлен основной фазой витлокита, содержание которой более 90% (рис. 1).

В виде примесных фаз присутствовали пирофосфат кальция в количестве не более 5 мас. % и апатит (не более 3 мас. %) (рис. 1). Доля фазы апа-

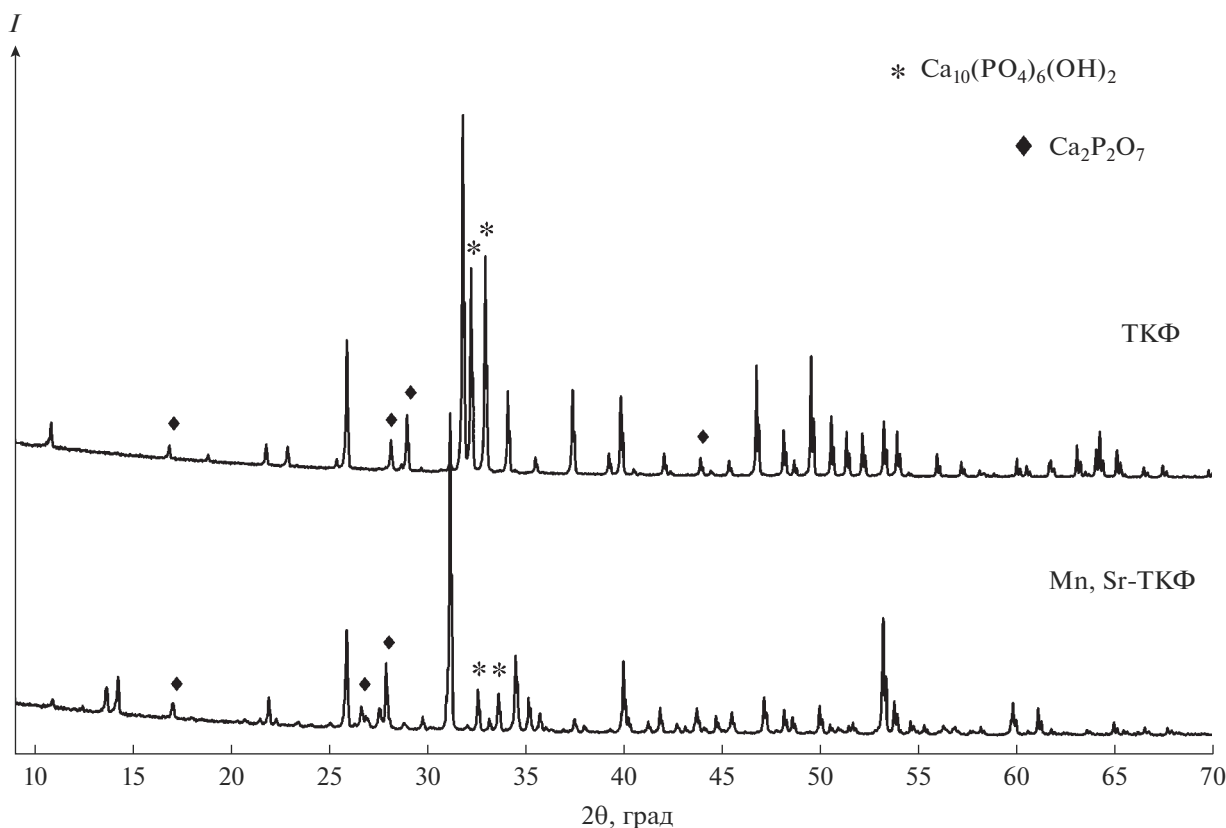


Рис. 1. Дифрактограммы ТКФ и Mn,Sr-ТКФ, полученных твердофазным синтезом.



**Таблица 1.** Данные элементного анализа Mn,Sr-ТКФ

Элемент	Метод анализа	$\lambda$ , нм	С, мас. %	
			рассчитано для $\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$	найдено
Ca	АЭС-ИСП	317.993	30.67	27
Mn	АЭС-ИСП	257.610	4.29	4.7
	ААС (пламя: воздух + $\text{C}_2\text{H}_2$ )	279.5		4.6
Sr	АЭС-ИСП	407.711	6.75	6.5
		421.552		6.4

тита в образце Mn,Sr-ТКФ заметно меньше, чем в образце чистого  $\beta$ -ТКФ. Это может быть обусловлено присутствием стронция, который ингибирует образование апатитовой фазы, как было показано для Sr-ТКФ [15].

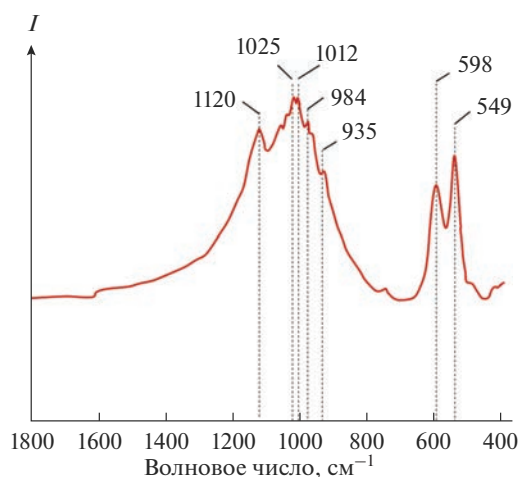
Параметры решетки были рассчитаны с использованием программы CELREF: для  $\beta$ -ТКФ  $a = 10.338(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 37.401(5) \text{ \AA}$ , для Mn,Sr-ТКФ  $a = 10.363(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 37.265(9) \text{ \AA}$ . Параметр кристаллической решетки  $a$  изменился незначительно, а вот изменение параметра  $c$  заметно, что свидетельствует в пользу замещения атомов кальция в ТКФ атомами стронция и марганца. Ионный радиус марганца меньше, чем кальция, а ионный радиус стронция, наоборот, больше: для  $\text{Ca}^{2+} - 0.099 \text{ \AA}$ , для  $\text{Mn}^{2+} - 0.046 \text{ \AA}$ , для  $\text{Sr}^{2+} - 0.113 \text{ \AA}$ . За счет этого, по всей видимости, произошла компенсация расстояний между ионами и структура  $\beta$ -ТКФ сохранилась.

Согласно данным элементного анализа (табл. 1), содержание марганца и стронция близко к значениям, вычисленным для предполагаемых формул. Содержания марганца и стронция, определенные различными методами, хорошо согласуются между собой, однако превышают расчетные значения. Данный факт можно объяснить тем, что для синтеза использовались кристаллогидраты, которые не являются первичным стандартом в аналитике: при хранении количество молекул кристаллизационной воды может уменьшиться в результате выветривания кристаллов, при этом содержание марганца или стронция в навеске, взятой для синтеза, увеличивается.

В ИК-спектре образца Mn,Sr-ТКФ (рис. 2) наблюдаются полосы, характерные для  $\beta$ -ТКФ. Все сигналы относятся к группе  $\text{PO}_4^{3-}$ , полосы 549 и 598  $\text{cm}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям  $\nu_4$ ,

полосы 935 и 984  $\text{cm}^{-1}$  – к симметричным деформационным колебаниям  $\nu_1$  и полосы 1012, 1025 и 1120  $\text{cm}^{-1}$  – к антисимметричным деформационным колебаниям  $\nu_3$ . Сдвиг каждой полосы по отношению к соответствующему сигналу незамещенного  $\beta$ -ТКФ может быть связан с внедрением ионов марганца и стронция в решетку ТКФ.

СЭМ-изображения порошка Mn,Sr-ТКФ, полученного твердофазным синтезом, представлены на рис. 3. Порошок Mn,Sr-ТКФ неоднороден по размерам частиц: наблюдаются крупные гранулы с размерами от десятков до сотен микрон (рис. 3). Максимальное увеличение позволяет различать более мелкие частицы на поверхности крупных гранул (рис. 3в). Размер мельчайших частиц колеблется от сотен нанометров до нескольких микрон. Содержание марганца и стронция, найденное по данным энергодисперсионного анализа, согласуется с данными ААС и АЭС и рассчитанными для

**Рис. 2.** ИК-спектр Mn,Sr-ТКФ.

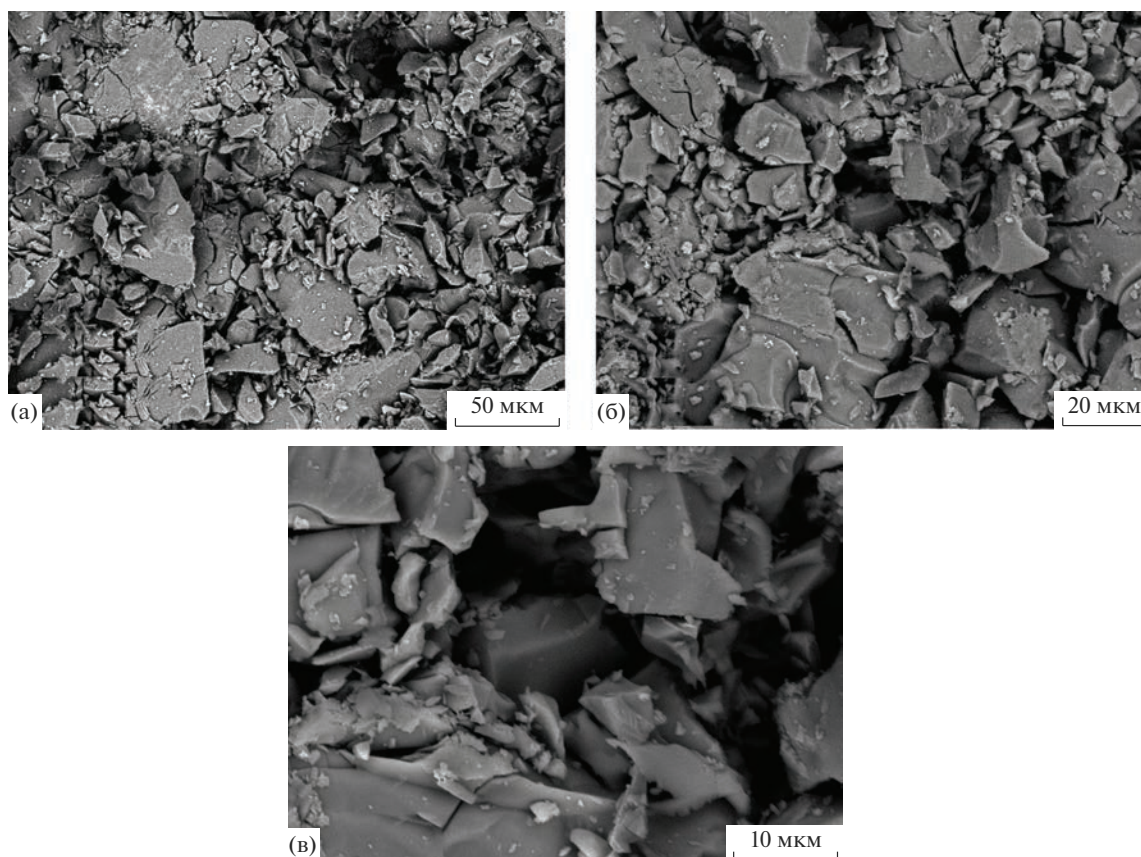


Рис. 3. СЭМ-изображения порошка Mn,Sr-ТКФ, полученного твердофазным синтезом.

Таблица 2. Данные энергодисперсионного анализа порошка Mn,Sr-ТКФ

Элемент	С, мас. %		
	эксперимент	с учетом покрытия Au	вычислено для $\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$
Mn	3.77	4.14	4.29
Sr	6.53	7.18	6.75
Au	9.31		

предложенной формулы  $\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$  (табл. 2).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получен Mn,Sr-замещенный ТКФ. РФА и ИК-спектроскопия показали образование фазы витлокита, при этом количество примесных фаз пирофосфата и апатита оказалось меньше, чем для чистого ТКФ. По данным СЭМ порошок Mn,Sr-ТКФ состоит из разных по размеру гладких частиц неправильной формы. Элементный и энергодисперсионный анализы по-

казали, что содержание марганца и стронция в образцах практически соответствует расчетным и введенным в систему.

Таким образом, твердофазным методом можно получить двойной замещенный Mn,Sr-ТКФ с пониженным содержанием примесных фаз апатита и пирофосфата.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-23-00278.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eliaz N., Metoki N.* Calcium Phosphate Bioceramics: a Review of Their History, Structure, Properties, Coating Technologies and Biomedical Applications // *Materials*. 2017. V. 10. № 4. P. 334. <https://doi.org/10.3390/ma10040334>
2. *Bohner M., Santoni B.L.G., Döbelin N.*  $\beta$ -tricalcium Phosphate for Bone Substitution: Synthesis and Properties // *Act. Biomater.* 2020. V.113. P. 23–41. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.022>
3. *Schumacher M., Gelinsky M.* Strontium Modified Calcium Phosphate Cements – Approaches Towards Targeted Stimulation of Bone Turnover // *J. Mater. Chem. B*. 2015. V. 3. № 23. P. 4626–4640. <https://doi.org/10.1039/c5tb00654f>
4. *Schumacher M., Wagner A.S., Kokesch-Himmelreich J., Bernhardt A., Rohnke M., Wenisch S., Gelinsky M.* Strontium Substitution in Apatitic CaP Cements Effectively Attenuates Osteoclastic Resorption but Does not Inhibit Osteoclastogenesis // *Act. Biomater.* 2016. V. 37. P. 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.04.016>
5. *Montesi M., Panseri S., Dapporto M., Tampieri A., Sprio S.* Sr-Substituted Bone Cements Direct Mesenchymal Stem Cells, Osteoblasts and Osteoclasts Fate // *PLoS One*. 2017. V. 12. № 2. P. 1–13. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172100>
6. *Laskus A., Kolmas J.* Ionic Substitutions in Non-Apatitic Calcium Phosphates // *Int. J. Mol. Sci.* 2017. V. 18. № 12. P. 2542. <https://doi.org/10.3390/ma10040334>
7. *Kannan S., Goetz-Neunhoeffler F., Neubauer J., Pina S., Ferreira J. M. F.* Synthesis and Structural Characterization of Strontium- and Magnesium-Co-Substituted  $\beta$ -Tricalcium Phosphate // *Act. Biomater.* 2010. V. 6. № 2. P. 571–576. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.08.009>
8. *He F., Qiu C., Wang Y., Lu T., Ye J.* Synthesis, Characterization and Cell Response of Silicon/Gallium Co-Substituted Tricalcium Phosphate Bioceramics // *J. Mater. Sci.* 2022. V. 57. P. 1302–1313. [doi.org/10.1007/s10853-021-06584-9](https://doi.org/10.1007/s10853-021-06584-9)
9. *Kannan S., Goetz-Neunhoeffler F., Neubauer J., Ferreira J.M.* Cosubstitution of Zinc and Strontium in  $\beta$ -Tricalcium Phosphate: Synthesis and Characterization // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 1. P. 230–235. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04070.x>
10. *Sinusaite L., Popov A., Antuzevics A., Mazeika K., Baltrunas D., Yan, J.-Ch., Hornig J.L., Shi Sh., Sekino T., Ishikawa K., Kareiva A., Zarkov A.* Fe and Zn Co-Substituted Beta-Tricalcium Phosphate ( $\beta$ -TCP): Synthesis, Structural, Magnetic, Mechanical and Biological Properties // *Mater. Sci. Eng. C*. 2020. V. 112. P. 110918. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110918>
11. *Parra J., Garcia Paez I.H., De Aza A.H., Baudin C., Rocio Martin M., Pena P.* In Vitro Study of the Proliferation and Growth of Human Fetal Osteoblasts on Mg and Si Co-Substituted Tricalcium Phosphate Ceramics // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2017. V. 105. № 8. P. 2266–2275. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36093>
12. *Braux J., Velard F., Guillaume C., Bouthors S., Jallot E., Nedelec J.M., Laurent-Maquin D., Laquerrière P.* A New Insight into the Dissociating Effect of Strontium on Bone Resorption and Formation // *Act. Biomater.* 2011. V. 7. № 6. P. 2593–603. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.02.013>
13. *Rau J.V., Fadeeva I.V., Fomin A.S., Barbaro K., Galvano E., Ryzhov A.P., Murzakhanov F., Gafurov M., Orlinskii S., Antoniac I., Uskokovic V.* Sic Parvis magna: Manganese-Substituted Tricalcium Phosphate and Its Biophysical Properties // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2019. V. 5. № 12. P. 6632–6644. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b01528>
14. *Fadeeva I.V., Kalita V.I., Komlev D.I., Radiuk A.A., Fomin A.S., Davidova G.A., Fursova N.K., Murzakhanov F.F., Gafurov M.R., Fosca M., Antoniac I.V., Barinov S.M., Rau J. V.* In Vitro Properties of Manganese-Substituted Tricalcium Phosphate Coatings for Titanium Biomedical Implants Deposited by Arc Plasma // *Materials*. 2020. V. 13. № 19. P. 4411–4414. <https://doi.org/10.3390/ma13194411>
15. *Rau J.V., Fadeeva I.V., Forsyenskova A.A., Davydova G.A., Fosca M., Filippov Y.Y., Antoniac I.V., Antoniac A., D'Arco A., Di Fabricio M., Petrarca M., Lupi S., Di Menno Di Bucchianico M., Yankova V.G., Putlyaev V.I., Cristea M.B.* Strontium Substituted Tricalcium Phosphate Bone Cement: Short and Long-Term Time-Resolved Studies and In Vitro Properties // *Adv. Mater. Interf.* 2022. V. 9. № 21. P. 2200803. <https://doi.org/10.1002/admi.202200803>

УДК 535.71

## ИК-ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИФОСФАТА $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , СОДЕРЖАЩЕГО ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ $\text{Vi}^+$

© 2023 г. А. Н. Романов<sup>1, \*</sup>, А. А. Капустин<sup>1</sup>, Е. В. Хаула<sup>1</sup>, А. М. Кули-заде<sup>2</sup>, В. Н. Корчак<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: alexey.romanov@list.ru

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Кристаллизацией из расплава получены образцы полифосфата рубидия-бария  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , содержащего примесные монокаатионы висмута. Использовался расплав стехиометрического состава, а также расплавы с избытком рубидия или бария. Образцы демонстрируют широкополосную фотолюминесценцию в ближнем ИК-диапазоне. На основании анализа фотолюминесценции образцов сделан вывод о наличии в них двух типов излучающих центров, преимущественное образование которых зависит от состава расплава. Показано, что один из люминесцентных центров представляет собой монокаатион висмута, замещающий катион бария, причем он в основном образуется из расплава, обедненного барием. Второй люминесцентный центр, представляющий собой монокаатион  $\text{Vi}^+$  в положении рубидия, образуется преимущественно при кристаллизации расплава, обедненного рубидием.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, кристаллы полифосфатов, монокаатион висмута

DOI: 10.31857/S0002337X2307014X, EDN: QSRANA

### ВВЕДЕНИЕ

Оптически-активные центры, содержащие катионы висмута низкой валентности, демонстрируют долгоживущую широкополосную фотолюминесценцию (ФЛ) в ближнем ИК (БИК)-диапазоне. Впервые такая ФЛ была обнаружена в стеклах на основе  $\text{SiO}_2$  [1–3], затем она была найдена и в висмутсодержащих стеклах другого состава: боратных [4, 5], фосфатных [5–7], германатных [8–11], халькогенидных [12, 13], галогенидных [14, 15]. Интересной особенностью этих материалов является множественность ФЛ-центров в БИК. Они представлены как монокаатионом висмута  $\text{Vi}^+$ , так и поликаатионами, образующимися при агрегации монокаатиона. Висмут легко образует многочисленные поликаатионы и кластеры [16–18], чем и объясняется множественность излучающих центров. Это обстоятельство затрудняет использование висмутсодержащих стекол в качестве активной среды лазера или усилителя, поскольку наличие различных кластеров и поликаатионов обуславливает оптические потери в средах с высоким уровнем легирования. Как уже отмечалось ранее, образование поликаатионов висмута можно предотвратить в оптической среде на основе кристаллического материала, до-

пускающего легирование только изоморфной примесью монокаатиона  $\text{Vi}^+$ . Ранее сделанные оценки [19] показывают, что ион  $\text{Vi}^+$  должен изоморфно (и изовалентно) замещать катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ .

Действительно, была продемонстрирована БИК-ФЛ примесного центра  $\text{Vi}^+$  в многочисленных кристаллических галогенидах:  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{KAlCl}_4$ ,  $\text{RbAlCl}_4$ ,  $\text{CsAlCl}_4$ ,  $\text{KMgCl}_3$ ,  $\text{RbMgCl}_3$ ,  $\text{CsMgCl}_3$ ,  $\text{KCdCl}_3$ ,  $\text{RbCdCl}_3$ ,  $\text{RbY}_2\text{Cl}_7$ ,  $\text{CsCdCl}_3$ ,  $\text{CsCdBr}_3$  [20–27]. Также была подробно изучена ФЛ примесного монокаатиона  $\text{Vi}^+$  в составе циклотрифосфатов  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$ , где  $\text{A}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{B}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  [28, 29]. Циклотрифосфаты интересны тем, что кристаллизуются из расплава, близкого по составу к стехиометрическому, содержащему большое количество кислотного компонента — оксида фосфора. По содержанию фосфора такие расплавы можно отнести к метафосфатным, для которых отношение  $\text{P/O} = 3$ . Высокая кислотность метафосфатного расплава способствует образованию в нем значительной концентрации монокаатиона  $\text{Vi}^+$  по реакции синпропорционирования:  $2\text{Vi}^0 + \text{Vi}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Vi}^+$  [5]. Помимо циклотрифосфатов, из метафосфатных расплавов также могут кристаллизоваться и фазы полифосфатно-

**Таблица 1.** Составы исходной шихты для приготовления образцов висмутсодержащей фазы  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ 

Состав, мол. доли		
образец 1 (стехиометрическое отношение Rb/Ba)	образец 2 (избыток Ba относительно стехиометрии)	образец 3 (избыток Rb относительно стехиометрии)
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 2$
$\text{RbNO}_3 - 1$	$\text{RbNO}_3 - 0.95$	$\text{RbNO}_3 - 1.05$
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 1$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 1.05$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 1.1$
$\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.08$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.08$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.08$
$(\text{NH}_2)_2\text{CO} - 0.5$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} - 0.5$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} - 0.5$

го типа, в которых фосфатная анионная подрешетка образует бесконечные полимерные цепи, а не шестичленные кольца, как в циклотрифосфатах [30]. Поскольку в циклотрифосфатах БИК-ФЛ монокатиона висмута была ранее подробно охарактеризована, было бы любопытно изучить ФЛ  $\text{Vi}^+$  и в кристаллах полифосфатного структурного типа, чего ранее не делалось. Это особенно интересно в контексте изучения БИК-ФЛ висмутсодержащих фосфатных стекол, поскольку полифосфатные кристаллы представляют собой структурную модель стекол, близких к метафосфатному составу. Кроме того, кристаллические фазы полифосфатов обладают хорошими механическими свойствами, по-видимому, из-за наличия длинных ковалентно-связанных цепей фосфатных анионов.

