

Том 69, Номер 3

Март 2024



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 3, 2024

ТЕМА НОМЕРА

Актуальные проблемы современного материаловедения в неорганической химии

Редактор академик РАН В.Л. Столярова

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Научные школы неорганического материаловедения в Санкт-Петербурге сегодня

В. Л. Столярова 269

Кристаллизация в условиях “мягкой” химии новых наноматериалов на основе неорганических фторидов и перспективы их применения

Л. Б. Гулина, В. П. Толстой, И. В. Мурин 272

Синтез и физико-химическое исследование твердооксидных электролитных и электродных материалов для среднетемпературных топливных элементов

М. В. Калинина, И. Г. Полякова, С. В. Мякин, Т. В. Хамова, Л. Н. Ефимова, И. Ю. Кручинина 286

Ведущая научная школа В.Б. Алесковского «Химия высокоорганизованных веществ»: от фундаментальных исследований к широкой практической реализации

А. А. Малыгин, А. А. Малков, Е. А. Соснов 294

2D-нанокристаллы оксидов цинка и марганца(II, III) с морфологией перфорированных наноллистов, полученные по реакции гидролиза $Mn(OAc)_2$ и $Zn(OAc)_2$ газообразным аммиаком на поверхности их водных растворов

В.П. Толстой, Л.Б. Гулина, Э.Э. Шиловских 311

СИНТЕЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Релаксация упругой энергии при протекании химической реакции с монокристаллическим кремнием в процессе согласованного замещения атомов

С. А. Кукушкин, А. В. Осипов 319

Получение малослойного графена в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из биополимеров: синтез, свойства, применение (обзор)

А. П. Возняковский, А. А. Возняковский, С. В. Кидалов 327

СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Термокристаллохимия магнитных материалов с управляемыми свойствами

Р. С. Бубнова, Я. П. Бирюков, С. К. Филатов 335

Исследование структуры и свойств магнитных нанопорошков твердых растворов магнетит-маггемитового ряда методом МУРПН

О. А. Шилова, А. С. Коваленко, А. М. Николаев, Т. В. Хамова, И. Ю. Кручинина, Г. П. Копица 350

Синтез и фазообразование в оксидной керамике состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$
($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) с управляемыми магнитными и оптическими свойствами

А. В. Федорова, А. А. Селютин, Н. А. Медзатый

364

Синтез, ионообменные и фотокаталитические свойства слоистого перовскитоподобного ниобата $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$: сравнительный анализ с родственными фазами Диона–Якобсона $\text{AA}'_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$
($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$)

*С. А. Курносенко, О. И. Силуков, И. А. Родионов,
Я. П. Бирюков, А. А. Буров, И. А. Зверева*

373

Структура, спектральные и фотокаталитические свойства пористых нанопорошков ZnO ,
модифицированных оксидными соединениями марганца

М. А. Гаврилова, Д. А. Гаврилова, С. К. Евстропьев, Н. В. Никоноров

385

Люминесцентные Mn^{2+} -содержащие золь-гель материалы системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$

*С. К. Евстропьев, В. Л. Столярова, А. С. Саратовский, Д. В. Булыга,
К. В. Дукельский, Н. Б. Князян, Д. А. Юрченко*

394

СОРБИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЧЕЛОВЕКА, ТЕХНИКИ И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Перспективные направления создания и применения неорганических сорбирующих материалов

В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова, С. П. Хохлачев, М. Л. Подвязников

402

Направленный гидротермальный синтез алюмосиликатов различных структурных типов и
перспективы их применения в медицине

О. Ю. Голубева, Ю. А. Аликина, Е. Ю. Бразовская, Н. Ю. Ульянова

409

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ: ТЕРМОДИНАМИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Диаграмма состояния и метастабильные фазы в системе $\text{LaPO}_4-\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$

М. О. Еникеева, О. В. Проскурина, В. В. Гусаров

422

Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{ZrO}_2$ с привлечением
базы данных NUCLEA

В. А. Ворожцов, В. И. Альмяшев, В. Л. Столярова

433

Высокотемпературное масс-спектрометрическое изучение испарения оксикарбидной керамики
на основе МАХ-фаз

В. А. Ворожцов, В. Л. Столярова, С. И. Лопатин, А. Л. Шилов

448

УДК 546

НАУЧНЫЕ ШКОЛЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ СЕГОДНЯ

В. Л. Столярова

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Университетская наб., 7/9, 199034 Россия*

e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Поступила в редакцию 23.01.2024 г.

После доработки 23.01.2024 г.

Принята к публикации 24.01.2024 г.

Рассмотрены актуальные проблемы современного материаловедения в неорганической химии, которые в настоящее время решаются в рамках научных школ Санкт-Петербурга.