Подходящей кристаллической фазой для изучения вхождения монокатиона  $\text{Vi}^+$  является смешанный полифосфат рубидия-бария  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_3$  [31], поскольку он плавится конгруэнтно при умеренной температуре, что облегчает проведение исследований. Ниже приводятся результаты работы по приготовлению материалов на основе фазы  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_3$ , содержащей оптически активные монокатионы висмута, и исследованию их ФЛ в БИК-диапазоне.

Эта работа преследовала двоякую цель: во-первых, продолжить изучение спектров ФЛ и возбуждения ФЛ монокатиона  $\text{Vi}^+$  в различных кристаллических матрицах и, во-вторых, исследовать смешанные полифосфаты, содержащие примесные ионы  $\text{Vi}^+$ , как новые материалы для применения в области фотоники и квантовой электроники.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

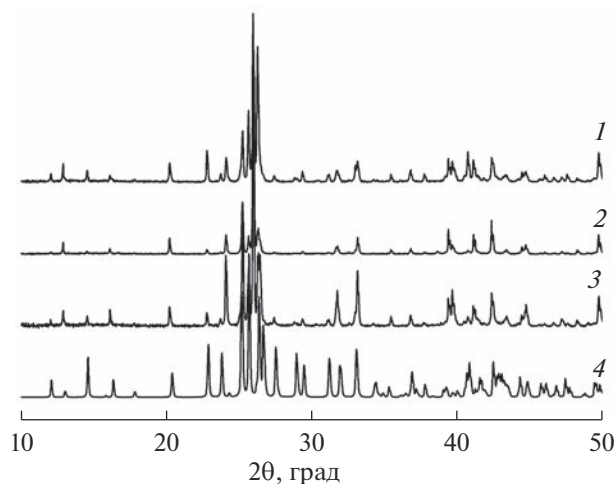
ФЛ примесного монокатиона  $\text{Vi}^+$  изучалась в образцах полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , полученных кристаллизацией из расплавов со стехиометрическим соотношением Rb/Ba, а также с избытком бария и рубидия относительно стехиометрии. Составы исходной шихты, использованной для приготовления расплавов, приведены в табл. 1.

Компоненты шихты тщательно перетирались в ступке, после чего полученная смесь помещалась в корундовый тигель и нагревалась со скоростью  $3-5^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $700^\circ\text{C}$ . Затем шихта охлаждалась, перетиралась еще раз и помещалась в трубчатую печь, нагретую до  $900^\circ\text{C}$ , в результате чего происходило ее плавление. Образовавшийся расплав периодически перемешивался вращательными движениями тигля и вновь помещался в печь. После такой гомогенизации расплав за 5 мин охлаждался до  $800^\circ\text{C}$ , и дальнейшее охлаждение осуществлялось со скоростью  $1.7^\circ\text{C}/\text{мин}$ . При достижении температуры  $780^\circ\text{C}$  в расплав вносились кристаллическая затравка, представляющая собой небольшой фрагмент кристалла  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ . После охлаждения до  $700^\circ\text{C}$  полностью закристаллизованный образец вынимали из печи, и он быстро остывал до комнатной температуры.

Фазовый состав полученных образцов определялся методом порошковой дифрактометрии с использованием прибора Rigaku Smartlab SE ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

Спектры ФЛ в БИК-диапазоне регистрировались при помощи спектрометра SDH-IV (Solar LS), оснащенного линейным InGaAs-сенсором G9212-512 (Hamamatsu). Для возбуждения БИК-ФЛ использовался набор компактных лазерных модулей с длиной волны излучения 445, 532, 665 и 685 нм. Спектры возбуждения ФЛ регистрировались при помощи перестраиваемого источника излучения на основе галогенной лампы Osram HLX 64640 Xenophot 150W, модулятора излучения SR540 (Stanford Research Systems) и управляемого ПК монохроматора МДР-206 (ЛОМО). ФЛ образцов регистрировалась при этом с помощью InGaAs-фотоприемника (производство ОАО "Полюс"), сигнал с которого подавался на синхронный усилитель SR830 (Stanford Research Systems), куда также приходил опорный сигнал с модулятора излучения. После синхронного усилителя сигнал поступал на АЦП, управляемый ПК, где происходило накопление спектральных данных. При регистрации спектров возбуждения ФЛ регистрировалась в полосе 1000–1250 нм. Для выделения этой полосы перед фотоприемником помещались





**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов 1–3 висмутсодержащего полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  (см. табл. 1), для сравнения показана эталонная дифрактограмма 4, рассчитанная для известной 3D-структуры  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ .

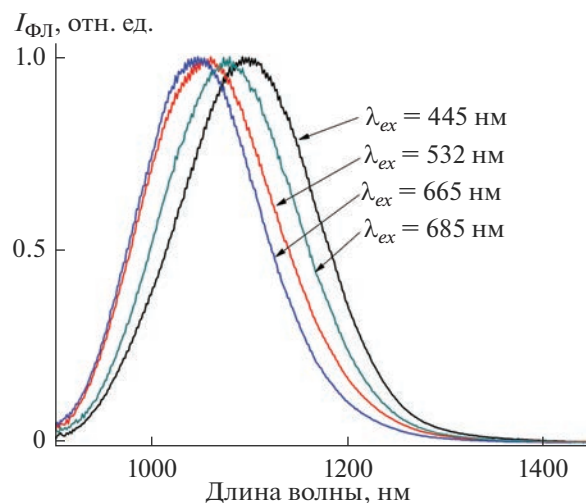
интерференционные фильтры производства Thorlabs и Edmund Optics.

Полученные спектры корректировались с учетом кривых спектральной чувствительности фотоприемника (спектры ФЛ) и испускания источника возбуждения ФЛ (спектры возбуждения ФЛ).

Методика регистрации кинетических кривых затухания БИК-ФЛ после импульсного возбуждения была описана нами ранее [32]. Для возбуждения ФЛ использовалось сфокусированное излучение лазерного диода (длина волны излучения 665 и 685 нм), модулированное в виде последовательности прямоугольных импульсов большой скважности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана дифрактограмма образца, полученного из расплава со стехиометрическим отношением  $\text{Rb}/\text{Ba}$  (образец 1). Также приведена эталонная дифрактограмма, рассчитанная при помощи программы Visualize исходя из известной трехмерной структуры кристаллической ячейки  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  [31]. Можно отметить хорошее соответствие экспериментальной и расчетной дифрактограмм. Небольшие различия вызваны, по-видимому, эффектом текстурирования в порошке сильно анизотропной фазы  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ . Анизотропия механических свойств  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  объясняется наличием в структуре бесконечных полифосфатных цепей, придающих кристаллу особую прочность вдоль их направления. Этим также обусловлены значительно большая механическая прочность и устойчивость кристалла полифосфата к раскалыванию по сравнению с ранее исследованными циклотрифосфатами схожего состава. Об-



**Рис. 2.** Спектры ФЛ полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  (образец 1), содержащего изоморфную примесь ионов  $\text{Bi}^+$ , при возбуждении светом с различной длиной волны ( $\lambda_{ex}$ ).

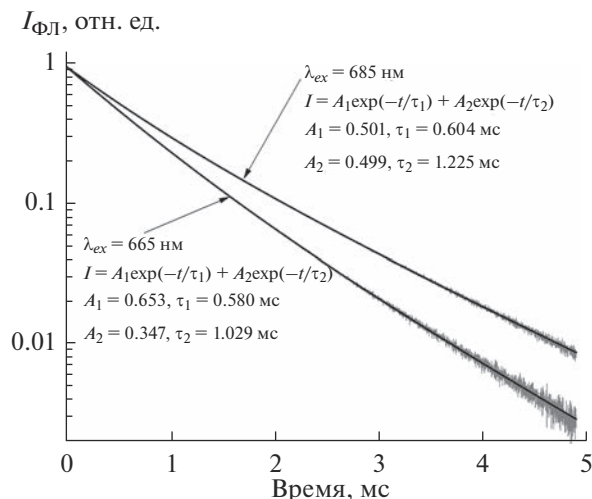
разцы 2 и 3, полученные из расплавов с отклонением от стехиометрического состава, обладают схожими рентгенограммами, присутствие следов новых фаз на них не наблюдается (рис. 1). Таким образом, во всех случаях была получена целевая фаза полифосфата без заметного количества примесей.

Все приготовленные образцы полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  демонстрируют интенсивную БИК-ФЛ (рис. 2). ФЛ происходит в диапазоне, характерном для эмиссии монокациона  $\text{Bi}^+$  в различных материалах (фосфатные и силикатные стекла, цеолиты [1–3, 5–7, 18]). На рис. 2 изображен спектр ФЛ образца, полученного кристаллизацией из расплава со стехиометрическим соотношением  $\text{Rb}/\text{Ba}$  при возбуждении светом с различной длиной волны. Видно, что существует выраженная зависимость формы спектра ФЛ и положения его максимума от длины волны возбуждающего света, что свидетельствует о наличии неоднородного уширения спектра ФЛ, очевидно, за счет наличия нескольких различных типов излучающих центров.

Для установления свойств различных излучающих центров в исследуемом материале была исследована кинетика затухания ФЛ в условиях импульсного возбуждения. При этом использовались импульсы лазерных источников с различной длиной волны так, чтобы можно было преимущественно возбуждать ФЛ-центры, излучающие в области коротких (возбуждение на  $\lambda_{ex} = 665$  нм) и длинных (возбуждение на  $\lambda_{ex} = 685$  нм) волн (рис. 3).

Из рис. 3 очевидно, что при двух различных условиях возбуждения ФЛ висмутсодержащего образца  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , полученного кристаллизацией из расплава со стехиометрическим отношением  $\text{Rb}/\text{Ba}$ , содержит две схожие компоненты,





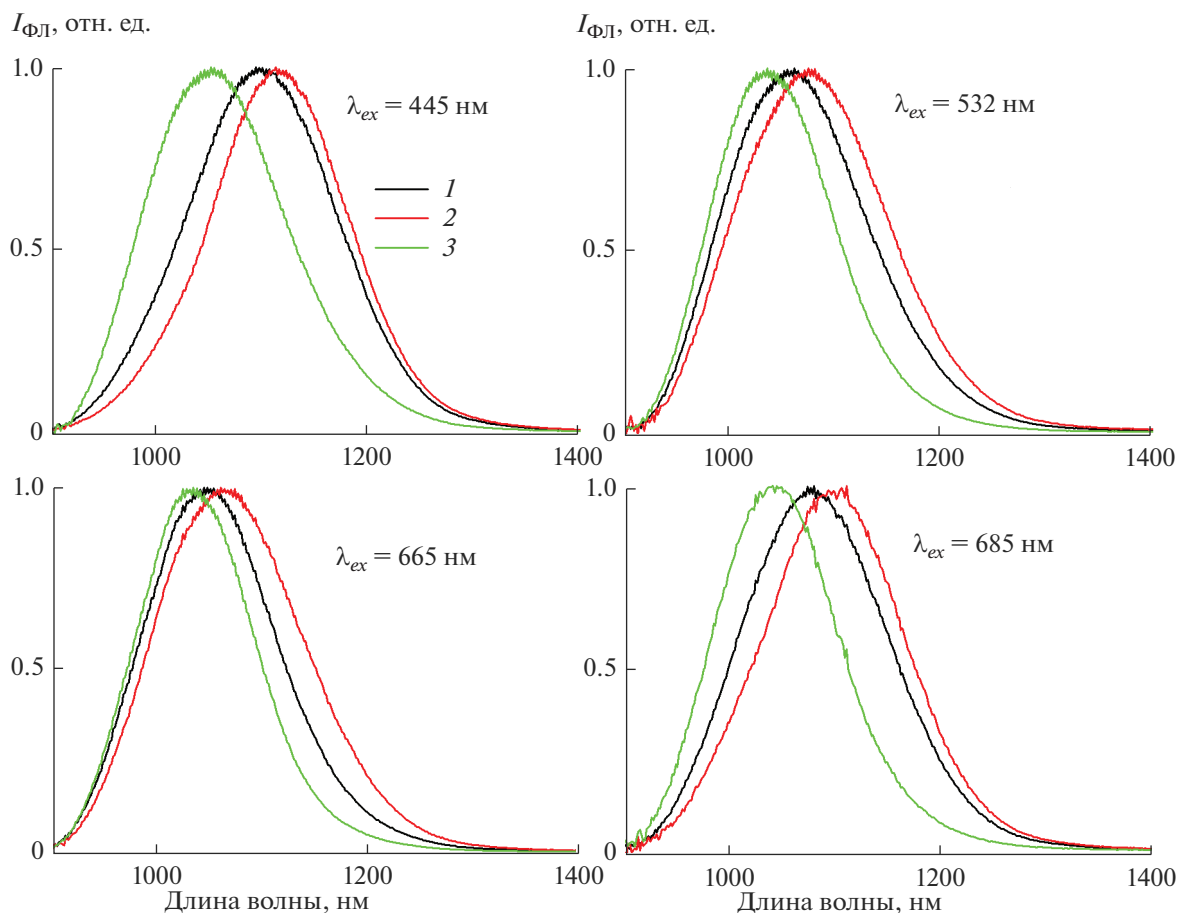
**Рис. 3.** Кинетические кривые затухания ФЛ полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  (образец 1), содержащего изоморфную примесь ионов  $\text{Bi}^+$ , при возбуждении импульсами света с различной длиной волны; показана также аппроксимация экспериментальных данных в виде суммы двух экспонент и параметры этой аппроксимации.

одна из которых затухает быстрее (характерное время затухания порядка 600 мкс), а другая — медленнее (время затухания более 1 мс). Амплитуда медленной компоненты больше при возбуждении БИК-ФЛ на длине волны 685 нм и меньше при возбуждении на 665 нм. Как следует из рис. 2, при возбуждении на 685 нм спектр ФЛ смещен в сторону более длинных волн по отношению к спектру ФЛ, возбуждаемой светом с длиной волны 665 нм. Таким образом, можно считать, что исследуемый образец содержит два типа излучающих ФЛ-центров: длинноволновый долгоживущий и коротковолновый, характеризующийся сравнительно быстро затухающей ФЛ.

Наличие двух ФЛ-центров в кристалле  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  выделяет этот материал из ряда фосфатных кристаллов, исследованных прежде, где всегда присутствовал только один ФЛ-центр. Очевидным отличием  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  от изученных ранее фосфатных кристаллов является наличие в его составе сразу двух катионов ( $\text{Rb}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ), близких по значению ионного радиуса  $R$  к  $\text{Bi}^+$  и способных к изоморфному замещению этим катионом. Действительно, в кристалле  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  для к. ч. ( $\text{Rb}^+$ ) = 10  $R(\text{Rb}^+) = 1.8 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Bi}^+) = 1.83 \text{ \AA}$  [19] и относительная разница  $\delta$  между ионными радиусами составляет  $\delta = \frac{2(R(\text{Bi}^+) - R(\text{Rb}^+))}{R(\text{Bi}^+) + R(\text{Rb}^+)} = 0.017$ , что удовлетворяет условию Гольдшмидта для возможности изоморфного замещения  $\delta < 0.15$ . Для катиона  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  к.ч. ( $\text{Ba}^{2+}$ ) = 8 и при этом КЧ  $R(\text{Ba}^{2+}) = 1.56 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Bi}^+) = 1.774 \text{ \AA}$  [19],  $\delta = 0.128$ ,

что также удовлетворяет условию Гольдшмидта. Таким образом, можно предположить, что два БИК-ФЛ-центра в  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  представляют собой монокатионы висмута, замещающие ионы  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Для того чтобы проверить это предположение, были приготовлены образцы фазы  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , закристаллизованные из расплавов с превышением содержания бария (образец 2) и рубидия (образец 3) относительно стехиометрии. Можно полагать, что из-за конкуренции находящихся в расплаве ионов за соответствующие позиции на поверхности растущего кристалла при превышении содержания бария относительно стехиометрии вероятность изоморфного замещения бария на висмут уменьшается. Соответствующий кристалл  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  (образец 2) будет обогащен относительно стехиометрического образца 1 ионами висмута, замещающими рубидий. Аналогично, образец 3, кристаллизованный из расплава, содержащего избыток рубидия, будет обогащен ионами висмута, замещающими барий.

На рис. 4 представлены спектры БИК-ФЛ образцов, полученных как из стехиометрического расплава, так и из расплавов, обогащенных барием и рубидием в условиях возбуждения ФЛ светом с различной длиной волны. Видно, что при возбуждении на любой длине волны образец, полученный кристаллизацией из расплава, обогащенного барием, дает спектр, смещенный в сторону длинных волн, а образец, полученный из расплава, обогащенного рубидием, напротив, в сторону более коротких волн (относительно образца 1, кристаллизованного из стехиометрического расплава). Как видно, находит подтверждение предположение о том, что два различных люминесцентных центра в кристалле  $\text{Bi}:\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  образуются при замещении монокатионом  $\text{Bi}^+$  катионов бария и рубидия, причем, изменяя состав расплава, из которого эта фаза кристаллизуется, можно в некоторой степени управлять предпочтительным образованием того или иного БИК-ФЛ-центра. Из рис. 4 также можно заключить, что длинноволновый долгоживущий центр, преимущественно образующийся в образце 2, является, по сути, монокатионом висмута, замещающим ион  $\text{Rb}^+$ , в то время как коротковолновый центр с быстро затухающей ФЛ, с большей вероятностью образующийся в образце 3, получается при замещении  $\text{Ba}^{2+}$  на  $\text{Bi}^+$ . Замещение  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^+$  является простым ивалентным и не требует зарядовой компенсации, в то время как для гетеровалентного замещения  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$  зарядовая компенсация необходима. В качестве механизма такой компенсации можно предположить два разных замещения:  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$  или  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ , происходящие неподалеку от БИК-ФЛ-центра  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$ . Из-за наличия рядом компенсирующего заряженного дефекта БИК-ФЛ-центр  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$  в целом находит-



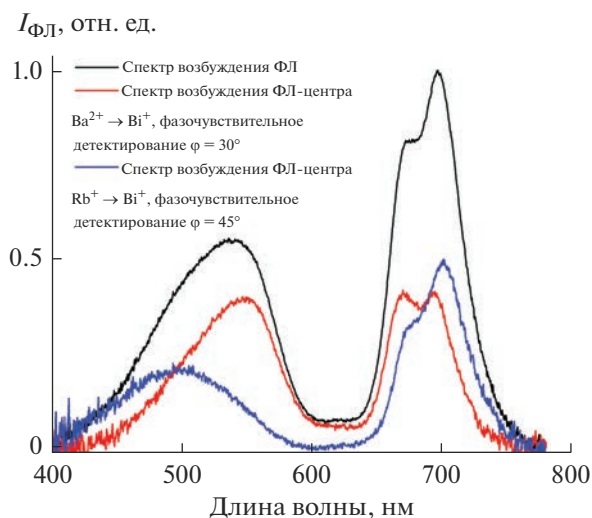
**Рис. 4.** Спектры ФЛ образцов висмутсодержащего полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , полученных из расплава стехиометрического состава (1), а также расплавов, обогащенных относительно стехиометрии барием (2) и рубидием (3); спектры получены при возбуждении светом с различной длиной волны ( $\lambda_{ex}$ ).

ся в более асимметричном окружении по сравнению с центром  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^+$ , что, по-видимому, приводит к большей вероятности излучательных переходов и, соответственно, более быстрому затуханию ФЛ в случае центра  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$ .

Для изучаемого материала  $\text{Bi}:\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  (образец 1) был получен также спектр возбуждения ФЛ, показанный на рис. 5. В спектре присутствуют широкая несимметричная полоса с максимумом при 542 нм и две узкие частично разрешенные полосы с максимумами на 680 и 700 нм. Общий вид этого спектра очень похож на спектр возбуждения БИК-ФЛ монокациона  $\text{Bi}^+$  в фосфатном стекле [7] и резко отличается от ранее изученных спектров возбуждения ФЛ  $\text{Bi}^+$  в циклотрифосфатах [29]. Это свидетельствует о том, что окружение висмута в полифосфате  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  и фосфатном стекле весьма схоже и довольно сильно отличается от окружения  $\text{Bi}^+$  в циклотрифосфатах. Таким образом,  $\text{Bi}:\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  является хорошей структурной моделью висмутсодержащего фосфатного стекла, что интересно, т.к. изучение

ближайшего окружения оптически активных ионов  $\text{Bi}^+$  непосредственно в стеклах затруднительно.

Поскольку, как было показано выше, в кристалле  $\text{Bi}:\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  монокацион  $\text{Bi}^+$  присутствует в двух различных кристаллографических позициях, то спектр возбуждения ФЛ является суперпозицией спектров двух различных оптических центров. Значительная разница во времени жизни БИК-ФЛ-центров  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^+$  и  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$  может быть использована для разделения их спектров возбуждения ФЛ с помощью метода фазочувствительного детектирования ФЛ [18, 33]. Этот метод основан на том факте, что при использовании синусоидально-модулированного источника возбуждающего излучения излучение ФЛ также синусоидально модулировано, причем модуляция ФЛ сдвинута по отношению к модуляции возбуждения на фазовый угол  $\psi$ , величина которого зависит от характерного времени затухания ФЛ. В случае экспоненциального затухания ФЛ угол сдвига определяется как  $\psi = -\arctg(2\pi\nu\tau)$ , где  $\nu$  – частота модуляции источника возбужде-



**Рис. 5.** Спектр возбуждения ФЛ в образце  $\text{Bi:RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , полученном кристаллизацией из стехиометрического расплава (образец 1), а также спектры возбуждения двух различных ФЛ-центров, присутствующих в этом образце, полученные методом фазочувствительного детектирования.

ния,  $\tau$  – характерное время затухания ФЛ. Если в образце присутствуют два типа ФЛ-центров с сильно различающейся кинетикой затухания, то модулированные сигналы ФЛ от этих центров будут сдвинуты относительно модуляции источника возбуждения на разные углы  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . Осуществляя при помощи синхронного усилителя фазочувствительное детектирование модулированного сигнала ФЛ с фазовым углом детектора  $\phi$ , выставленным на значение  $\phi = 90^\circ + \psi_1$ , можно установить сигнал ФЛ от первого центра в фазе  $90^\circ$  с детектором и регистрировать только ФЛ от второго центра. Аналогично, используя угол детектора  $\phi = 90^\circ + \psi_2$ , можно регистрировать ФЛ только от первого центра. Платой за эту селективность является снижение отношения сигнал/шум в получаемых спектрах.

Используя частоту прерывания возбуждающего света 275 Гц, получим для фазового угла детектора, обеспечивающего обнуление сигнала от длинноволнового долгоживущего центра ( $\tau \sim 1.1$  мс) и селективную регистрацию спектра возбуждения БИК-ФЛ от коротковолнового быстро затухающего центра  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$  ( $\tau \sim 0.6$  мс), значение  $\phi \sim 30^\circ$ . Аналогично, спектр возбуждения БИК-ФЛ от длинноволнового долгоживущего центра  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^+$  может быть получен при значении  $\phi \sim 45^\circ$ . Оба этих спектра показаны на рис. 5, причем видно, что общий вид спектра для двух различных центров остается неизменным, однако широкая коротковолновая полоса в спектре возбуждения центра  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^+$  претерпевает существенный коротковолновый сдвиг ( $\lambda_{\text{max}} = 495$  нм) относительно по-

ложения аналогичной полосы в спектре центра  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$  ( $\lambda_{\text{max}} = 550$  нм). Длинноволновые полосы в спектре возбуждения ФЛ-центра  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^+$ , напротив, претерпевают длинноволновый сдвиг ( $\lambda_{\text{max}} = 677, 702$  нм) относительно положения схожих полос в спектре центра  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$  ( $\lambda_{\text{max}} = 671, 695$  нм). Интересно отметить, что аналогичный сдвиг претерпевают и полосы в спектре возбуждения БИК-ФЛ-центра  $\text{Bi}^+$  в фосфатном стекле при изменении диапазона регистрации ФЛ, что подчеркивает отмеченную ранее аналогию между ФЛ-центрами, образуемыми  $\text{Bi}^+$  в кристаллическом полифосфате  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  и фосфатном стекле.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллизацией расплава получен полифосфат  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , содержащий примесные ионы  $\text{Bi}^+$ , замещающие катионы рубидия и бария и формирующие, таким образом, два типа ФЛ-центров с несколько различающимися свойствами. Изучение ФЛ примесных ионов  $\text{Bi}^+$  показало, что в кристаллической матрице полифосфата их оптические свойства очень близки к свойствам  $\text{Bi}^+$  в фосфатном стекле. Вместе с тем, спектральные характеристики  $\text{Bi}^+$  в кристаллических матрицах полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , с одной стороны, и изученных ранее циклотрифосфатах – с другой, существенно различаются.

Таким образом, полифосфат  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  является хорошей моделью для понимания структурных и люминесцентных свойств монокатиона висмута в фосфатных стеклах. Кроме того, обладая хорошими механическими свойствами и интенсивной ФЛ в ближнем ИК-диапазоне,  $\text{Bi:RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  может рассматриваться в качестве перспективного материала для изготовления активной среды твердотельных лазеров и широкополосных оптических усилителей.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ, грант № 23-23-00160).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. № 3B. P. L279–L281. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.L279>
2. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Optical Amplification in Bismuth-Doped Silica Glass // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 3325–3326. <https://doi.org/10.1063/1.1575492>
3. Veber A., Cicconi M.R., Puri A., de Ligny D. Optical Properties and Bismuth Redox in Bi-Doped High-Silica Al–Si Glasses // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122.

- № 34. P. 19777–19792.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05614>
4. Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. Infrared Broadband Emission of Bismuth-Doped Barium-Aluminum-Borate Glasses // *Opt. Express*. 2005. V. 13. № 5. P. 1635–1642.  
<https://doi.org/10.1364/OPEX.13.001635>
  5. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. On the Origin of Near-IR Luminescence in Bi-Doped Materials (I). Generation of Low-Valence Bismuth Species by  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Bi}^0$  Synproportionation // *Opt. Mater.* 2011. V. 33. № 4. P. 631–634.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.019>
  6. Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. Near Infrared Broadband Emission of Bismuth-Doped Aluminophosphate Glass // *Opt. Express*. 2005. V. 13. № 5. P. 1628–1634.  
<https://doi.org/10.1364/OPEX.13.001628>
  7. Романов А.Н., Хаула Е.В., Корчак В.Н. Образование и оптические свойства ИК фотолюминесцентных центров в алюмофосфатном стекле, содержащем висмут // *Квантовая электроника*. 2020. Т. 50. № 10. С. 910–916.  
<https://doi.org/10.1070/QEL17250>
  8. Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. Bismuth- and Aluminum-Codoped Germanium Oxide Glasses for Super-Broadband Optical Amplification // *Opt. Lett.* 2004. V. 29. № 17. P. 1998–2000.  
<https://doi.org/10.1364/OL.29.001998>
  9. Ren J., Qiu J., Wu B., Chen D. Ultrabroad Infrared Luminescences from Bi-Doped Alkaline Earth Metal Germanate Glasses // *J. Mater. Res.* 2007. V. 22. № 6. P. 1574–1578.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0200>
  10. Hughes M., Suzuki T., Ohishi Y. Advanced Bismuth-Doped Lead-Germanate Glass for Broadband Optical Gain Devices // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2008. V. 25. № 8. P. 1380–1386.  
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.25.001380>
  11. Winterstein A., Manning S., Ebendorff-Heidepriem H., Wondraczek L. Luminescence from Bismuth-Germanate Glasses and Its Manipulation through Oxidants // *Opt. Mater. Express*. 2012. V. 2. № 10. P. 1320–1328.  
<https://doi.org/10.1364/OME.2.001320>
  12. Dong G.P., Xiao X.D., Ren J.J., Ruan J., Liu X.F., Qiu J.R., Lin C.G., Tao H.Z., Zhao X.J. Chin. Broadband Infrared Luminescence from Bismuth-Doped  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  Chalcogenide Glasses // *Chin. Phys. Lett.* 2008. V. 25. № 5. P. 1891–1894.  
<https://doi.org/10.1088/0256-307X/25/5/101>
  13. Hughes M.A., Akada T., Suzuki T., Ohishi Y., Hewak D.W. Ultrabroad Emission from a Bismuth Doped Chalcogenide Glass // *Opt. Express*. 2009. V. 17. № 22. P. 19345–19355.  
<https://doi.org/10.1364/OE.17.019345>
  14. Romanov A.N., Haula E.V., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Tsvetkov V.B., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. Near-IR Luminescence from Subvalent Bismuth Species in Fluoride Glass // *Opt. Mater.* 2011. V. 34. № 1. P. 155–158.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.08.012>
  15. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Usovich O.V., Haula E.V., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B. On the Origin of Near-IR Luminescence in Bi-Doped Materials (II). Subvalent Monocation  $\text{Bi}^+$  and Cluster  $\text{Bi}_5^{3+}$  Luminescence in  $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2/\text{BiCl}_3$  Chloride Glass // *Opt. Express*. 2012. V. 203. № 7. P. 7212–7220.  
<https://doi.org/10.1364/OE.20.007212>
  16. Zlenko A.S., Mashinsky V.M., Iskhakova L.D., Semjonov S.L., Koltashev V.V., Karatun N.M., Dianov E.M. Mechanisms of Optical Losses in  $\text{Bi}:\text{SiO}_2$  Glass Fibers // *Opt. Express*. 2012. V. 20. № 21. P. 23186–23200.  
<https://doi.org/10.1364/OE.20.023186>
  17. Milovich F.O., Iskhakova L.D., Presniakov M.Yu., Vasiliev A.L., Bondarenko V.I., Sverchikov S.E., Galagan B.I. The Identification of Bi Atoms and Clusters in Mg–Al Silicate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. V. 510. P. 166–171.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.028>
  18. Romanov A.N., Serykh A.I., Haula E.V., Shashkin D.P., Kogan V.M., Rozhdestvenskaya N.N., Krylov I.B., Korchak V.N. NIR Photoluminescence of ZSM-5 and Mordenite Zeolites, Containing Low-Valence Bismuth Exchange Cations // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 336. P. 111875.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111875>
  19. Romanov A.N., Grigoriev F.V., Sulimov V.B. Estimation of  $\text{Bi}^+$  Monocation Crystal Ionic Radius by Quantum Chemical Simulation // *Comp. Theor. Chem.* 2013. V. 1017. P. 159–161.  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.05.020>
  20. Okhrimchuk A.G., Butvina L.N., Dianov E.M., Lichkova N.V., Zagorodnev V.N., Boldyrev K.N. Near-Infrared Luminescence of  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Bi}$  Crystals // *Opt. Lett.* 2008. V. 33. P. 2182–2184.  
<https://doi.org/10.1364/OL.33.002182>
  21. Su L., Zhao H., Li H., Zheng L., Fan X., Jiang X., Tang H., Ren G., Xu J., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R., Solarz P. Near-Infrared Photoluminescence Spectra in Bi-Doped CsI Crystal: Evidence for Bi-Valence Conversions and Bi Ion Aggregation // *Opt. Mater. Express*. 2012. V. 2. P. 757–764.  
<https://doi.org/10.1364/OME.2.000757>
  22. Romanov A.N., Veber A.A., Fattakhova Z.T., Usovich O.V., Haula E.V., Trusov L.A., Kazin P.E., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Sulimov V.B. Subvalent Bismuth Monocation  $\text{Bi}^+$  Photoluminescence in Ternary Halide Crystals  $\text{KAlCl}_4$  and  $\text{KMgCl}_3$  // *J. Lumin.* 2013. V. 134. P. 180–183.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.051>
  23. Veber A.A., Romanov A.N., Usovich O.V., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Korchak V.N., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B., Tsvetkov V.B. Optical Properties of the  $\text{Bi}^+$  Center in  $\text{KAlCl}_4$  // *J. Lumin.* 2014. V. 151. P. 247–255.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.024>
  24. Romanov A.N., Veber A.A., Fattakhova Z.T., Vityurina D.N., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Lisitsky I.S., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Sulimov V.B. Spectral Properties and NIR Photoluminescence of  $\text{Bi}^+$  Impurity in  $\text{CsCdCl}_3$  Ternary Chloride // *J. Lumin.* 2014. V. 149. P. 292–296.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.049>
  25. Втюрина Д.Н., Романов А.Н., Вебер А.А., Фаттахова З.Т., Антонов А.А., Цветков В.Б., Корчак В.Н.

- Спектральные характеристики и ИК-фотолюминесценция примесного центра  $\text{Bi}^+$  в составе тройных хлоридов  $\text{RbAlCl}_4$ ,  $\text{CsAlCl}_4$ ,  $\text{RbMgCl}_3$ ,  $\text{CsMgCl}_3$ ,  $\text{KCdCl}_3$  и  $\text{RbCdCl}_3$  // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 5. С. 16–22.
26. Romanov A.N., Veber A.A., Vtyurina D.N., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Lisitsky I.S., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Loiko P.A., Yumashev K.V., Korchak V.N. NIR Photoluminescence of Bismuth-Doped  $\text{CsCdBr}_3$  – The First Ternary Bromide Phase with a Univalent Bismuth Impurity Center // J. Lumin. 2015. V. 167. P. 371–375.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.020>
27. Романов А.Н., Втюрина Д.Н., Хаула Е.В., Шашкин Д.П., Пимкин Н.А., Кузнецов М.С., Лисицкий И.С., Корчак В.Н. ИК-фотолюминесценция примесных центров  $\text{Bi}^+$  в составе тройного хлорида  $\text{RbY}_2\text{Cl}_7$  // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 14–19.
28. Romanov A.N., Haula E.V., Shashkin D.P., Korchak V.N. Broadband Near-IR Photoluminescence of Bismuth-Doped Cyclotriphosphate  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$  Phase // J. Alloys Compd. 2021. V. 864. P. 158907.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158907>
29. Романов А.Н., Хаула Е.В., Костюков А.А., Егоров А.Е., Кузьмин В.А., Корчак В.Н. ИК-фотолюминесценция примесного монокациона висмута в смешанных циклотрифосфатах щелочных и щелочноземельных металлов // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 12. С. 1331–1341.
30. Durif A. Crystal Chemistry of Condensed Phosphates. N. Y.: Springer Science + Business Media, 1995.
31. Zhao S., Gong P., Luo S., Bai L., Lin Z., Ji C., Chen T., Hong M., Luo J. Deep-Ultraviolet Transparent Phosphates  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  and  $\text{Rb}_2\text{Ba}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  Show Non-linear Optical Activity from Condensation of  $[\text{PO}_4]^{3-}$  Units // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 24. P. 8560–8563.  
<https://doi.org/10.1021/ja504319x>
32. Romanov A.N., Haula E.V., Kouznetsov M.S., Lisitsky I.S., Pimkin N.A., Boldyrev K.N., Sereda A.E., Shashkin D.P., Korchak V.N. Preparation of Optical Media with NIR Luminescent  $\text{Bi}^+$  Impurity Centers by Ion Exchange // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 2745–2751.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16170>
33. Lakowicz J.P. Principles of Fluorescence Spectroscopy. N. Y.: Kluwer, 2-nd edition, 1999. P. 619.



УДК 536.63

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГЕРМАНАТА $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$

© 2023 г. Л. Т. Денисова<sup>1</sup>\*, Е. О. Голубева<sup>1</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>2</sup>, Г. В. Васильев<sup>1</sup>, В. М. Денисов<sup>1</sup><sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 66004 Россия<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 29.04.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Твердофазным синтезом из стехиометрических смесей исходных  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{GeO}_2$  последовательным обжигом на воздухе в интервале температур 773–1073 К получен тетрагерманат лития-натрия  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ . С использованием рентгеновской дифракции уточнены параметры его элементарной ячейки ( $a = 4.68007(3)$ ,  $b = 9.3220(8)$ ,  $c = 15.900(2)$  Å,  $V = 694.113$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пр. гр. *Rcca*). Высокотемпературная теплоемкость измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 320–1050 К. По экспериментальным значениям температурной зависимости теплоемкости  $C_p = f(T)$  рассчитаны основные термодинамические функции  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ .

**Ключевые слова:** тетрагерманат лития-натрия, твердофазный синтез, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0002337X23070023, EDN: PUMKFN

### ВВЕДЕНИЕ

В течение длительного времени наблюдается устойчивый интерес к сложным оксидным соединениям на основе германия, в частности к литий-содержащим германатам  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ . В работе [1] предложена кристаллохимическая классификация 11 соединений семейства Li-германатов, рассмотрены структурные характеристики каркасных Li-Na-германатов. При комнатной температуре кристаллы  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  имеют орторомбическую структуру, принадлежащую пр. гр. *Rcca*, а низкотемпературная фаза относится к пр. гр. *Rca2*, [2]. Для этих кристаллов измерены сегнетоэлектрические свойства [3], электропроводность в области 300–800 К [4, 5]. Достаточно активно исследуется фотолюминесценция этих германатов, активированных марганцем [6–8] и хромом [9]. Измерение низкотемпературной теплоемкости  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  показало наличие фазового перехода, температура которого у разных авторов несколько различается [3, 10, 11]. Если наличие этого германата подтверждено разными авторами, то в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  соединение  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  в ряде работ не получено, а  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  является метастабильным [12]. В то же время подобные соединения  $\text{A}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ), активированные  $\text{Mn}^{4+}$ , получены и исследованы [13]. Для уточнения фазовых равновесий в таких системах методами термодина-

мического моделирования необходимы надежные сведения о термодинамических свойствах сосуществующих фаз. Имеющиеся данные по термодинамическим свойствам фаз систем  $\text{Li}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})-\text{GeO}_2$  относятся, как правило, к расплавам и очень высоким температурам (см., например, [14]).

Цель настоящей работы – синтез  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ , уточнение его кристаллической структуры, а также измерение высокотемпературной теплоемкости (320–1050 К) и расчет по этим данным термодинамических функций полученного германата.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  получен твердофазным синтезом из стехиометрических смесей исходных предварительно высушенных реагентов:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  “х.ч.”,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  “х.ч.” и  $\text{GeO}_2$  “ос.ч.”. Обжиг спрессованных в форме таблеток исходных смесей без связующего проводили в тиглях с крышкой на воздухе при температурах 773 К (5 ч), 873, 973 и 1073 К (по 10 ч). Нагревание до заданной температуры проводили со скоростью 3 К/мин, а охлаждение осуществляли в режиме выключенной печи. После каждого обжига таблетки измельчали и снова прессовали. Контроль фазового состава образцов, полученных на разных стадиях обжига, проводили с использованием дифрактометра D8 ADVANCE фирмы Bruker (линейный детектор

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  (пр. гр. *Pcca*,  $Z = 4$ )

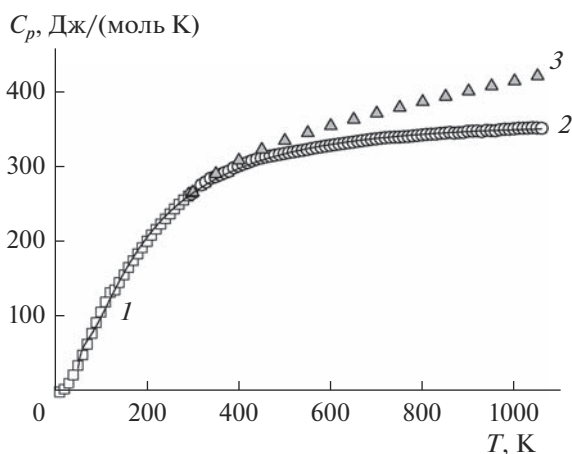
Источник	Настоящая работа	[1]	[5]
$a, \text{Å}$	9.3220(8)	9.31	9.3140(8)
$b, \text{Å}$	4.68007(3)	4.68	4.6762(3)
$c, \text{Å}$	15.900(2)	15.88	15.8951(1)
$V, \text{Å}^3$	694.113		692.31

VANNEC,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, шаг сканирования  $0.016^\circ$ , время экспозиции на каждом шаге 2 с). Для однофазных образцов  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  уточнение Ритвельда реализовано при помощи программы TOPAS 4.2 [15]. В табл. 1 приведены полученные нами результаты в сравнении с данными других авторов. Можно видеть, что они удовлетворительно согласуются между собой.

Высокотемпературную теплоемкость германата  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (термоанализатор STA 449 C Jupiter, NETZSCH, Германия). Методика экспериментов аналогична описанной ранее [16, 17]. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 2%. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на этом же приборе, но с другим держателем.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры на молярную теплоемкость  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  показано на рис. 1. Видно, что с ростом температуры значения  $C_p$  увеличиваются, а на зависимости  $C_p = f(T)$  отсутствуют экстремумы. Последнее свидетельствует о том, что у  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  в этом интервале температур нет полиморфных превращений. Полученные экспериментальные результаты по молярной теплоемкости этого ок-



**Рис. 1.** Температурные зависимости теплоемкости тетрагерманата лития-натрия: 1 — [10], 2 — наши данные, 3 — расчет по методу Кубашевского.

сидного соединения хорошо описываются классическим уравнением Майера–Келли [18]

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (1)$$

которое для исследованного соединения имеет следующий вид:

$$C_p = (335.70 \pm 0.75) + (24.57 \pm 0.80) \times 10^{-3}T - (67.13 \pm 0.72) \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{Дж}/(\text{моль К})). \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9995, а максимальное отклонение от сглаживающей кривой — 0.7%.

Сравнить полученные нами результаты по теплоемкости  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Поэтому проведен расчет температурной зависимости теплоемкости  $\text{Li,Na}$ -германата по методу, предложенному Кубашевским [19]. В этом случае коэффициенты уравнения (1) рассчитывают по следующим соотношениям:

$$c = 4.19 \times 10^5 m, \quad (3)$$

$$b = \frac{25.64m + 4.19 \times 10^5 m T_{\text{пл}}^{-2} - C_{p,298}}{T_{\text{пл}} - 298}, \quad (4)$$

$$a = C_{p,298} - 298b + 4.71m, \quad (5)$$

где  $m$  — число атомов в оксидном соединении,  $T_{\text{пл}}$  — температура его плавления. Последняя величина для  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  неизвестна. Ее мы определили экспериментально с использованием данных ДТА однофазных образцов. По данным ДТА, значение  $T_{\text{пл}} = 1283$  К. Полученные результаты расчета теплоемкости с использованием соотношений (3)–(5) приведены на рис. 1. Видно, что рассчитанные значения  $C_p$  совпадают с экспериментальными величинами в области 298–350 К. Затем с ростом температуры наблюдается их различие (чем выше температура, тем оно больше).