Ключевые слова: неорганические материалы, физическая химия, термодинамика и моделирование

DOI: 10.31857/S0044457X24030017 EDN: YFPFRK

Развитие отечественной науки о неорганических материалах как в нашей стране, так и в мире неразрывно связано с историей Санкт-Петербурга. Именно по этой причине в юбилейный год 300-летия Российской академии наук, 300-летия Санкт-Петербургского государственного университета и в год 190-летия со дня рождения Д.И. Менделеева весьма целесообразно обратить внимание на рассмотрение результатов, полученных в последние годы учеными-материаловедами наиболее значимых научных школ нашего города.

Фундаментальные основы наук о материалах в России были заложены М.В. Ломоносовым, одним из первых предложившим физико-химический подход для разработки стекол, стеклокерамики и керамики, который в 1752–1753 гг. нашел отражение в работах “Введение в истинную физическую химию” и “Начало физической химии потребное молодым, желающим в ней совершенствоваться”.

Открытый в 1869 г. членом-корреспондентом Российской академии наук, профессором Санкт-Петербургского университета Д.И. Менделеевым Периодический закон явился величайшим событием, определившим в мире в целом на многие годы развитие не только химии и смежных с ней наук, но и, бесспорно, материаловедения. Следует отметить, что даже по прошествии почти полутора столетий после открытия закона в 2013 г. Американское химическое общество (ASC) вручило Санкт-Петербургскому государственному университету награду “Прорыв в химической науке”, отметив Периодический закон Д.И. Менделеева как “самое яркое событие в истории химии”.

Определяющая и основополагающая роль Д.И. Менделеева в развитии научных школ физической химии и материаловедения, в особенности в Санкт-Петербурге и Ленинграде, неоднократно отмечалась в обзорах академика РАН А.И. Русанова [1–4]. Так, согласно [1], “...Петербургская термодинамическая школа одна из виднейших в России и в мире, отмечена признанием Российской академии наук и научной общественности. Достойно упоминания, что столетие правила фаз отмечалось в Ленинграде (1976 г.), а в юбилей гиббсовской теории капиллярности в Ленинграде была организована всесоюзная конференция (1978 г.), труды которой вошли в международное издание, посвященное этому событию [5].”

Начиная с 1941 г. ежегодно Санкт-Петербургское отделение Российского химического общества им. Д.И. Менделеева и ученый совет Института химии СПбГУ имеют привилегию проведения в Санкт-Петербургском государственном университете Менделеевских чтений и выбора Менделеевского чтеца — отечественного ученого, обогатившего химию и смежные с ней науки трудами фундаментального значения. Первым Менделеевским чтецом был избран академик В.Г. Хлопин, директор Радиевого института АН СССР, а семьдесят восьмым в 2023 г. — академик РАН В.Ю. Кукушкин, почетный профессор Санкт-Петербургского государственного университета.

В предлагаемом вниманию читателя тематическом выпуске “Журнала неорганической химии” “Актуальные проблемы современного материаловедения в неорганической химии” представлены

результаты исследований, выполненных ведущими научными школами в течение последних десятилетий в следующих высших учебных заведениях и научно-исследовательских институтах Санкт-Петербурга:

- Санкт-Петербургском государственном университете (СПбГУ),
- Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) (СПбГТИ(ТУ)),
- Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН),
- Институте аналитического приборостроения РАН (ИАП РАН),
- Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина),
- Институте проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН),
- Научно-исследовательском институте синтетического каучука им. С.В. Лебедева,
- Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (ФТИ РАН),
- Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ “Курчатовский институт”,
- Университете ИТМО,
- Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова,
- Санкт-Петербургском государственном университете телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,
- Научно-исследовательском технологическом институте им. А.П. Александрова.

В данном выпуске журнала рассмотрены наиболее яркие подходы синтеза перспективных материалов в современном материаловедении, принятые в настоящее время в химии твердого тела в рамках научной школы СПбГУ “Ионика твердого тела”, возглавляемой почетным профессором СПбГУ И.В. Муриным [6, 7]. Необходимо подчеркнуть, что данное направление исследований явилось логическим продолжением научной школы профессора А.Н. Мурина при изучении химии несовершенных ионных кристаллов [8]. Обзор профессора СПбГТИ(ТУ) А.А. Малыгина с сотрудниками позволяет детально рассмотреть современное состояние исследований по синтезу твердофазных материалов методом молекулярного наплавления, которые проводятся в настоящее время научной школой, созданной членом-

корреспондентом РАН В.Б. Алесковским “Химия высокоорганизованных веществ”.