На рис. 1 приведены также данные [10] по температурной зависимости теплоемкости  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  в низкотемпературной области (13–300 К). На рис. 1 видно, что результаты [10] и полученные нами данные по высокотемпературной теплоемкости хорошо согласуются между собой. В области 50–1050 К они могут быть описаны уравнением [20]

$$C_p = k_0 + k \ln T + k_1 T^{-1} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3}, \quad (6)$$

**Таблица 2.** Рассчитанные значения  $C_{p,298}$  LiNaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (в скобках – отклонение, %)

$C_{p,298}$ , Дж/(моль К)					
[10]	НК	ИМК	К	РА	ГД
267.29	269.2 (0.7)	289.8 (8.4)	291.2 (8.9)	268.2 (0.3)	228.8 (–14.5)

**Таблица 3.** Термодинамические свойства LiNaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

$T$ , К	$C_p$ , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298\text{ К})$ , кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(298\text{ К})$ , Дж/(моль К)	$-\Delta G$ , Дж/(моль К)
298	267.5	–	–	–
350	289.5	14.53	44.88	3.38
400	303.6	29.37	84.52	11.08
450	313.6	44.82	120.9	21.29
500	321.2	60.70	154.3	32.94
550	327.1	76.91	185.2	45.40
600	331.8	93.38	213.9	58.26
650	335.8	110.1	240.6	71.28
700	339.2	127.0	265.6	84.28
750	342.2	144.0	289.1	97.16
800	344.9	161.2	311.3	109.9
850	347.3	178.5	332.3	122.3
900	349.5	195.9	352.2	134.5
950	351.6	213.4	371.2	146.5
1000	353.6	231.1	389.3	158.2
1050	357.2	266.6	423.5	180.9

Примечание.  $\Delta G/T^* = [H^\circ(T) - H^\circ(298\text{ К})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(298\text{ К})]$ .

которое для анализируемого соединения имеет следующий вид:

$$C_p = (821.67 \pm 27.46) - (56.26 \pm 3.70) \ln T - (85.56 \pm 2.48) \times 10^5 T^{-1} + (5.023 \pm 0.20) \times 10^6 T^{-2} - (108.50 \pm 5.69) \times 10^6 T^{-3}. \quad (7)$$

Установлено, что уравнение (6) лучше, чем уравнение Майера–Келли (1) и другие соотношения, предложенные для описания температурной зависимости теплоемкости [21], описывает экспериментальные результаты в указанной области температур.

Теплоемкость  $C_{p,298}$  LiNaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> рассчитывали аддитивным методом Неймана–Коппа (НК) [22, 23]

$$C_{p,298} = n_k C_{p,k} + n_a C_{p,a}. \quad (8)$$

Инкременты катионов  $C_{p,k}$  и анионов  $C_{p,a}$  приведены в виде таблиц, поэтому расчет  $C_{p,298}$  проводили по уравнению (8) с учетом стехиометрических коэффициентов  $n_k$  и  $n_a$ .

Кроме того, были сделаны расчеты инкрементными методами Кумока (ИМК) [24] и Кел-

лога (К) [19, 25], регрессионного анализа (РА) [26] и Глассера–Дженкинса (ГД) [27, 28] по полуэмпирическим уравнениям

$$C_{p,298} \approx kV_m + c, \quad (9)$$

$$C_{p,298} \approx k_1 \left( \frac{M}{d} \right) + c, \quad (10)$$

где  $V_m$  – мольный объем (нм<sup>3</sup>), рассчитанный на формульную единицу оксидного соединения,  $M$  – молярная масса,  $d$  – плотность (г/см<sup>3</sup>);  $k$ ,  $k_1$ ,  $c$  – параметры уравнений (9) и (10). Было найдено, что для многих ионных соединений  $k = 1322$  Дж/(моль К нм<sup>3</sup>), а  $c = -0.8$  Дж/(моль К).

Проведенные расчеты теплоемкости  $C_{p,298}$  Li,Na-германата указанными методами приведены в табл. 2. Из нее следует, что лучшее согласие с экспериментом дают методы РА и НК.

С использованием уравнения (2) и данных [10] для  $C_{p,298}$  по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны основные термодинамические функции LiNaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Эти результаты представлены в табл. 3, согласно которым полученные значения теплоемкости не превышают классический предел Дюлонга–Пти  $3Rm$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многokратным обжигом при 773 К (5 ч), 873, 973 и 1073 К (по 10 ч) стехиометрических смесей диоксида германия с карбонатами лития и натрия синтезирован германат  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ . В интервале температур 320–1000 К измерена высокотемпературная теплоемкость  $\text{Li,Na}$ -германата и установлено, что зависимость  $C_p = f(T)$  хорошо описывается классическим уравнением Майера–Келли. Показано, что лучшее согласие с экспериментом дают расчеты значений  $C_{p,298}$  методами НК и РА.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” для Сибирского федерального университета.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iyushin G.D., Dem'yanets L.N.* Crystal Chemistry of Germanates: Characteristic Structural Features of  $\text{Li,Ge}$ -germanates // *Crystallogr. Rep.* 2000. V. 45. P. 626–632.
2. *Matveeva R.G., Iyukhin V.V.I., Belov N.V.* Crystalline Structure of Mixed Alkali Tetragermanate // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1973. V. 213. № 3. P. 584–587.
3. *Волнянский М.Д., Кудзин А.Ю.* Сегнетоэлектрические свойства монокристаллов  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  // *Физика твердого тела.* 1990. Т. 32. № 10. С. 3160–3163.
4. *Волнянский М.Д., Трубицын М.П., Бибикова О.А.* Влияние нестехиометрии состава на проводимость кристаллов  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56. № 6. С. 1060–1063.
5. *Bibikova O.A., Volnianskii M.D., Trubitsyn M.P.* Electric Conductivity of  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Cu}$  Crystals // *Вісник ХНУ. Сер. Фізика.* 2015. Вип. 23. С. 117–119.
6. *Омельченко К.С., Хмеленко О.В., Панченко Т.В., Волнянский М.Д.* ФотOLUMИнесценция кристаллов  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ , активированных марганцем // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56. № 4. С. 722–726.
7. *Li P., Tan L., Wang L., Zheng J. et al.* Synthesis, Structure, and Performance of Efficient Red Phosphor  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  and Its Application in Warm WLEDs // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 6. P. 2029–2034. <https://doi.org/10.1111/jacc.14168>
8. *Morad I., Liu X., Qiu J.* Crystallization-Induced Valence State Change of  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  in  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  Glass-Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. P. 3051–3059. <https://doi.org/10.1111/jacc.17006>
9. *Jasik A., Berkowski M., Kaczmarek S.M. et al.* Growth, Optical and EPR Properties of  $\text{Li}_{1.72}\text{Na}_{0.28}\text{Ge}_4\text{O}_9$  Single Crystals Pure and Slightly Doped with  $\text{Cr}^{3+}$  // *Cent. Eur. J. Phys.* 2012. V. 10. № 2. P. 506–513. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0114-4>
10. *Morikawa K., Atake T., Wada M., Yamaguchi T.* Phase Transitions and the Heat Capacity Anomalies in Ferroelectric  $\text{K}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  and  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1998. V. 67. № 6. P. 1994–1998.
11. *Cach R., Cebula I., Volnyanskii M.D.* Specific Heat Anomalies in Ferroelectrics  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  and  $\text{Li}_{1.1}\text{Na}_{0.9}\text{Ge}_4\text{O}_9$  // *Phys. Status Solidi, A.* 2004. V. 241. № 5. P. 998–1004. <https://doi.org/10.1002/pssb.200301983>
12. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. I / Под ред. Галахова Ф.Я. Л.: Наука, 1985. 284 с.*
13. *Baur F., Jüstel T.* Dependence of the Optical Properties of  $\text{Mn}^{4+}$  Activated  $\text{A}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $\text{A} = \text{K, Rb}$ ) on Temperature and Chemical Environment // *J. Lumin.* 2016. V. 177. P. 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.046>
14. *Shornicov S.I.* Thermodynamic Properties of the  $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$  Melts // *Experim. Geochem.* 2014. V. 2. № 1. P. 51–53.
15. *Bruker AXS TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. – User's Manual. Bruker AXS. Karlsruhe. Germany. 2008.*
16. *Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Биронт В.С.* Теплофизические свойства монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  // *Физика твердого тела.* 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.
17. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства  $\text{Tb}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$  // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
18. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
19. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* *Металлургическая термодинамика.* М.: Металлургия, 1982. 392 с.
20. *Richet P., Fiquet G.* High-Temperature Heat Capacity and Premelting of Minerals in the System  $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  // *J. Geophys. Res.* 1991. V. 96. № B1. P. 445–456.
21. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.
22. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. P. 27–46.
23. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* Application of Neumann-Kopp Rule for Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 497. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
24. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // *Прямые и обратные задачи химической термодинамики.* Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.

25. *Spencer P.J.* Estimation of Thermodynamic Data for Metallurgical Applications // *Thermochim. Acta.* 1998. V. 314. P. 1–21.
26. *Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н. и др.* Расчет энтальпии образования, стандартной энтропии и стандартной теплоемкости щелочных и щелочноземельных германатов // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 11. С. 1470–1475.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17110071>
27. *Glasser L., Jenkins H.D.B.* Ambient Isobaric Heat Capacities,  $C_{p,m}$ , for Ionic Solids and Liquids: an Application of Volume-Based Thermodynamics (VBT) // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 8565–8569.  
<https://doi.org/10.1021/ic201093p>
28. *Glasser L., Jenkins H.D.B.* Single-Ion Heat Capacities,  $C_p(298)_{\text{ion}}$ , of Solids: with a Novel Route to Heat-Capacity Estimation of Complex Anions // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 6369–6366.  
<https://doi.org/10.1021/ic300591fi>



УДК 538.956, 53.096

## СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $\text{BiFeO}_3/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$

© 2023 г. А. В. Павленко<sup>1, 2, \*</sup>, Я. Ю. Матяш<sup>1</sup>, Д. В. Стрюков<sup>1</sup>, Н. В. Маломыжева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр “Южный научный центр Российской академии наук”, пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*e-mail: antvpr@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 07.07.2023 г.

Принята к публикации 07.07.2023 г.

С использованием метода ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода изготовлена гетероструктура на основе мультиферроика феррита висмута и сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция –  $\text{BiFeO}_3(1000 \text{ нм})/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6(1000 \text{ нм})/\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$ , в которой отсутствовали примесные фазы, а среднеквадратичная шероховатость поверхности составляла не более 1% от ее толщины. Установлено, что в гетероструктуре все слои выращены эпитаксиально: SBN-50 получен с формированием ориентационных доменов, развернутых в плоскости сопряжения на  $\pm 18.4^\circ$  относительно осей подложки MgO, а слои ВFO и Pt – с ориентацией кристаллографических осей параллельно осям подложки MgO. Показано, что величина сегнетоэлектрической поляризации в материале при  $U = 90 \text{ В}$  составляла  $59.3 \text{ мКл/см}^2$ , а для описания закономерностей изменения относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) гетероструктуры при  $t = 25\text{--}250^\circ\text{C}$  достаточно учесть зависимости  $\epsilon(t)$  для каждого из слоев. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

**Ключевые слова:** мультиферроик, диэлектрические характеристики, сегнетоэлектрик, тетрагональная вольфрамовая бронза

**DOI:** 10.31857/S0002337X23070126, **EDN:** QSGOST

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие сегнетоэлектрические (СЭ) пленки привлекают к себе большое внимание благодаря перспективам применения в современных датчиках и сенсорах, устройствах памяти и микроэлектромеханических системах [1]. Для реализации целевых свойств в таких материалах (высокая температурная стабильность, высокие величины диэлектрической проницаемости, пьезо- и пьероактивности и т.д.) важно обеспечить низкий ток утечки и низкие диэлектрические потери в широком диапазоне температур, стабильность при многократном переключении поляризации [2]. Характеристики СЭ-пленок, как свидетельствуют результаты экспериментальных исследований российских и зарубежных научных групп, связаны с особенностями их кристаллической структуры и микроструктуры, зависящих от условий получения. Наиболее распространенными методами получения пленок являются молекулярно-лучевая эпитаксия, импульсное лазерное напыление, магнетронное распыление и ВЧ-катодное. Большинство из них является многостадийными –

синтез и кристаллизация пленки проходят отдельными этапами. Развиваемый в России метод ВЧ-катодного распыления [3], в отличие большинства отмеченных выше методов, является одностадийным и с наилучшей стороны зарекомендовал себя при получении кислородсодержащих сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов со структурой типа перовскита [4], тетрагональной вольфрамовой бронзы [5] и фазы Ауривиллиуса. Важным технологическим фактором является синтез и последующее охлаждение пленок в этом случае при высоких давлениях чистого кислорода, что позволяет свести к минимуму причины возникновения кислородных вакансий в изготовленной гетероструктуре. Именно этот метод и был выбран для изготовления объектов в данной работе.

В случае монокристаллических и керамических материалов наиболее распространенным способом целенаправленного (контролируемого) изменения свойств является изменение химического состава [6]. Для изменения же свойств тонких пленок используют осаждение переходных

или буферных слоев, формирование многослойных гетероструктур [7], при этом электростатическая связь на границах раздела начинает играть важную роль [8]. Перспективный набор свойств может быть получен в многослойных структурах на основе компонентов, у которых, с одной стороны, достаточно близкие кристаллические структуры (это позволит формировать границу раздела высокого структурного совершенства), а с другой — существенно отличающиеся свойства. В частности, это может быть реализовано на основе феррита висмута ( $\text{BiFeO}_3$  (BFO) — мультиферроик со структурой типа перовскита, температура Кюри ( $t_C$ )  $\sim 910^\circ\text{C}$ , температура Нееля  $\sim 370^\circ\text{C}$ , спонтанная поляризация  $\sim 100$  мкКл/см<sup>2</sup>) [8] и ниобата бария-стронция ( $(\text{Ba,Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) — для конгруэнтного состава коэффициент линейного электрооптического эффекта  $r_{33} = 250$  пм/В, пьезоэлектрический коэффициент  $0.065$  мкКл/(см<sup>2</sup> °C),  $t_C \sim 75^\circ\text{C}$ ) [9].

Целью данной работы явилось установление закономерностей формирования структуры, диэлектрических и сегнетоэлектрических характеристик двухслойной гетероструктуры  $\text{BiFeO}_3/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , выращенной на подложке Pt(001)/MgO(001).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гетероструктуры  $\text{BiFeO}_3/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$  с толщинами слоев феррита висмута и ниобата бария-стронция  $\sim 1000$  нм были получены методом ВЧ-катодного распыления на двух установках с использованием технологии прерывистого напыления в соответствии с [10–12]. Давление кислорода при напылении пленок составляло 0.5–0.6 Торр, начальная температура подложки —  $400^\circ\text{C}$ . На первой стадии осаждался слой SBN-50 толщиной  $\sim 1000$  нм, при этом образец охлаждался в атмосфере кислорода до температуры  $\sim 30^\circ\text{C}$  и только после этого осуществлялось перемещение образца во вторую камеру для осаждения мультиферроика BFO толщиной  $\sim 1000$  нм. В качестве мишеней для распыления использовались керамические диски соответствующего стехиометрического состава диаметром 50 и толщиной 3 мм.

Рентгендифракционные исследования проводили на многофункциональном рентгеновском комплексе “РИКОР” (гониометр с шагом до  $0.001^\circ$  (Crystal Logic Inc.); рентгеновская трубка БСВ21-Cu (АО “Светлана-Рентген”), сцинтилляционный точечный детектор (ООО ИТЦ “Радикон”)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация) (№ 501994).

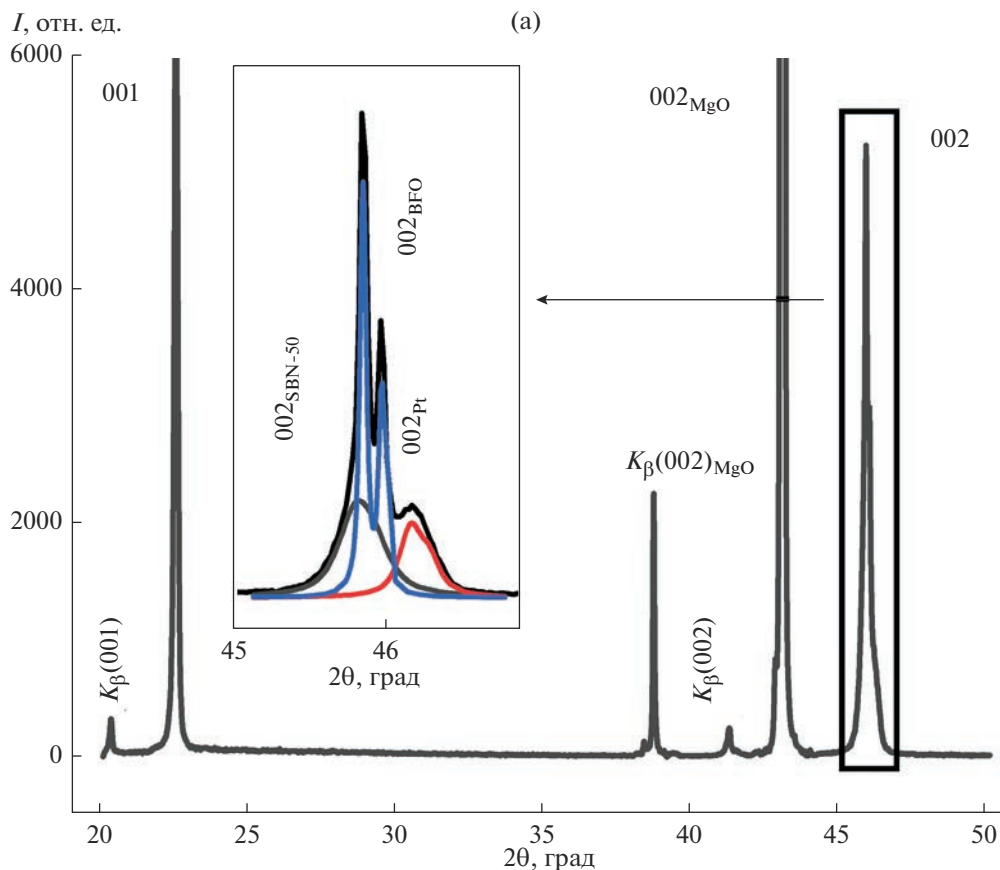
Для исследования морфологии поверхности гетероструктуры, ее доменной структуры и процессов локального переключения использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) Ntegra Academia (фирма NT-MDT, Россия). Топография образцов была получена в полуконтактном режиме при помощи кремниевого кантилевера NS15/50 (фирма NT-MDT, Россия). Скорость сканирования фрагмента поверхности размером  $2 \times 2$  мкм с разрешением 300 точек на строку составила 1 Гц. С использованием проводящего кремниевого кантилевера NSG01 с Pt-покрытием (фирма NT-MDT, Россия) в режимах силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) и спектроскопии СМП исследовалась доменная структура образца. Обработка и анализ полученных сканов осуществлялись в программе Image Analysis [13].

Для диэлектрических измерений в перпендикулярном к поверхности направлении были сформированы конденсаторные структуры: в качестве нижнего электрода выступал слой платины, в качестве верхнего — сплав Ag–Pd (в дальнейшем — М), осажденный методом магнетронного распыления в атмосфере аргона на установке Emitech SC7620 через маску с диаметром отверстий 90–100 мкм.

Относительную диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ) на частоте измерительного электрического поля  $f = 10^5$  Гц с амплитудой 40 мВ в диапазоне  $25\text{--}250^\circ\text{C}$  измеряли с помощью LCR-метра Agilent 4980A и Linkam THMS600 stage. Измерения динамических петель диэлектрического гистерезиса ( $P(U)$ ) на частоте 1 кГц проведены с помощью TFA-analyzer2000 и аналитической зондовой станции MST4000A. В программе Hysteresis Software для положительной и отрицательной ветвей  $P(U)$  рассчитывали остаточную поляризацию ( $P_r^+$ ,  $P_r^-$ ), коэрцитивное напряжение ( $U_c^+$ ,  $U_c^-$ ), максимальную поляризацию ( $P_{\max}^+$ ,  $P_{\max}^-$ ), а также величины  $\Delta P_r = |P_r^+| - |P_r^-|$ ,  $\Delta P_{\max} = |P_{\max}^+| - |P_{\max}^-|$  и  $\Delta U_c = |U_c^+| - |U_c^-|$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом дифракции рентгеновских лучей были получены рентгенограммы образца BFO/SBN-50/Pt/MgO(001), на которых присутствовали только отражения от слоев гетероструктуры, проводящего слоя платины и подложки, что подтверждает отсутствие примесных фаз. На обзорной  $\theta$ – $2\theta$  рентгенограмме (рис. 1а) присутствовали только отражения от плоскостей семейства (00 $l$ ) слоев BFO, SBN-50 и Pt гетероструктуры, а на  $\phi$ -сканах (рис. 1б) — четкие максимумы для каждого из слоев, что доказывает эпитаксиальный рост всех слоев гетероструктуры. Взаим-



**Рис. 1.**  $\theta$ - $2\theta$ -рентгенограмма (а) и  $\varphi$ -сканирование рефлексов 221 (SBN-50), 113 (BFO), 113 (Pt) и 113 (MgO) (б) для гетероструктуры BFO/SBN-50/Pt/MgO; на вставке изображена прецизионная  $\theta$ - $2\theta$ -рентгенограмма рефлекса 002 с разложением на компоненты рассеяния.

ное расположение максимумов на  $\varphi$ -сканах слоев гетероструктуры и подложки указывает на то, что слой SBN-50 получен с формированием ориентационных доменов, развернутых в плоскости сопряжения на  $\pm 18.4^\circ$  относительно осей подложки, а слои BFO и Pt получены с ориентацией кристаллографических осей параллельно осям подложки. При прецизионной съемке рефлексов 00 $l$  (вставка на рис. 1а) видно, что рентгенограммы для гетероструктуры BFO/SBN-50/Pt/MgO представляют из себя суперпозицию отражений от слоев SBN-50, BFO и Pt. Из положений максимумов компонент, соответствующих рассеянию каждым из слоев, в тетрагональном приближении были рассчитаны параметры элементарных ячеек:  $c_{\text{BFO}} = 3.957 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{BFO}} = b_{\text{BFO}} = 3.96 \text{ \AA}$ ;  $c_{\text{SBN}} = 3.961 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{SBN}} = b_{\text{SBN}} = 12.41 \text{ \AA}$ ;  $c_{\text{Pt}} = 3.937 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Pt}} = b_{\text{Pt}} = 3.90 \text{ \AA}$ . Для тонких пленок BFO зачастую наблюдают моноклинную или ромбоэдрическую структуры, в которых присутствует небольшой наклон кристаллографических осей, однако в нашем случае не обнаружено признаков отклонения углов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  от  $90^\circ$ . Параметры элементарных ячеек  $c$  в направлении

нормали к поверхности подложки определены с погрешностью в  $0.002 \text{ \AA}$ , а параметры  $a$  в плоскости сопряжения – с погрешностью в  $0.02 \text{ \AA}$ . Параметры решетки объемного BFO составляют:  $a = 3.962 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.45^\circ$ , а объемного SBN-50:  $a = 12.47 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.940 \text{ \AA}$ . Сравнивая полученные параметры решетки слоя BFO с параметрами объемного материала видно, что в пленке практически отсутствует деформация элементарной ячейки. При этом в слое SBN-50 в плоскости сопряжения деформация элементарной ячейки также незначительная, а в перпендикулярном направлении достигает 0.4%.

АСМ-изображения поверхности двухслойной гетероструктуры и однослойной пленки SBN-50 (рассматривалась для сопоставления) приведены на рис. 2. Видно, что поверхность BFO/SBN-50/Pt/MgO (рис. 2а) представлена четко различимыми ростовыми блоками преимущественно прямоугольной и трапециевидной форм, средний размер которых достигает  $\sim 180 \text{ нм}$ . Поверхность же пленки SBN-50/MgO (рис. 2б) состоит из довольно больших сросшихся между собой ро-

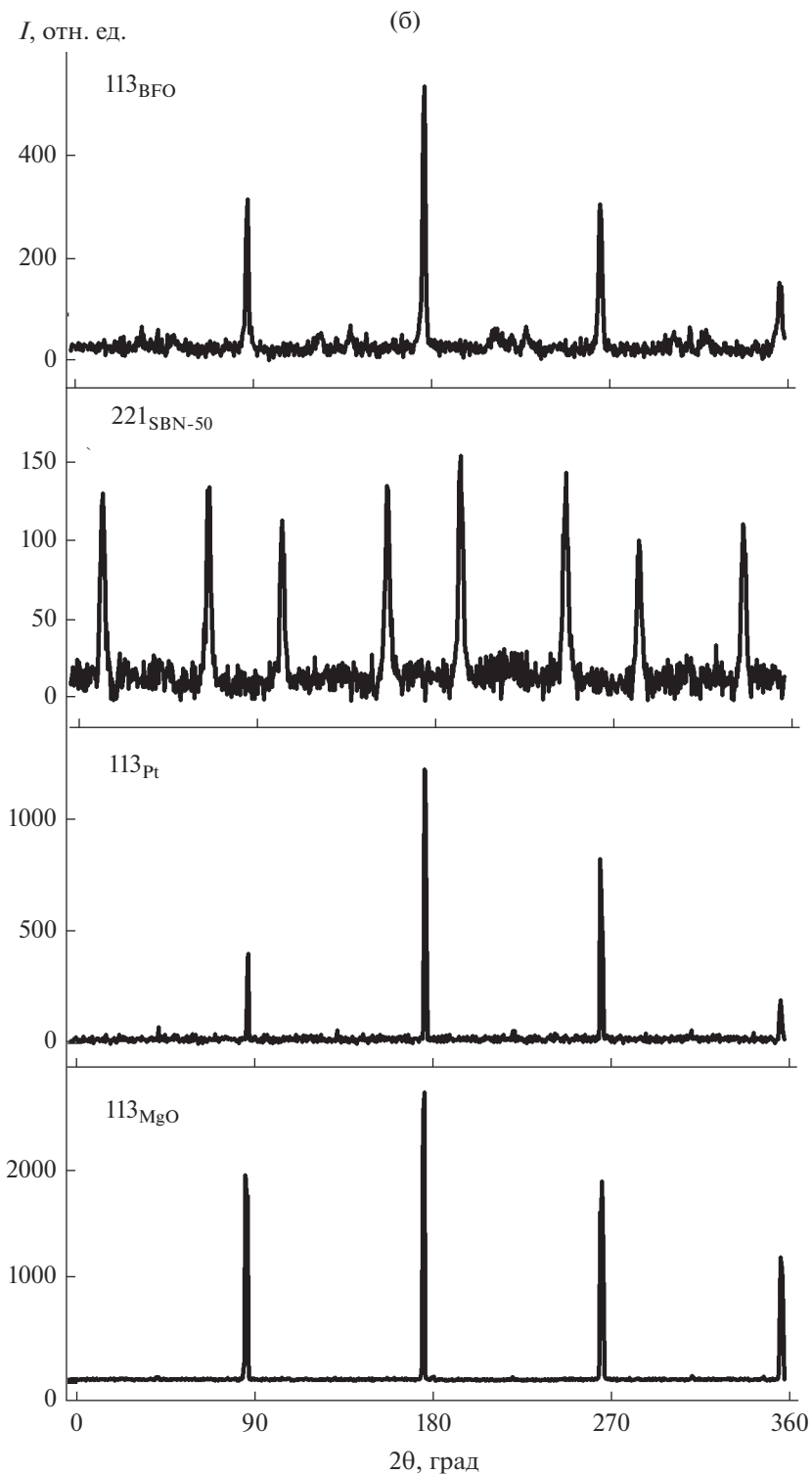


Рис. 1. Окончание

стовых блоков, средний размер которых составляет  $\sim 200$  нм. Стоит отметить, что рельеф двухслойной гетероструктуры более развит по сравнению с однослойной пленкой, что может быть связано не только с особенностями синтеза ма-

териалов в тонкопленочном состоянии, но и с влиянием первого слоя SBN-50 в гетероструктуре BFO/SBN-50/Pt/MgO. Анализ морфологии поверхности BFO/SBN-50/Pt/MgO показал, что значение среднеквадратичной шероховатости

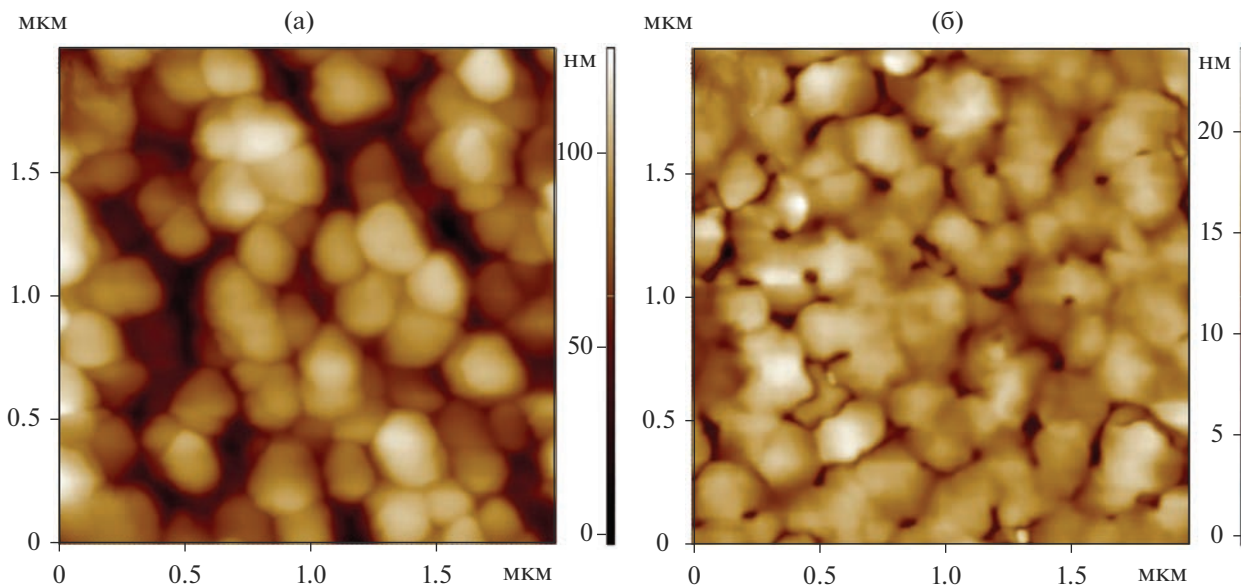


Рис. 2. АСМ-изображения топографии поверхности гетероструктуры BFO/SBN-50 (а) и однослойной пленки SBN-50 (б).

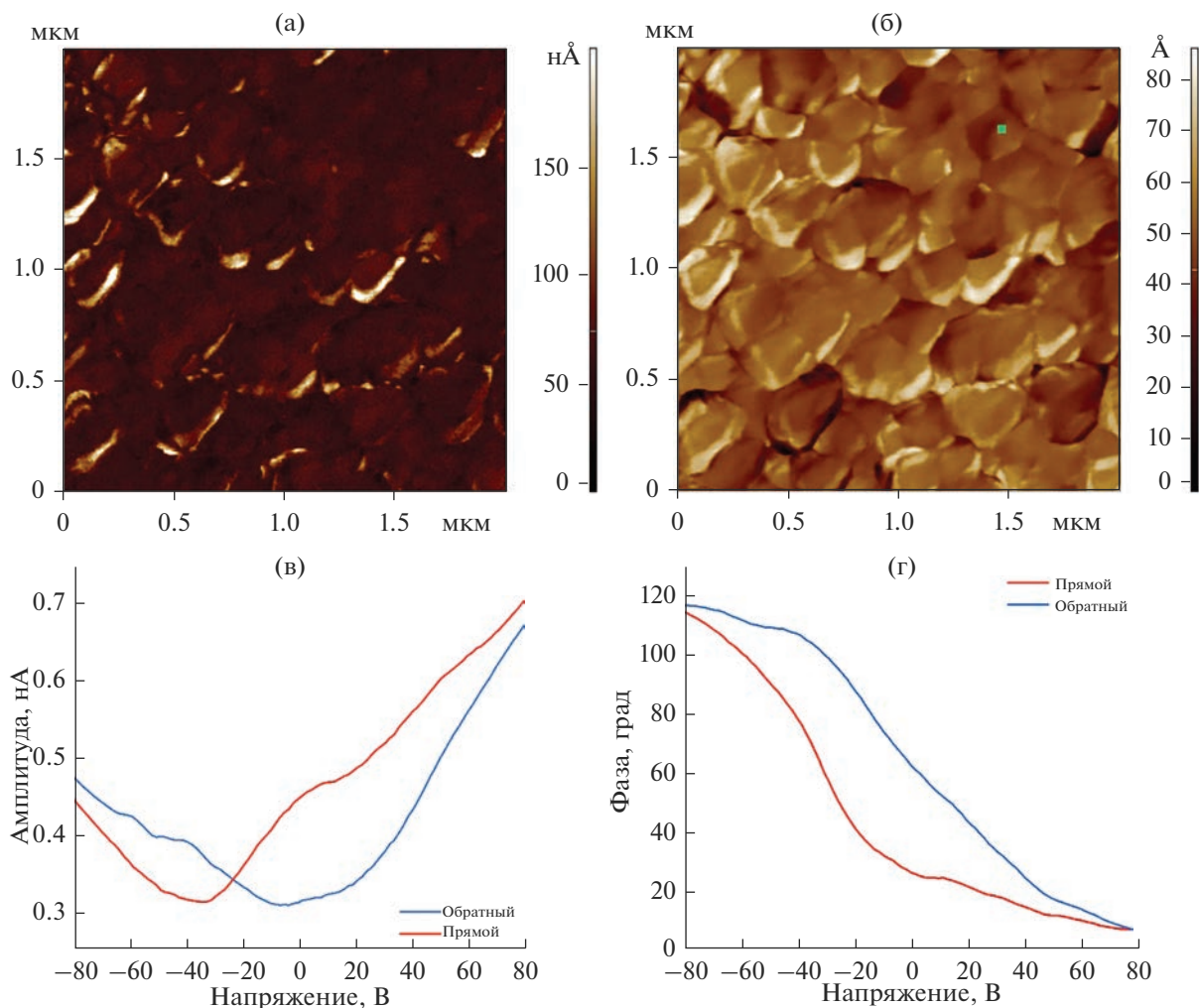
(RMS) поверхности – около 20 нм, что составляет менее 3% от толщины слоя BFO в двухслойной гетероструктуре. Для SBN-50 значение среднеквадратичной шероховатости составляет ~6 нм.

Сегнетоэлектрические свойства в BFO/SBN-50/Pt/MgO проявились при измерении как локального пьезоотклика с использованием методов АСМ (рис. 3), так и петль диэлектрического гистерезиса (рис. 4а). Видно, что сигнал амплитуды пьезоотклика принимает положительные значения, что может указывать на самопроизвольную поляризацию пленки BFO, которая направлена к подложке. Сигнал фазы (рис. 3б) достигает  $86^\circ$  и распределен неравномерно по поверхности: встречаются контрастные темные и светлые области, которые обусловлены не только доменами с различным направлением поляризации, но и особенностями топографии поверхности. Однако в пределах одного ростового блока изменение фазы достигало  $60^\circ$ , что позволяет говорить о присутствии в нем разноориентированных доменов. В то же время распределение фазы латерального пьезоотклика не превышали  $3.4^\circ$ .

Как видно из рис. 3в, 3г, зависимости кривых СМП, свидетельствующие о локальном переключении поляризации в образце, смещены в сторону отрицательных значений напряжений, а петля фазы вертикального пьезоотклика асимметрична. Отметим, что это имело место только в двухслойной структуре и не наблюдалось в однослойных пленках SBN-50 и BFO. Отмеченные особенности проявились при анализе зависимостей  $P(U)$ : если при  $U < 10$  В петли имели вытянутую симметричную форму, то по мере увеличения амплитуды

петля диэлектрического гистерезиса расширялась и становилась асимметричной. Насыщение зависимости  $P(U)$  наблюдается при  $U = 85–90$  В, а при  $U > 100$  В происходит электрический пробой образца. Максимальная величина поляризации составляла  $\sim 59.3$  мкКл/см<sup>2</sup>, что соответствует промежуточному значению между таковыми для SBN-50 и BFO. Из рис. 4б видно, что если для положительной и отрицательной ветвей зависимости  $P(U)$  максимальная поляризация была практически одинаковой ( $\Delta P_{\max} \sim 0$ ), то  $\Delta P_r$  и  $\Delta U_c$  изменялись немонотонно и меняли знак при  $U = 30$  В. При  $U \geq 45$  В величина  $\Delta U_c$  составляет 8.2 В и практически не изменяется, а  $\Delta P_r$  достигает величины  $-11.8$  мкКл/см<sup>2</sup> и далее по мере роста  $U$  линейно изменяется до  $-3.4$  мкКл/см<sup>2</sup>. Учитывая, что, с одной стороны, величина коэрцитивного поля ( $E_c$ ) в SBN-50 значительно ниже, чем в BFO ( $E_c^{\text{SBN}} \sim 28$  кВ/см,  $E_c^{\text{BFO}} = 195$  кВ/см), а с другой –  $\epsilon_{\text{SBN}} = 620$  и  $\epsilon_{\text{BFO}} = 210$  (рис. 5), наблюдаемое обусловлено именно разностью диэлектрических и СЭ-параметров слоев. Вследствие этого прикладываемое электрическое напряжение по мере роста сложным образом перераспределяется между слоями BFO и SBN-50, что создает сложную картину процесса переключения поляризации в гетероструктуре M/BFO/SBN-50/Pt/MgO. В дальнейших работах мы планируем осуществить более детальные как теоретические, так и экспериментальные исследования процесса переключения поляризации в гетероструктурах данного типа, в т.ч. и при различной последовательности слоев.





**Рис. 3.** Сигналы амплитуды Маг (а) и фазы Phase (б) вертикального пьезоотклика гетероструктуры ВFO/SBN-50, снятые в режиме СМП при амплитуде возбуждающего напряжения 3 В и частоте 107.88 кГц; кривые СМП-спектроскопии: зависимости амплитуды (в) и фазы (г) от напряжения смещения, полученные при амплитуде возбуждающего напряжения 5 В и частоте 101 кГц в точке, отмеченной зеленым квадратиком на рисунке (б).

На рис. 5 приведены температурные зависимости  $\epsilon$  для структур М/ВFO/SBN-50/Pt/MgO и взятых для сравнения – М/SBN-50/Pt/MgO и М/ВFO/Pt/MgO. В интервале 25–250°C как значения  $\epsilon$ , так и характер изменения  $\epsilon$  от  $t$  для SBN-50 и ВFO существенно отличаются. Если в ВFO по мере роста температуры  $\epsilon$  возрастает с 218 (при  $t = 25^\circ\text{C}$ ) до 354 (при  $t = 250^\circ\text{C}$ ), то в SBN-50 на зависимости  $\epsilon(t)$  формируется максимум при  $t_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$ , связанный с фазовым переходом из СЭ в параэлектрическую (ПЭ) фазу, минимальное значение  $\epsilon$  составляет 620 (при  $t = 25^\circ\text{C}$ ), а максимальное – 2945 (при  $t = t_{\text{max}}$ ). Для двухслойной структуры наблюдается монотонный рост  $\epsilon$  с 280 до 588, а в окрестности фазового перехода в слое SBN-50 лишь угадывается слабая аномалия, что может быть обусловлено следующим.

При измерении в слабых полях исследуемый образец, с учетом различий диэлектрических характеристик слоев (рис. 5а) и их низкой электропроводности, необходимо рассматривать как двухслойный конденсатор с эффективной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_{\text{ВFO/SBN}}$

$$\epsilon_{\text{ВFO/SBN}} = \frac{\epsilon_{\text{SBN}}\epsilon_{\text{ВFO}}}{\theta_{\text{SBN}}\epsilon_{\text{ВFO}} + \theta_{\text{ВFO}}\epsilon_{\text{SBN}}}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_{\text{SBN}}$ ,  $\epsilon_{\text{ВFO}}$ ,  $\theta_{\text{SBN}}$ ,  $\theta_{\text{ВFO}}$  – диэлектрические проницаемости и объемные концентрации SBN-50 и ВFO соответственно;  $\theta_{\text{SBN}} + \theta_{\text{ВFO}} = 1$ .

С учетом (1), используя зависимости  $\epsilon(t)$  для пленок SBN-50 и ВFO, были проведены расчеты  $\epsilon(t)$  двухслойной структуры ВFO/SBN-50 при различных объемных концентрациях слоев (рис. 5б). Хорошо видно, что по мере роста  $\theta_{\text{ВFO}}$  максимум

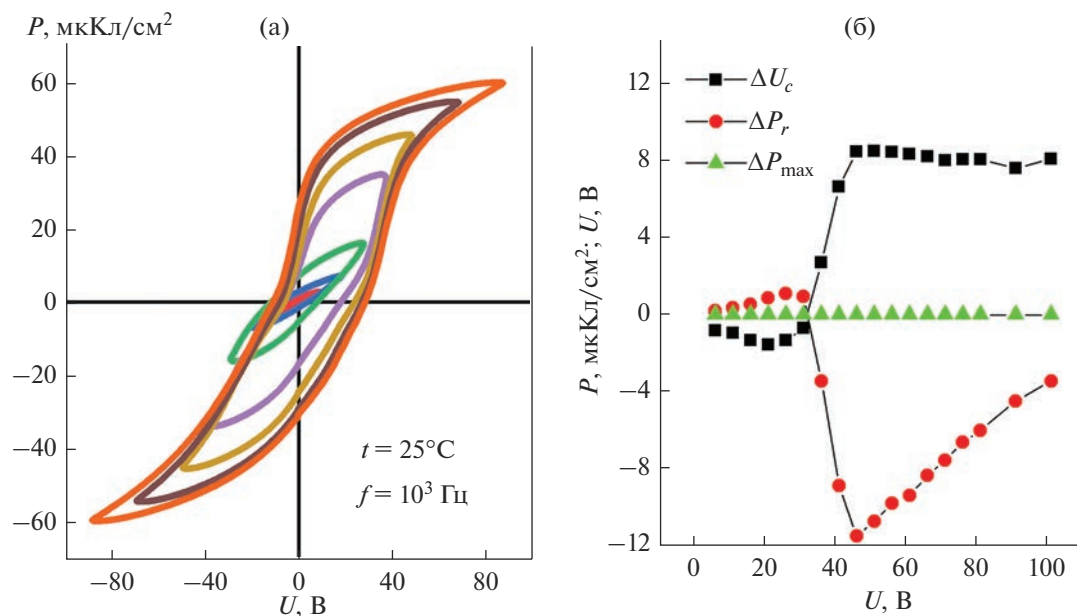


Рис. 4. Зависимости  $P(U)$  (а) и  $\Delta P_r(U)$ ,  $\Delta P_{\max}(U)$  и  $\Delta U_c(U)$  (б) для гетероструктуры М/ВFO/SBN-50/Pt/MgO.

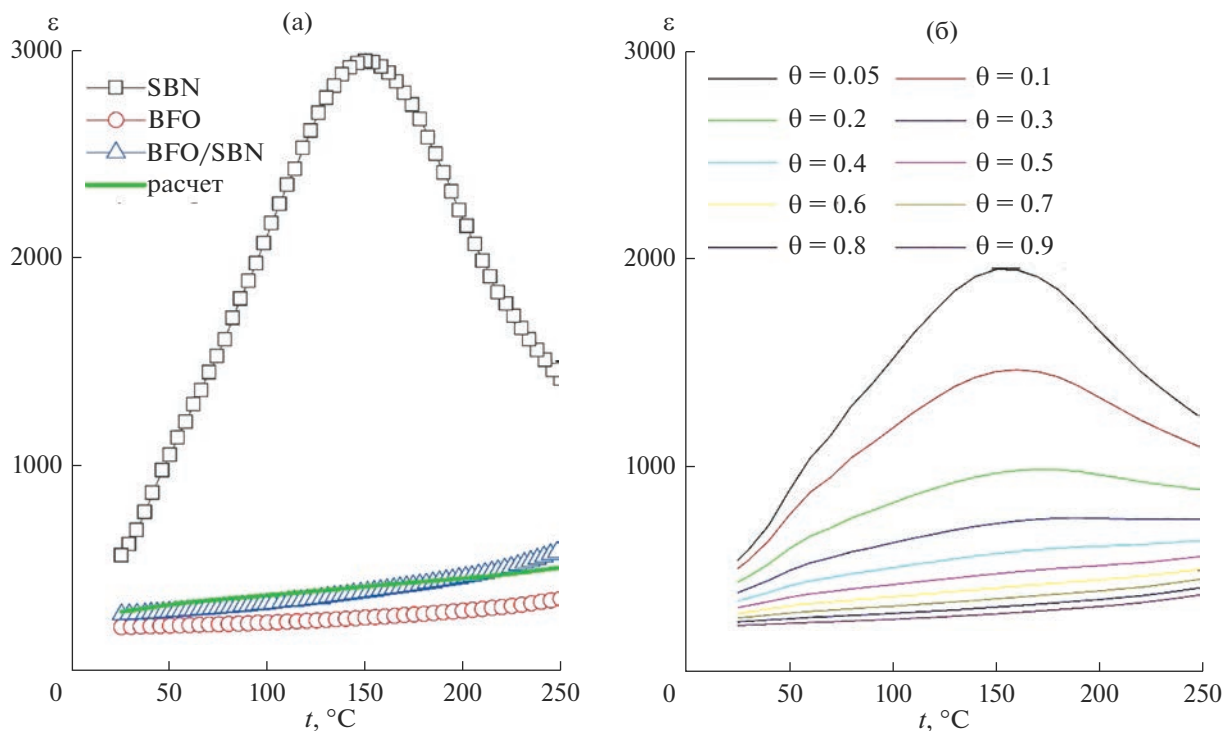


Рис. 5. Зависимости  $\varepsilon(t)$  для гетероструктур М/SBN-50/Pt/MgO, М/ВFO/Pt/MgO и М/ВFO/SBN-50/Pt/MgO в интервале температур 25–250°C на частоте  $10^5$  Гц (измерения проводились в режиме нагрева со скоростью 3°C/мин) (а); рассчитанные в соответствии с (1) зависимости  $\varepsilon(t)$  для двухслойного диэлектрика ВFO/SBN-50 (б).

на  $\varepsilon(t)$ , соответствующий области СЭ → ПЭ-фазового перехода в SBN-50, уширяется, смещается в высокотемпературную область, а при  $\theta_{\text{BFO}} > 0.4$  ис-

чезает. Удовлетворительная аппроксимация получается при  $\theta_{\text{BFO}} \sim 0.5$  (рис. 5а). Отметим, что максимум на  $\varepsilon(t)$  для двухслойной структуры в

этом случае не соответствует температуре фазовых превращений в каком-либо из слоев.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода изготовлены гетероструктуры ВFO/SBN-50/Pt/MgO(001), в которых отсутствовали примесные фазы, а все слои выращены эпитаксиально. В слое ВFO деформация элементарной ячейки практически отсутствовала, в слое SBN-50 в плоскости сопряжения была незначительной, а в перпендикулярном направлении составляла 0.4%.

Показано, что поверхность ВFO/SBN-50/Pt/MgO характеризуется развитым рельефом со средним размером ростовых блоков ~180 нм и RMS ~20 нм, при этом закономерностей в ориентации ростовых блоков осаждаемого последним ВFO не наблюдалось.

При комнатной температуре насыщенные петли диэлектрического гистерезиса для гетероструктуры М/ВFO(1000 нм)/SBN-50(1000 нм)/Pt/MgO формировались при  $U = 90$  В с  $P_{\max} \sim 59.3$  мкКл/см<sup>2</sup>. Экспериментально выявлен сложный характер зависимости  $P(U)$  от амплитуды электрического напряжения, что обусловлено значительным различием диэлектрических и сегнетоэлектрических слоев ВFO и SBN-50.

При исследовании в интервале 25–250°С диэлектрических свойств гетероструктуры М/ВFO/SBN-50/Pt/MgO установлено, что по мере роста температуры величина  $\epsilon(f = 10^5$  Гц) материала увеличивается с 280 до 588. Показано, что отсутствие аномалий на зависимости  $\epsilon(t)$  в М/ВFO/SBN-50/Pt/MgO в окрестности перехода слоя SBN-50 из СЭ- в ПЭ-фазу может быть объяснено представлением исследуемого материала в виде двухслойного конденсатора с диэлектрическими параметрами слоев, соответствующими однослойным структурам М/ВFO/Pt/MgO и М/SBN-50/Pt/MgO.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках ГП МД-483.2022.1.2, при поддержке научного проекта № Г30110/22-01-ЭП в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, ГЗ ЮНЦ РАН по проекту № 122020100294-9.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрики. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.

2. Гриценко В.А., Исламов Д.Р. Физика диэлектрических пленок: механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти. Новосибирск: Параллель, 2017. 352 с.
3. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачев Г.Н. Создание наноразмерных монокристаллических пленок сложных оксидов путем трехмерного упорядочения атом-кластер-кристалл // Вестн. Южного науч. центра РАН. 2006. Т. 2. № 1. С. 30.
4. Зинченко С.П., Стрюков Д.В., Павленко А.В., Мухортов В.М. Влияние подслоя  $Va_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$  на структуру и электрофизические характеристики пленок цирконата-титаната свинца на подложке Si(001) // ПЖТФ. 2020. Т. 46. Вып. 23. С. 41–44. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.23.50348.18476>
5. Стрюков Д.В., Мухортов В.М., Головки Ю.И., Бирюков С.В. Особенности сегнетоэлектрического состояния в двухслойных гетероструктурах на основе титаната бария-стронция // ФТТ. 2018. Т. 60. № 1. С. 113–117. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.01.45297.186>
6. Вербенко И.А., Глазунова Е.В., Дудкина С.И., Резниченко Л.А. Экологически чистые интеллектуальные материалы с особыми электрическими и магнитными свойствами. Пути поиска: модифицирование (Т. 1). Ростов н/Д.: Фонд науки и образования, 2020. 328 с.
7. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / Под ред. Рабе К.М. и др. пер. с англ. 4-е изд., электрон. М.: Лаборатория знаний, 2020. 443 с.
8. Okatan M.B., Misirlioglu I.B., Alpaya S.P. Contribution of Space Charges to the Polarization of Ferroelectric Superlattices and its Effect on Dielectric Properties // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 094115.
9. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
10. Павленко А.В., Стрюков Д.В., Кубрин С.П. Фазовый состав и структура пленки  $BiFeO_3$ , выращенной на подложке MgO(001) методом ВЧ-катодного распыления в атмосфере  $O_2$  // ФТТ. 2022. Т. 64. Вып. 2. С. 218–222. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.02.51932.215>
11. Павленко А.В., Захарченко И.Н., Кудрявцев Ю.А., Киселева Л.И., Алихаджиев С.Х. Структурные характеристики тонких пленок  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  в интервале температур 20–500°С // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1252–1256. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20100115>
12. Павленко А.В., Стрюков Д.В., Кудрявцев Ю.А., Матяш Я.Ю., Маломыжева Н.В. Получение, особенности структуры, элементный состав и диэлектрические свойства двухслойной структуры на основе тонких пленок мультиферроика  $BiFeO_3$  и сегнетоэлектрика  $(Sr, Ba)Nb_2O_6$  // ФТТ. 2022. Т. 64. Вып. 12. С. 1954–1959. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.12.53648.439>
13. Scanning Probe Microscopy: Electrical and Electro-mechanical Phenomena at the Nanoscale / Eds. Kalinin S.V., Gruverman A.V. 1. N.Y.: Springer, 2007. P. 173–214

УДК 541.123.3+543.572.3

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ © 2023 г. М. А. Истомова<sup>1</sup>, \*, И. К. Гаркушин<sup>1</sup><sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: mariaistomova@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.

После доработки 16.07.2023 г.

Принята к публикации 17.07.2023 г.

В работе исследована трехкомпонентная взаимная система  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ . Вероятный вариант разбиения системы на вторичные фазовые треугольники выбран на основе термодинамического расчета энтальпий и энергий Гиббса реакций обмена и подтвержден исследованием стабильных секущих  $\text{KBr-Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{KBr-Li}_2\text{WO}_4\cdot\text{K}_2\text{WO}_4$  методом дифференциального термического анализа. Показано, что стабильные секущие представляют собой квазибинарные системы, для которых построены  $T$ - $x$ -фазовые диаграммы. Построено древо фаз системы, имеющее линейное строение, включающее три стабильных треугольника  $\text{LiBr-KBr-Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KBr-Li}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4\cdot\text{K}_2\text{WO}_4$  и  $\text{KBr-Li}_2\text{WO}_4\cdot\text{K}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ , соединяющихся двумя стабильными секущими. Для выявления тройных эвтектических смесей в стабильных треугольниках построены  $T$ - $x$ -фазовые диаграммы ряда сечений. Для квазидвойных и тройных эвтектик измерена удельная энтальпия плавления. В системе  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  тройная смесь с минимальной температурой плавления  $328^\circ\text{C}$  имеет максимальное значение удельной энтальпии плавления – 200 кДж/кг.

**Ключевые слова:** фазовое равновесие, бромиды и вольфраматы лития и калия, эвтектика, квазибинарный, политермический, энтальпия плавления

DOI: 10.31857/S0002337X23070060, EDN: PTZQGW

## ВВЕДЕНИЕ

Реакции обмена с участием галогенидов и вольфраматов щелочных металлов могут быть осуществлены в растворах [1, 2], расплавах [3, 4] и твердофазным взаимодействием [5]. Поэтому исследование фазовых диаграмм взаимных солевых систем с участием указанных компонентов и химического взаимодействия в них имеет не только теоретический, но и практический интерес для разработки теплоаккумулирующих смесей [6], электролитов для химических источников тока [7], растворителей неорганических веществ [8].

Трехкомпонентная взаимная система  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  авторами изучена впервые. Двухкомпонентные системы – грани трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  – исследованы ранее:  $\text{LiBr-KBr}$  [9],  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$  [10],  $\text{LiBr-Li}_2\text{WO}_4$  [11],  $\text{KBr-K}_2\text{WO}_4$  [12]. Все элементы ограничения системы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  носят эвтектический характер, а на одной бинарной стороне  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$  имеется конгруэнтное соединение  $D$  ( $\text{Li}_2\text{WO}_4\cdot\text{K}_2\text{WO}_4$ ).

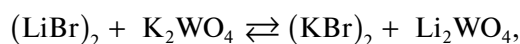
Целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и определение характеристик эвтектических смесей в данной системе.

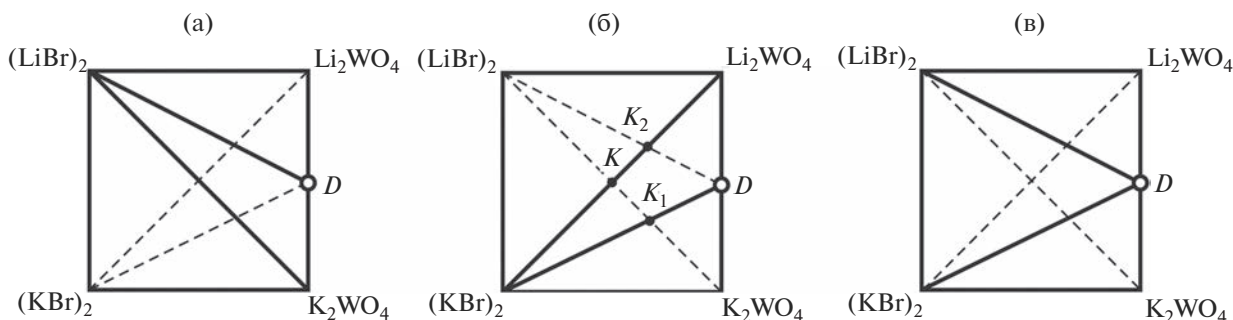
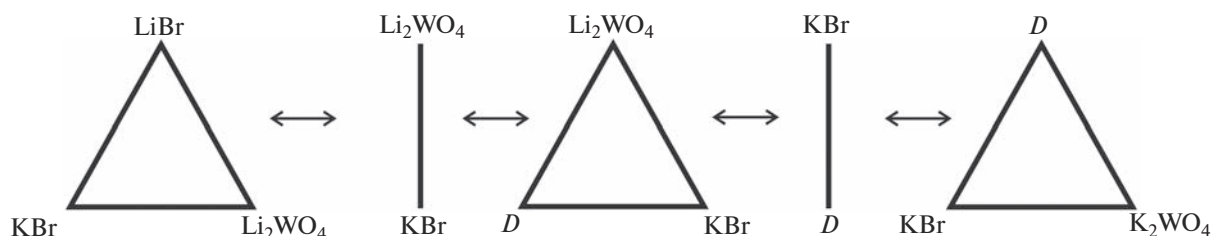
## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Теоретическое описание химического взаимодействия проведено конверсионным методом [13–15], а также методом ионного баланса [16, 17]. Вследствие наличия двойного соединения  $D$  ( $\text{Li}_2\text{WO}_4\cdot\text{K}_2\text{WO}_4$ ) на стороне  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$  в системе  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  возможны три варианта разбиения, представленные на рис. 1.

Теоретически тип разбиения был определен термодинамическим методом исходя из значений энергии Гиббса реакции обмена  $\Delta_r G^\circ$  и энтальпии реакции обмена  $\Delta_r H^\circ$ , происходящей в системе  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ :

для смеси в точке эквивалентности  $K$ :

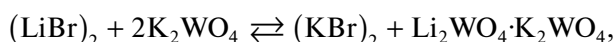


Рис. 1. Варианты разбиения системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ .Рис. 2. Древо фаз системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ .

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -103.923 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -108.315 \text{ кДж};$$

для смеси в точке эквивалентности  $K_1$ :



$$\Delta_r G_{298}^\circ = -103.923 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -108.315 \text{ кДж};$$

для смеси в точке эквивалентности  $K_2$ :



$$\Delta_r G_{298}^\circ = -103.923 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -108.315 \text{ кДж}.$$

Для варианта разбиения, показанного на рис. 1б, построено древо фаз, имеющее линейное строение (рис. 2) и включающее три стабильных вторичных треугольника  $\text{LiBr}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-D$  и  $\text{KBr}-D-\text{K}_2\text{WO}_4$ , соединяющихся между собой двумя стабильными секущими  $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{KBr}-D$ .

#### МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные вещества квалификаций “х.ч.” ( $\text{LiBr}$ ), “ос.ч.” ( $\text{KBr}$ ) были предварительно высушены, а

“ч.” ( $\text{Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ) очищены методом перекристаллизации и обезвожены. Данные по термическим и физическим свойствам исходных веществ, используемых в работе, приведены в табл. 1.

Экспериментальное исследование фазовой диаграммы системы проведено методом дифференциального термического анализа (ДТА) [21–24]. Кривые охлаждения и нагревания получали на установке, включающей шахтную печь, программатор нагрева, датчик термо-ЭДС – комбинированную Pt–Pt/Rh-термопару, регистратор – АЦП с выводом цифрового сигнала на компьютер. Погрешность измерения температуры составила  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ . Реактивы взвешивались на электронных аналитических весах Simadzu AUX 220 в сухом боксе. Взвешенные вещества массой 0.3 г помещали в платиновый тигель, который опускали в печь шахтного типа. Второй тигель был заполнен свежeproкаленным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  “ч.д.а.”.

Для выявленных эвтектических смесей определяли удельную энтальпию плавления с помощью микрокалориметра теплового потока [25]. Снимали не менее трех кривых охлаждения и нагревания эталонного вещества и исследуемого эвтектического состава. Использованы следующие эталонные вещества: для  $E 587$  и  $E 575$  –  $\text{CsCl}$  ( $t_{\text{пл}} = 645^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_m H = 121 \text{ кДж/кг}$ ); для  $E 328$  –  $\text{KNO}_3$  ( $t_{\text{пл}} = 338^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_m H = 116 \text{ кДж/кг}$ ) [10]; для  $E 526$  и  $E 531$  –  $\text{LiBr}$  ( $t_{\text{пл}} =$



**Таблица 1.** Термические, термодинамические и физические свойства исходных веществ [18–20]

Вещество	Температура плавления и фазового перехода, °С	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль	Энтальпия плавления		$\rho_{298}$ , кг/м <sup>3</sup>
				кДж/моль	кДж/кг	
LiBr	550	351.038	341.732	17.656	203.55	3460
KBr	734	393.480	380.108	25.522	214.73	2750
Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	743 $\alpha \rightarrow \beta$ : 675	1603.727	1488.043	28.45	108.83	3710
K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	923 $\alpha \rightarrow \beta$ : 375 $\beta \rightarrow \gamma$ : 455	1580.296	1460.872	30.961	95.07	3110
<i>D</i> (Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> )	626 $\alpha \rightarrow \beta$ : 360	3184.023	2948.915	–	–	–

= 550°C,  $\Delta_m H = 204$  кДж/кг [9]. Площади пиков дифференциальных кривых ДТА ограничивали в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в термическом анализе [23]. Для экспериментального определения удельных энтальпий эвтектик применили метод сравнения с удельной энтальпией плавления эталонных веществ по формуле:

$$\Delta_m H_E = \Delta_m H_{эт} \frac{S_{обр} T_E}{S_{эт} T_{эт}} \quad (\text{кДж/кг}), \quad (1)$$

где  $\Delta_m H_{эт}$  и  $\Delta_m H_E$  – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, близкого по температуре фазового перехода к исследуемому составу, и удельная энтальпия фазового перехода эвтектического состава (кДж/кг);  $S_{эт}$  и  $S_{обр}$  – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающих плавлению эвтектического состава и фазовому переходу эталонного вещества соответственно;  $T_{эт}$  – температура плавления эталона (К);  $T_E$  – температурѣ плавления эвтектического состава образца (К). Точность определения удельных энтальпий плавления  $\pm 5\%$ .

Для подтверждения теоретического разбиения системы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  экспериментально исследовали стабильные сечения  $\text{KBr}-D$  и  $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ . Положения всех изучаемых в работе сечений системы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  изображены на рис. 3.

Экспериментально полученные при помощи ДТА  $T-x$ -диаграммы  $\text{KBr}-D$  и  $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$  представлены на рис. 4 и 5 соответственно. В результате определены составы и температуры квазибинарных эвтектик: 23.5% ( $\text{KBr}$ )<sub>2</sub> и 587°C; 16% ( $\text{KBr}$ )<sub>2</sub>, 42%  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ , 42%  $\text{K}_2\text{WO}_4$  и 575°C, из чего следует, что сечения являются триангулирующими. Таким образом, квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы разбивается на три фазовых треугольника:  $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-D$ ,  $\text{KBr}-\text{K}_2\text{WO}_4-D$  и  $\text{KBr}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ .

Далее для нахождения направлений на трехкомпонентные эвтектики в системе  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  были изучены  $T-x$ -диаграммы следующих сечений, расположение которых показано на рис. 3:

1)  $A$  [50%( $\text{KBr}$ )<sub>2</sub> + 50% $\text{K}_2\text{WO}_4$ ]- $B$  [50%( $\text{KBr}$ )<sub>2</sub> + 50% $D$ ] в симплексе  $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{KBr}-D$ ;

2)  $M$  [35%( $\text{KBr}$ )<sub>2</sub> + 65% $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ]- $N$  [35%( $\text{KBr}$ )<sub>2</sub> + 65% $D$ ] в симплексе  $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}-D$ ;

3)  $L$  [50%( $\text{KBr}$ )<sub>2</sub> + 50%( $\text{LiBr}$ )<sub>2</sub>]- $K$  [50%( $\text{KBr}$ )<sub>2</sub> + 50% $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ] в симплексе  $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$ .

Построенные  $T-x$ -диаграммы сечений  $A-B$ ,  $M-N$  и  $L-K$  изображены на рис. 6. Линии вторичной кристаллизации –  $\text{KBr} + D$  и  $\text{KBr} + \gamma-\text{K}_2\text{WO}_4$  (рис. 6а),  $\text{KBr} + D$  и  $\text{KBr} + \alpha-\text{Li}_2\text{WO}_4$  (рис. 6б),  $\text{KBr} + \text{LiBr}$  и  $\text{KBr} + \alpha-\text{Li}_2\text{WO}_4$  (рис. 6в) – пересекаются с эвтектическими прямыми в точках  $\bar{E} 531$ ,  $\bar{E} 526$  и  $\bar{E} 328$ , которые будут являться направления-

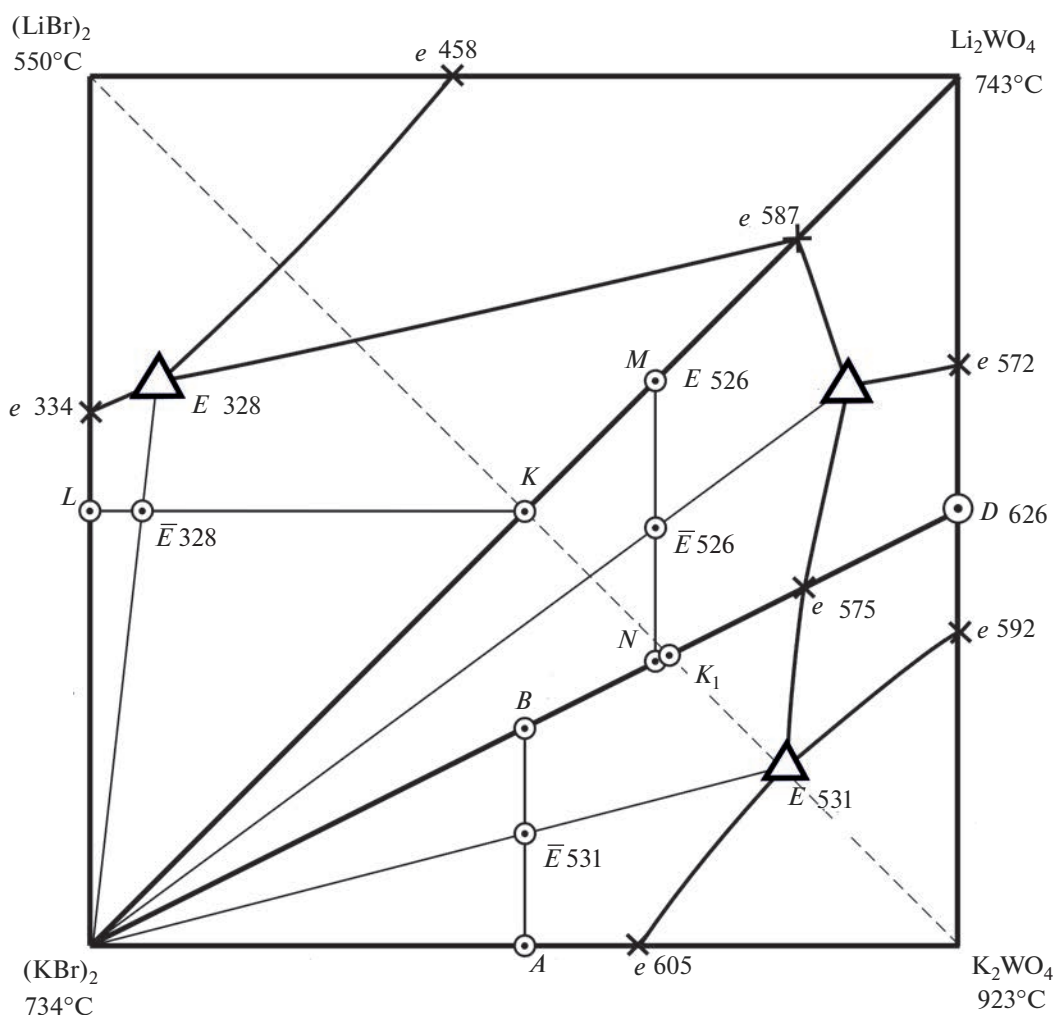


Рис. 3. Положения эвтектических точек и линий вторичного выделения в системе  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ .

Таблица 2. Характеристики эвтектик системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Эвтектика, °C	Состав, экв. %			
	(LiBr) <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	(KBr) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
e 587	—	76.5	23.5	—
e 575	—	42	16	42
E 328	58.5	6.5	35	—
E 526	—	64.5	12.5	23
E 531	—	21	20	59

ми на трехкомпонентные эвтектики системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ .

Для нахождения характеристик трехкомпонентных эвтектик экспериментально изучены политермические сечения из полюса кристаллизации бромида калия:  $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 531 \rightarrow E 531$  (рис. 7а),  $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 526 \rightarrow E 526$  (рис. 7б) и  $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 328 \rightarrow E 328$  (рис. 7в), с помощью которых определены составы и температуры плавления тройных эвтектик системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ . Результаты экспериментального исследования представлены на рис. 3 и в табл. 2. Экспериментальные данные по энтальпиям плавления эвтектических составов занесены в табл. 3.

Исходя из экспериментального значения удельной энтальпии плавления  $\Delta_m H^{\text{экср}}$  (кДж/кг) и плотности  $\rho^{\text{ад}}$  (кг/м<sup>3</sup>), рассчитанной по аддитивности

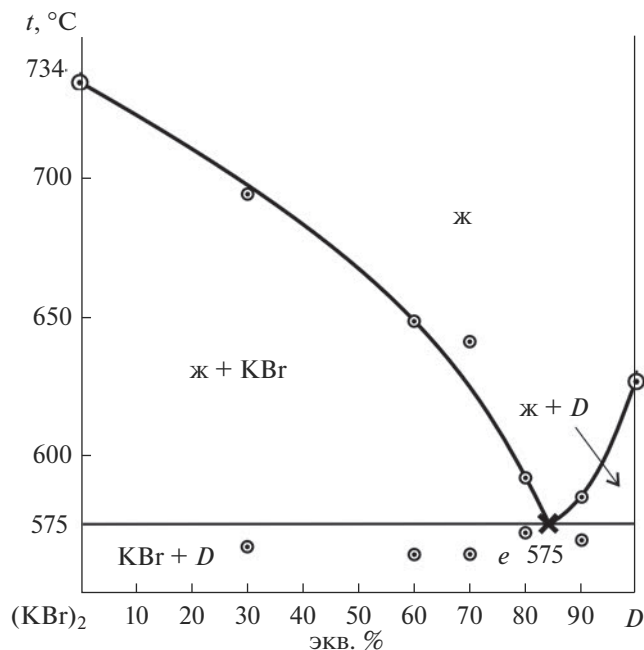


Рис. 4.  $T$ - $x$ -диаграмма сечения  $\text{KBr}-D$  системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ .

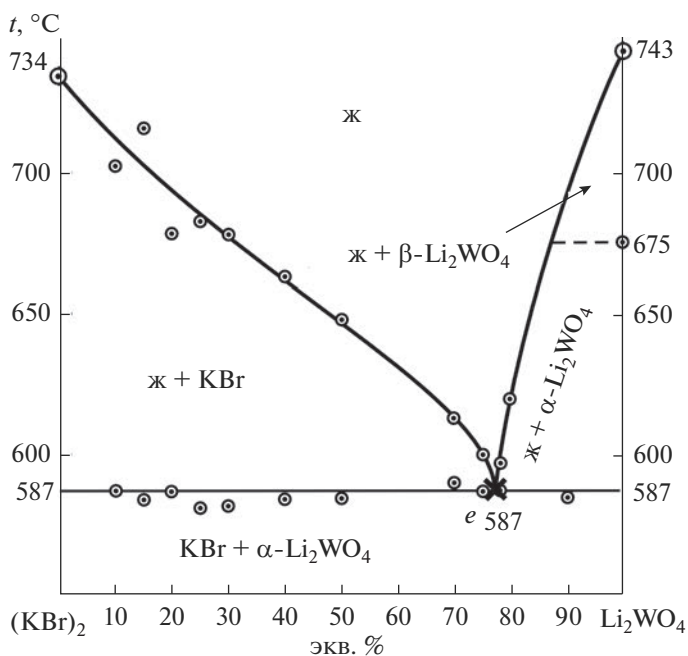


Рис. 5.  $T$ - $x$ -диаграмма сечения  $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$  системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ .

(табл. 3), была определена удельная объемная энтальпия плавления  $\Delta_m H_V$  (МДж/м<sup>3</sup>) эвтектических смесей:

$$\Delta_m H_V = \Delta_m H^{\text{эксп}} \rho^{\text{ад}}, \text{ МДж/м}^3.$$

Значения удельной объемной энтальпии плавления  $\Delta_m H_V$  представлены в табл. 3.

После полного изучения системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$ ,

$$(2) \quad \text{WO}_4^{2-} \text{ установлена топология ликвидуса, данная}$$

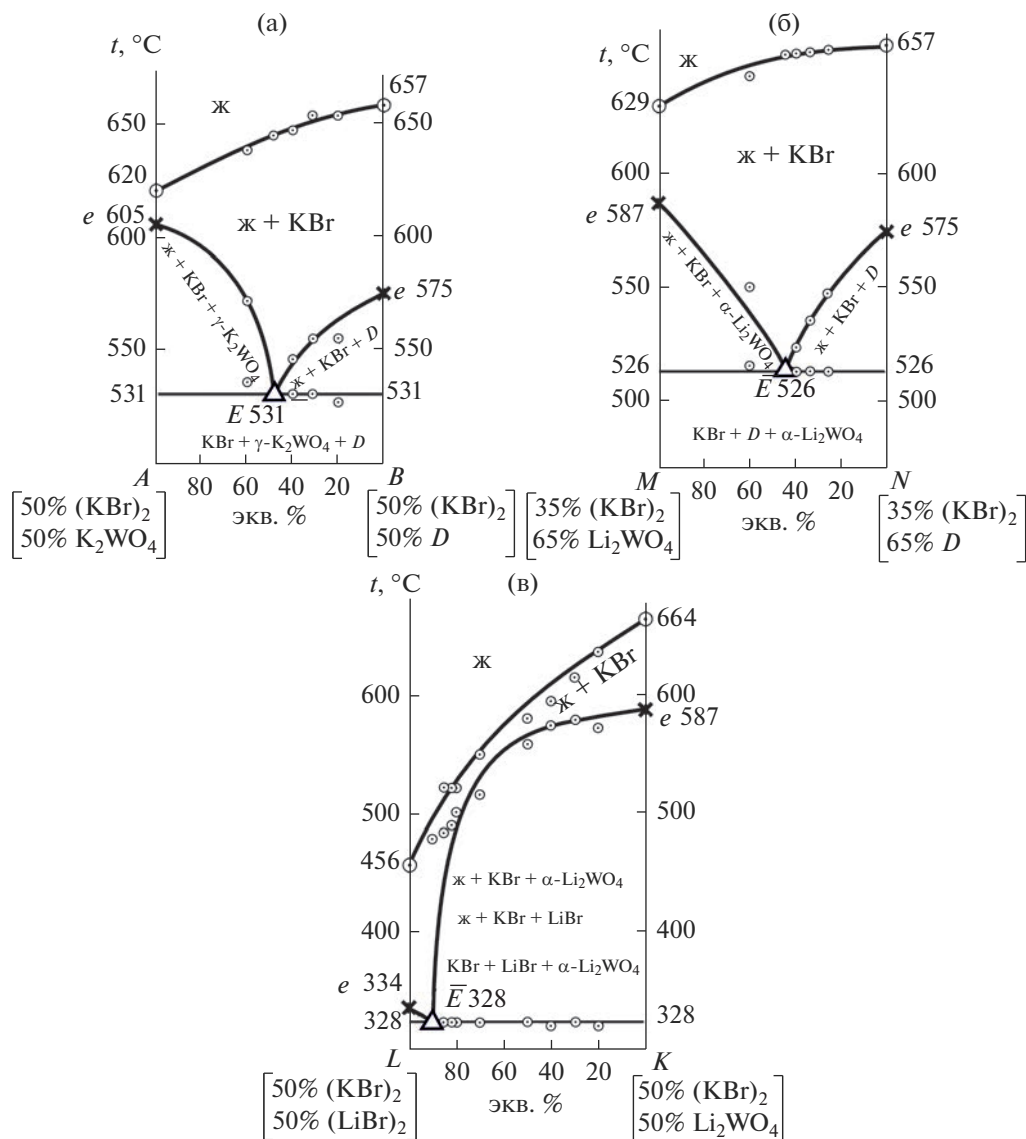


Рис. 6.  $T$ - $x$ -диаграммы сечений  $A-B$  (а),  $M-N$  (б),  $L-K$  (в).

Таблица 3. Теплофизические свойства эвтектических смесей

Эвтектика, $^{\circ}\text{C}$	Энтальпия плавления			$\rho_{\text{ад}^*}$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	Удельная объемная энтальпия плавления, $\Delta_m H_V$ , $\text{МДж}/\text{м}^3$
	$\Delta_m H^{\text{эксп}}$ , $\text{кДж}/\text{кг}$	$\Delta_m H^{\text{эксп}}$ , $\text{кДж}/\text{моль}$	$\Delta_m H^{\text{ад}^*}$ , $\text{кДж}/\text{моль}$		
$e$ 587	131	27	27	3500	459
$e$ 575	91	22	29	3290	299
$E$ 328	200	21	21	3190	638
$E$ 526	85	21	28	3440	292
$E$ 531	88	22	29	3160	278

\* Рассчитано по аддитивности.

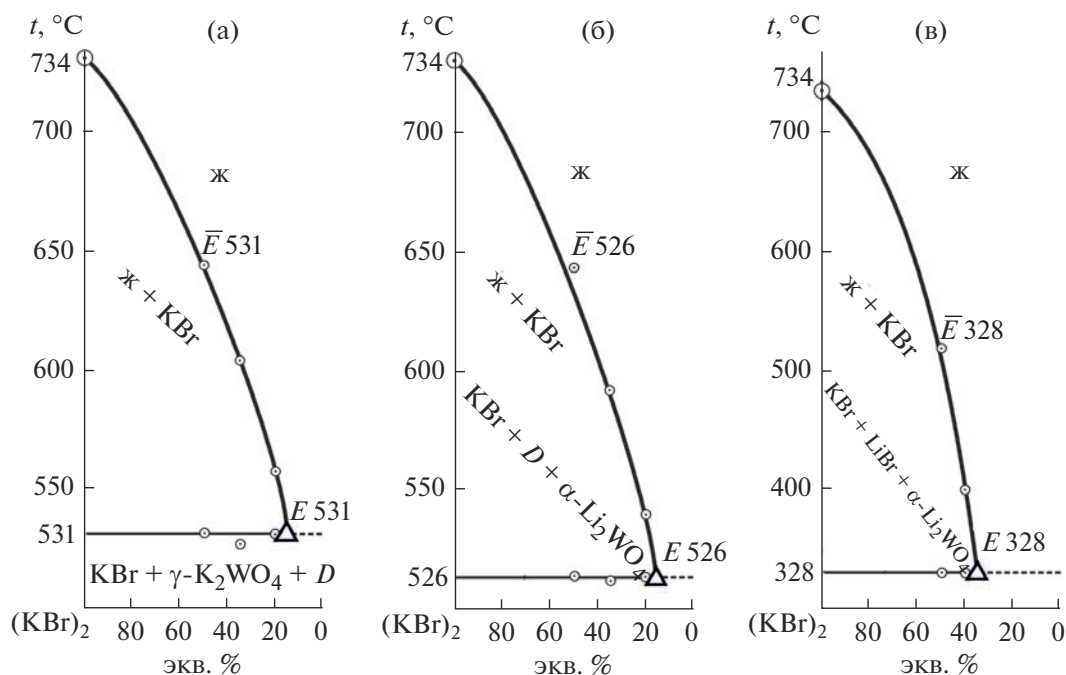


Рис. 7.  $T$ - $x$ -диаграммы сечений  $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 531 \rightarrow E 531$  (а),  $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 526 \rightarrow E 526$  (б),  $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 328 \rightarrow E 328$  (в) ( $\bar{E} 531$  – направление на эвтектику  $E 531$ ,  $\bar{E} 526$  – направление на эвтектику  $E 526$ ,  $\bar{E} 328$  – направление на эвтектику  $E 328$ ).

система является необратимо-взаимной. Диагональ  $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$  и диагональ  $\text{KBr}-D(\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4)$  являются стабильными и имеют квазидвойные эвтектики  $e 587$  и  $e 575$  соответственно. Несмотря на то что наиболее тугоплавким исходным компонентом является вольфрамат калия  $923^\circ\text{C}$ , наибольшую площадь квадрата составов занимает поле кристаллизации бромида калия  $734^\circ\text{C}$ .

Выявлен солевой состав с максимальной энтальпией плавления  $200$  кДж/кг и наибольшей удельной объемной энтальпией плавления  $638$  МДж/м<sup>3</sup> в системе, отвечающий низкоплавкой тройной эвтектике с температурой плавления  $E 328^\circ\text{C}$ , который можно рекомендовать в качестве теплоаккумулирующего.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследования трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$  с помощью ДТА построены  $T$ - $x$ -фазовые диаграммы сечений внутри данной системы и определены характеристики квазидвойных и тройных эвтектик: состав, температура и энтальпия плавления.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаров Е.Г., Афиногенов Ю.П., Кондрашин В.Ю., Ховин А.М. Теоретические основы неорганической химии. Воронеж: ВГУ, 2014. 589 с.
2. Денисова В.В., Таланова В.М. Общая и неорганическая химия / Под. ред. Денисова В.В., Таланова В.М. Ростов-на-Дону: Феникс, 2013. 573 с.
3. Molten Salts Chemistry and Technology / Eds. Marcelle Gaune-Escard, Geir Martin Haarberg. N.Y.: Wiley, 2014. 600 p. <https://doi.org/10.1002/9781118448847>
4. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
5. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Наука, 2006. 400 с.
6. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
7. Химические источники тока. Справочник / Под ред. Коровина Н.В., Скундина А.М. М.: МЭИ, 2003. 740 с.
8. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
9. Егорцев Г.Е. Фазовые равновесия в системах из фторидов и бромидов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара. 2007. 24 с.
10. Беляев И.Н. Диаграммы состояния систем с участием молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и свинца // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. Вып. 5. С. 1178–1188.



11. Кошкаров Ж.А., Луцык В.И., Мохосоев М.В., Воробьева В.П., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Ликвидус системы  $\text{Li}$  ||  $\text{WO}_4$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}(\text{NO}_3)$  и  $\text{Li}$  ||  $\text{WO}_4$ ,  $\text{VO}_3$ ,  $\text{Cl}(\text{Br})$  // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. Вып. 6. С. 1480–1483.
12. Кошкаров Ж.А., Луцык В.И., Мохосоев М.В., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Ликвидус системы  $\text{K}_2\text{WO}_4$ – $\text{KF}$ – $\text{Kl}(\text{KBr})$  // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. Вып. 10. С. 2541–2545.
13. Посытайко В.И., Васина Н.А., Грызлова Е.С. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных систем // Докл. АН СССР. 1975. Т. 23. № 5. С. 1191–1194.
14. Посытайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
15. Посытайко В.И., Тарасевич С.А., Трунин А.С. и др. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М.: Наука, 1984. 215 с.
16. Гаркушин И.К., Сухаренко М.А. Древо фаз, прогноз кристаллизующихся фаз и описание химического взаимодействия в системе  $\text{MgO}$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{TiO}_2$  // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1231–1236. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110045>
17. Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Яковлев В.М., Новиков В.А. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в трехкомпонентной взаимной системе  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  ||  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1219–1230. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110082>
18. Термические константы веществ: справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. 10. Ч. 1. 300 с.
19. Термические константы веществ: справочник. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. 10. Ч. 2. 441 с.
20. Свойства неорганических соединений. Справочник / Под ред. Ефимова А.И. и др. Л.: Химия, 1983. 392 с.
21. Brown E.M. Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications. N.Y.: Kluwer, 2004. 264 p. <https://doi.org/10.1007/0-306-48404-8>
22. Gabbott P. Principles and Application of Thermal Analysis. N.Y.: Blackwell, 2008. 480 p. <https://doi.org/10.1002/9780470697702>
23. Уэндландт У.У. Термические методы анализа; Пер. с англ. / под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир, 1978. 526 с.
24. Haines P.J. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. RSC paper-backs, Royal Society of Chemistry (Great Britain). 2002. 220 p. ISBN 0854046100, 9780854046102.
25. Гаркушин И.К., Фролов Е.И., Мощенский Ю.В. Термический анализ и калориметрия. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 457 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ , ЕЕ ТЕПЛО- И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ

© 2023 г. В. И. Петьков<sup>1, \*</sup>, Д. А. Лавренов<sup>1</sup>, А. М. Ковальский<sup>2</sup>, Д. А. Пермин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: petkov@inbox.ru

Поступила в редакцию 28.02.2023 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 21.04.2023 г.

Керамический порошок  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  контролируемого химического и фазового состава получен упариванием раствора солей с последующей термообработкой. Консолидацию порошка проводили с использованием горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания, получена высокоплотная (92–98%) керамика  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ . Методом лазерной вспышки в интервале 298–573 К исследована температуропроводность, определена теплопроводность высокоплотной (98%) керамической формы. Теплопроводность керамики убывает с повышением температуры. Температуропроводность и коэффициенты теплопроводности (0.9–1.4 Вт/(м К)) керамики  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  характеризуют ее как теплоизолятор с высокой рабочей температурой.

**Ключевые слова:** фосфат висмута-железа, структурный тип  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ , керамика, температуропроводность, теплопроводность

**DOI:** 10.31857/S0002337X23070138, **EDN:** QSTCOB

### ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты с оксоанионами  $\text{PO}_4$ , в которых все атомы кислорода поделены между  $\text{PO}_4$ -тетраэдрами и  $\text{MO}_6$ -октаэдрами (M – высокозарядный катион с ковалентным характером связи M–O), имеют трехмерные каркасы состава  $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}$  [1]. В зависимости от степени окисления M-катионов, структурного типа (NASICON,  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ , лангбейнит и др.) и условия электронейтральности соединений во внекаркасных позициях могут разместиться от 0 до 4 катионов в расчете на формульную единицу. Для каждого из структурных типов характерны только ему присущие физические свойства, что непосредственно связано с особенностями структур: для соединений типа NASICON с непустыми каркасами – суперионная проводимость, для лангбейнита – фотолюминесценция, сегнетоэлектричество [2–5].

Сравнительно недавно [6] открыт новый структурный тип фосфатов с каркасом  $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}$ , который известен для  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$  [7, 8]. К этому структурному типу относится  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R\bar{6}_3/m$ ). Его кристаллическая структура

построена аналогично  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$  и исследована достаточно подробно [9]. Структурной основой  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  служит каркас  $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$ , в котором атомы Fe координированы шестью атомами кислорода, принадлежащими шести тетраэдрам  $\text{PO}_4$  (рис. 1). Тетраэдры  $\text{PO}_4$  двумя вершинами скрепляют два соединенных гранями октаэдра  $\text{FeO}_6$ , образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам, образуя смешанный каркас. В пустотах каркаса располагаются атомы Bi, которые окружены шестью атомами кислорода.

К фосфатам структурного типа  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ , и прежде всего  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ , проявляется повышенный интерес из-за практически значимых особенностей.  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  содержит магнитные ионы железа и висмут, обладающий большим ионным радиусом и  $6s^2$ -неподеленной парой электронов, считающейся химически пассивной, но стереохимически активной, что способствует проявлению кристаллами магнитных и диэлектрических свойств [10, 11]. Структура таких материалов представляет интерес для разработок мультиферроиков,

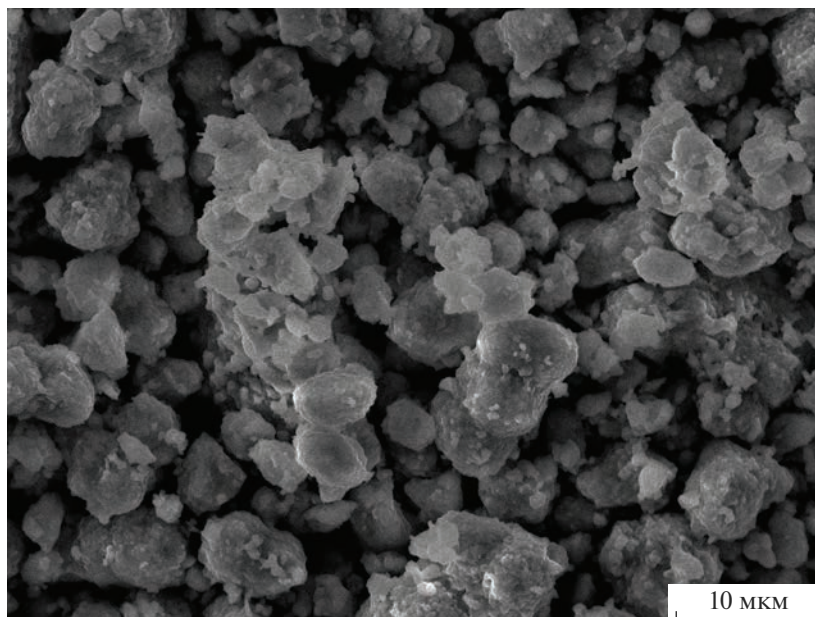


Рис. 1. Микроструктура конгломератов порошков  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

устойчивых к экстремальным химическим и термическим воздействиям и перспективных для создания устройств магнитоэлектроники, спинтроники, сенсорной электроники.

Оптимизация условий получения однофазной керамики с требуемыми структурными и эксплуатационными свойствами обеспечивается эффективными способами формирования керамической массы с определенным уровнем пористости, режимами термической и механической обработки изделия. Практические трудности получения малопористой (более теплопроводной) керамики приводят к низким показателям теплопроводности и температуропроводности материалов. Эти два параметра определяют скорость, с которой происходит изменение температуры в изделии при его тепловой обработке в ходе производства или при использовании, и наряду с другими ключевыми теплофизическими характеристиками – температурой плавления, теплоемкостью, тепловым расширением – способность материала противостоять тепловому удару.

Анализ публикаций о теплофизических свойствах фосфатов семейства  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$  выявил, что  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  является конгруэнтно плавящимся соединением при температуре 1313 К, изучены его теплоемкость в интервале температур от 5 до 660 К [12], характеристики его теплового расширения и твердого раствора  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  [13].

На кривой теплоемкости образца  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  в области температур от 12 до 32 К обнаружена аномалия ( $\Delta H_{tr} = 87.4 \pm 1.8$  Дж/моль,  $\Delta S_{tr} = 4.00 \pm$

$\pm 0.08$  Дж/(К моль), связанная с упорядочением магнитных моментов в структуре соединения [12]. За исключением этой области теплоемкость фосфата постепенно повышалась с ростом температуры. Исследование образца  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  методом ДТА выше 660 К показало наличие обратимого фазового перехода при 711 К. Небольшое изменение энтальпии при переходе связано с незначительной перестройкой структуры (пр. гр.  $P6_3$  и  $P6_3/m$ ).

Использование терморентгенографии [14, 15] позволило получить прямую информацию о тепловом расширении кристаллической решетки  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ :  $\alpha_a = 4.0 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_c = -3.1 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_{av} = 1.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ :  $\alpha_a = (2.1\text{--}4.9) \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_c = -(5.5\text{--}2.7) \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_{av} = (0.5\text{--}1.9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Для изученных фосфатов характерны противоположные по знаку и близкие по величине коэффициенты теплового линейного расширения  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$ , малые средние коэффициенты линейного теплового расширения  $\alpha_{av} < 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [13], они являются низкорасширяющимися материалами.

Важнейшими свойствами материалов, отражающими процессы переноса теплоты и температурные изменения в веществе, являются температуропроводность и теплопроводность. Наряду с химическим составом они зависят от пористости и структуры изделий: повышаются пропорционально плотности, асимптотически приближаясь к значениям для соответствующих беспористых материалов того же состава. Поэтому при разра-

ботке керамических материалов важен метод спекания. Материалы на основе  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  можно получить всеми основными способами керамической технологии: обычным спеканием, горячим прессованием (ГП), искровым плазменным спеканием (ИПС) [16]. Основная идея метода ИПС состоит в высокоскоростном нагреве порошковых материалов в вакууме или инертной среде путем пропускания через оснастку и образец постоянного импульсного тока большой мощности с одновременным приложением давления. В отличие от холодного прессования существенными достоинствами ГП и ИПС следует считать максимально быстрое уплотнение материала и получение изделий с минимальной пористостью при сравнительно малых удельных давлениях прессования [17]. Механизм уплотнения при ГП и ИПС аналогичен наблюдаемому при обычном спекании и включает образование механического контакта, рост плотности с одновременным увеличением размеров частиц и дальнейший рост частиц при незначительном дополнительном уплотнении. Процессы консолидации в одинаковых условиях ГП и ИПС имеют при малых скоростях нагрева одинаковую кинетику на стадии интенсивного уплотнения [18].

Цель работы – получение высокоплотной керамики  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  и изучение ее температуропроводности и теплопроводности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамический порошок  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  был получен упариванием раствора солей с последующей термообработкой. При синтезе использовали реагенты квалификации “х. ч.”. Для получения образца стехиометрические количества  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  растворяли при нагревании в растворе соляной кислоты. Затем при перемешивании добавляли раствор фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией состава соединения. Реакционную смесь высушивали при 363–473 К, диспергировали и подвергали обработке на воздухе при 873, 1073, 1273 К не менее 24 ч на каждой стадии. Поэтапный нагрев образца чередовали с диспергированием для увеличения степени гомогенности.

Получение керамики  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  методом ГП проводили в графитовых пресс-формах диаметром 13 мм в вакууме (<10 Па) под действием внешнего одноосного давления 50 МПа. Порошки  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  массой 1.0–1.6 г загружали непосредственно в пресс-форму без предварительной обработки и для снижения загрязняющего действия аппаратуры прокладывали графитовой бумагой. Спекание проводили при скорости нагре-

ва 10 К/мин до температуры 1173 К с выдержкой в течение 10 мин. В результате были получены керамические образцы  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  в виде дисков диаметром 13 и высотой 1.5–2.0 мм (в зависимости от массы исходной смеси), плотность образцов составила 92–95% от теоретической (рентгенографической). Плотность определяли методом гидростатического взвешивания (аналитические весы ВЛР-200) с точностью  $\pm 0.01$  г/см<sup>3</sup>.

Для получения керамики на установке Spark Plasma Sintering System Labox 650 (Sinter Land, Япония) использовали порошковые образцы массой 1.0–1.4 г, которые спекали в вакууме (3 Па) под действием механической нагрузки (50 МПа). Скорость нагрева не превышала 60 К/мин. Температура спекания составляла 1173 К, время выдержки при рабочей температуре 20 мин. Керамические образцы получены в виде таблеток диаметром 12.7 и высотой ~2.0 мм, плотность образцов составила до 98% от теоретической.

Контроль химического состава и однородности полученного фосфата осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7600F. Исследование проводили с использованием детектора вторичных электронов. Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-MaxN 20. Погрешность при определении элементного состава образца составляла не более 2 ат. %.

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54178$  Å, диапазон углов  $2\theta = 10^\circ$ – $60^\circ$ ). Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для установления фазового состава образца в процессе получения после каждого этапа изотермического обжига и контроля однофазности полученного фосфата.

Температуропроводность керамики измеряли методом лазерной вспышки на установке LFA447 NanoFlash (NETZSCH) в температурном интервале 298–573 К с шагом в 50 К. При проведении измерений фронтальная поверхность образца (диаметром 12.7 и высотой ~2 мм) нагревается коротким лазерным импульсом. После поглощения энергии образцом в нем происходило выравнивание температуры. При этом с помощью ИК-детектора регистрировалось относительное изменение температуры на обратной стороне образца. Математический анализ этого изменения температуры со временем при адиабатических условиях позволил определить температуропроводность  $\alpha$ :

$$\alpha = 0.1388l^2/\tau_{0.5}, \quad (1)$$

где  $l$  – толщина образца, мм;  $\tau_{0.5}$  – время достижения 50%-ного значения от максимальной темпе-

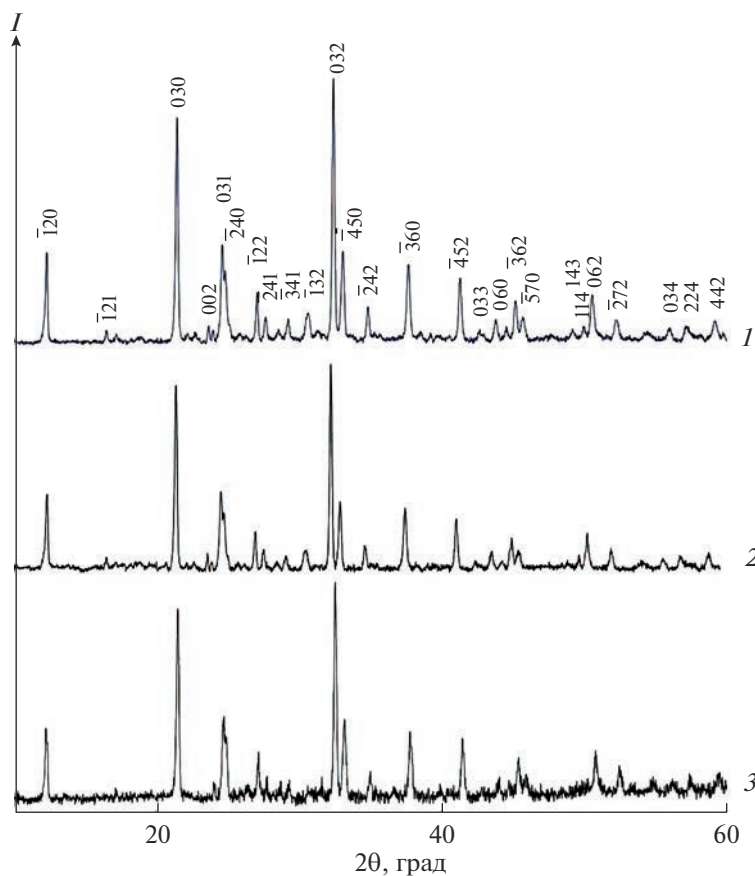


Рис. 2. Рентгенограммы фосфата  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученного упариванием водного раствора солей с последующей термообработкой (1), ГП (2), ИПС (3).

ратуры, с. Теплопроводность  $\lambda$  при заданной температуре рассчитывали по формуле:

$$\lambda = \alpha \rho C_p, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность керамики,  $C_p$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении. Необходимые для расчета данные по теплоемкости фосфата  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  взяты из работы [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный фосфат  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  представлял собой поликристаллический порошок. Результаты растровой электронной микроскопии (рис. 1) и микронзондового анализа доказали гомогенность образца, представляющего собой легко разрушающиеся конгломераты размером от 1 до 10 мкм с химическим составом, соответствующим теоретическому в пределах погрешности метода.

Отжиг образца  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  при 1073 К привел к образованию однофазного продукта. С повышением температуры кристалличность фосфата возрастает и при 1173 К достигает своего максимального значения. По данным РФА (рис. 2,

образец 1), он кристаллизуется в структурном типе  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 14.3115(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.4311(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1318.12(8) \text{ \AA}^3$ , что хорошо согласуется с данными [12, 13].

Консолидация порошков  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  с использованием ГП и ИПС обеспечила получение образцов в виде дисков с плотностью 95–98% от теоретической. Согласно данным порошковой рентгенографии (рис. 2, образцы 2 и 3) полученные образцы однофазны: их рентгенограммы аналогичны по положению и интенсивности рефлексов рентгенограмме образца 1 (рис. 2).

На рис. 3 представлена зависимость усадки от температуры для исследуемой керамики. Из диаграммы спекания видно, что температура начала усадки ИПС-керамики составляет 1020 К, а температура, соответствующая окончанию стадии активной усадки, — 1170 К.

Керамика изготовлена без предварительного таблетирования и подогрева, без использования спекающих добавок при минимальном времени формирования материала по сравнению с тради-

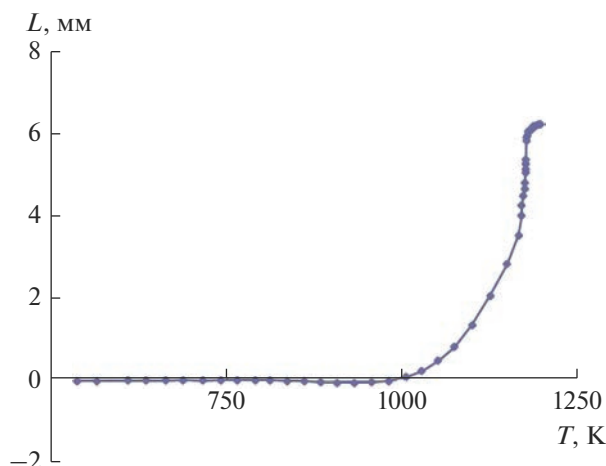


Рис. 3. Зависимость усадки от температуры спекания керамики  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

ционным методом. В обычном методе получения последовательно прессуют керамические порошки и спекают их при требуемой температуре в течение нескольких часов для повышения плотности (до 60–90% от теоретической) и механической прочности изделия. Продолжительность операций одновременного компактирования и отжига при альтернативных методах получения высокоплотной керамики составила 100 мин при ГП и 20 мин при ИПС. Керамику с плотностью 98% использовали для измерения температуропроводности и изучения теплопроводности.

От теплопроводности керамики зависит скорость поступления тепла в материал и его выхода из материала, от удельной теплоемкости – скорость подъема температуры материала после поступления в него тепла. Эти зависимости могут быть объединены таким показателем, как температуропроводность. Температурная зависимость измеренной температуропроводности в совокупности с данными по удельной теплоемкости и плотности используется для расчета теплопроводности.

Температуропроводность ( $\alpha$ ) керамического образца  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  измерена методом лазерной вспышки в интервале температур 298–573 К (рис. 4). Температуропроводность фосфата висмута-железа незначительно возрастает с уменьшением температуры, что характерно для диэлектрических материалов и обусловлено возрастанием длины свободного пробега фононов [19].

С использованием величин температуропроводности для  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  с помощью формулы (2) рассчитана зависимость теплопроводности ( $\lambda$ ) от температуры (табл. 1). Температурная зависимость теплопроводности керамики  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  представлена на рис. 5. Установлено, что керамика,

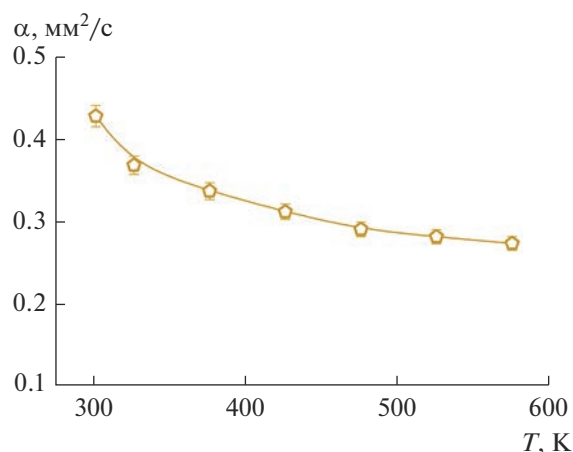


Рис. 4. Температурная зависимость температуропроводности  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

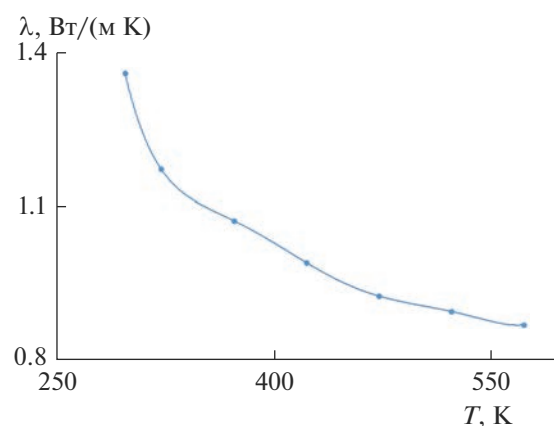


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности фосфата  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Таблица 1. Температуропроводность и теплопроводность образца  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$

$T$ , К	$\alpha$ , $\text{мм}^2/\text{с}$	$\lambda$ , $\text{Вт}/(\text{м К})$
298	0.43	1.36
323	0.37	1.17
373	0.34	1.08
423	0.31	0.99
473	0.29	0.93
523	0.28	0.90
573	0.27	0.87



полученная на основе порошков  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ , обладает низкой теплопроводностью, которая монотонно уменьшается с 1.36 до 0.87 Вт/(м К) в интервале 298–573 К.

В целом, изученная фосфатная керамика по значениям температуропроводности и теплопроводности сопоставима с известными огнеупорами, такими как промышленный стабилизированный  $\text{ZrO}_2$  ( $\alpha = 0.57\text{--}0.54$  мм<sup>2</sup>/с,  $\lambda = 1.64\text{--}1.74$  Вт/(м К) в интервале температур 298–573 К) [17, 20, 21], и представляет интерес с точки зрения создания защитных покрытий для теплоизоляции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Порошки  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  структурного типа  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$  синтезированы упариванием раствора солей с последующей термообработкой. Консолидация порошков  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  при использовании ГП и ИПС обеспечила получение образцов в виде дисков с плотностью 95–98% от теоретической. Температура спекания составляла 1173 К, продолжительность операций компактирования и отжига – 100 мин ГП и 20 мин ИПС.

Величины коэффициентов температуропроводности (0.3–0.4 мм<sup>2</sup>/с, 298–573 К) и теплопроводности (0.9–1.4 Вт/(м К)) керамики  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  позволяют характеризовать ее как теплоизолятор.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00044, <https://rscf.ru/project/23-23-00044/>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петьков В.И., Дорохова Г.И., Орлова А.И. Архитектура фосфатов с каркасами состава  $\{[\text{L}_2(\text{PO}_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$  // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 1. С. 76–81.
2. Singh B., Wang Z., Park S., Gautam G.S., Chotard J.N., Croguennec L., Carlier D., Cheetham A.K., Masquelier C., Canepa P. A Chemical Map of NaSiCON Electrode Materials for Sodium-ion Batteries // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. № 1. P. 281–292. <https://doi.org/10.1039/D0TA10688G>
3. Yang Z., Tang B., Xie Z., Zhou Z. NASICON-Type  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  Solid-State Electrolytes for Sodium Batteries // ChemElectroChem. 2021. V. 8. № 6. P. 1035–1047. <https://doi.org/10.1002/celec.202001527>
4. Balaji D., Mandlimath T.R., Chen J., Matsushita Y., Kumar S.P. Langbeinite Phosphates  $\text{KPbM}_2(\text{PO}_4)_3$  (M = Cr, Fe): Synthesis, Structure, Thermal Expansion, and Magnetic Properties Investigation // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 18. P. 13245–13253. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01597>
5. Ding J., Zhu P., Li Z., Wang Z., Ai L., Zhao J., Yu F., Duan X., Jiang H. Synthesis, Electronic Structure and Upconversion Photoluminescence of Langbeinite-type  $\text{K}_2\text{TiYb}(\text{PO}_4)_3$  Microcrystals // Optic. 2021. V. 244. P. 167549. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167549>
6. Петьков В.И., Лавренов Д.А. Способ синтеза фосфатов металлов в степени окисления III: Патент на изобретение № 2758257. Опубликовано: 27.10. 2021. Бюл. “Изобретения. Полезные модели” № 30.
7. Weil M. Single Crystal Growth of  $\text{CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$  via Solid-/Gas-Phase Reactions and Its Nasicon-Related Crystal Structure // Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. № 11. P. 1058–1062. <https://doi.org/10.1002/crat.200710975>
8. Krivovichev S.V., Shcherbakova E.P., Nishanbaev T.P. The Crystal Structure of  $\beta\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$ , a Mineral Phase from Coal Dumps of the Chelyabinsk Coal Basin // Can. Mineral. 2010. V. 48. № 6. P. 1469–1475. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.5.1469>
9. Петьков В.И., Сомов Н.В., Лавренов Д.А., Суханов М.В., Фукина Д.Г. Синтез и структура двух представительных фосфатов, образованных катионами металлов в степени окисления III, аналогов  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$  // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 745–750. <https://doi.org/10.31857/S0023476120050173>
10. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182. № 6. С. 593–620.
11. Dikhtyar Y.Y., Deyneko D.V., Boldyrev K.N., Borovikova E.Y., Lipatiev A.S., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. Luminescent Properties of  $\text{Er}^{3+}$  in Centrosymmetric and Acentric Phosphates  $\text{Ca}_8\text{MEr}(\text{PO}_4)_7$  (M = Ca, Mg, Zn) and  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7\text{:Er}^{3+}$  // Mater. Res. Bull. 2021. V. 138. P. 111244. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111244>
12. Pet'kov V.I., Lavrenov D.A., Kulikova E.V., Smirnova N.N., Markin A.V. Structural Characteristics, Heat Capacity, and Thermal Expansion of  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. № 8. P. 3020–3027. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00074>
13. Петьков В.И., Лавренов Д.А., Ковальский А.М. Синтез и исследование теплового расширения нового семейства фосфатов – аналогов  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$  // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 861–865. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2108025X>
14. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения: учебное пособие. СПб: С.-Петербург. гос. ун-т, 2013. 143 с.
15. Drebushchak V.A. Thermal Expansion of Solids: Review on Theories // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. № 2. P. 1097–1113. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09370-y>
16. Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications // Handbook of Advanced Ceramics. N.Y.: Academic Press, 2013. P. 1149–1177. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5>

17. *Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M.* The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 763–777.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>
18. *Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С.* Сравнительное исследование горячего прессования и искрового плазменного спекания порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ti(C,N)}$  // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1128–1134.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15090031>
19. *Klemens P.G.* Thermal Resistance due to Point Defects at High Temperatures // *Phys. Rev.* 1960. V. 119. № 2. P. 507–509.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.119.507>
20. *Шелудяк Ю.Е., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н.* Теплофизические свойства компонентов горючих систем. М.: Наука, 1992. 184 с.
21. *Шевченко В.Я., Баринов С.М.* Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 187 с.