Перспективнейшее направление синтеза новых углеродных материалов представлено теоретическими результатами, имеющими и важнейшее практическое значение, в статье профессора ИПМаш РАН С.А. Кукушкина, лауреата премии Президиума РАН им. П.А. Ребиндера, лауреата премии Правительства Санкт-Петербурга и Санкт-Петербургского научного центра РАН по физике им. А.Ф. Иоффе, заслуженного деятеля науки Российской Федерации. Профессор С.А. Кукушкин успешно возглавляет научную школу “Термодинамика и кинетика образования новой фазы в многокомпонентных системах с химическими реакциями на поверхности твердых тел, управляемый синтез новых материалов и полупроводниковых гетероструктур”, некоторые основные положения которой представлены в монографии [9].

Цикл статей данного выпуска в разделе “Структура, магнитные и оптические свойства материалов” открывает обзор почетного профессора СПбГУ С.К. Филатова с соавт., заслуженного деятеля науки РФ, награжденного бронзовой медалью Георга Агриколы Немецкого минералогического общества, возглавляющего признанную в мире научную школу “Высокотемпературная кристаллохимия” [10, 11]. Следует отметить, что статьи данного раздела иллюстрируют широкий спектр потенциальных возможностей синтеза и разработки новых материалов с заданной структурой и комплексом физико-химических свойств таких, как магнитные и оптические.

Перспективные направления создания и применения неорганических сорбирующих материалов для защиты человека, техники и окружающей среды детально рассмотрены в обзоре профессора СПбГТИ(ТУ), лауреата премии правительства Санкт-Петербурга В.В. Самонина, который в настоящее время является представителем Санкт-Петербургской научной школы адсорбции [12, 13].

Завершает выпуск журнала раздел “Фазовые равновесия в неорганических системах: термодинамика и моделирование”, в котором объединены исследования термодинамической школы СПбГУ, получившей успешное развитие в прошедшие десятилетия в трудах академика М.М. Шульца и академика РАН А.И. Русанова [2, 4]. Отличительной особенностью этого раздела является иллюстрация потенциальных возможностей подхода CALPHAD для моделирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах с привлечением термодинамического описания, а также тестирование полученных результатов методами высокотемпературного политермиче-

ского анализа и высокотемпературной масс-спектрометрии. Работы, представленные в заключительном разделе, выполнены в рамках научных школ члена-корреспондента РАН В.В. Гусарова “Физикохимия неавтономного состояния вещества”, ФТИ РАН, и академика РАН В.Л. Столяровой “Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов”, СПбГУ [15, 16].

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую признательность главному редактору “Журнала неорганической химии” академику РАН Н.Т. Кузнецову за предоставленную возможность познакомить читателей журнала с успехами ученых Санкт-Петербургского региона, представленными в этом номере, а также академику-секретарю Секции науки о материалах, Председателю Научного совета по физической химии РАН, Президенту Российского химического общества им. Д.И. Менделеева академику РАН А.Ю. Цивадзе и Председателю Научного совета по неорганической химии РАН, члену-корреспонденту РАН В.К. Иванову за внимание и поддержку научных исследований, выполняемых учеными Санкт-Петербурга.

Авторы обзоров и статей и выпускающий редактор искренне благодарны профессору РАН О.В. Альмяшевой как ученому секретарю данного тематического выпуска журнала за активную помощь и участие в его подготовке.

Авторы статей, опубликованных в данном номере, и выпускающий редактор, выражают надежду, что рассмотренные актуальные проблемы современного материаловедения в неорганической химии, которые в настоящее время решаются в рамках научных школ Санкт-Петербурга, заинтересуют широкий круг специалистов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Санкт-Петербургского государственного университета в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. // ЖОХ. 1994. Т. 64. № 11. С. 1849.
2. Русанов А.И. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 2. С. 193.
3. Русанов А.И. // Вестник СПбГУ. 2010. Сер. 4. Физика. Химия. № 1. С. 149. <https://cyberleninka.ru/article/n/m-m-shults-i-himicheskaya-termodinamika> (дата обращения: 11.01.2024).
4. Русанов А.И. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 1. С. 1.
5. Современная теория капиллярности / Под ред. Русанова А.И., Гудрича Ф.Д. Л.: Химия, 1980. Berlin: Akad.-Verlag, 1981. 340 p.
6. Иванов-Шниц А.К., Мулин И.В. Ионика твердого тела: Т. 1. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. 616 с.
7. Иванов-Шниц А.К., Мулин И.В. Ионика твердого тела: Т. 2. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. 1000 с.
8. Мулин А.Н. Химия несовершенных ионных кристаллов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975. 270 с.
9. Кукушкин С.А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). СПб.: Наука, 1996. 304 с.
10. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
11. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
12. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Спиридонова Е.А. и др. Ленинградская школа адсорбции. СПб.: Наука, 2021. 164 с.
13. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Спиридонова Е.А. Сорбционные технологии защиты человека, техники и окружающей среды. СПб.: Наука, 2021. 531 с.
14. Русанов А.И. // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 4. С. 497. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22040011>
15. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems. Chichester: Wiley and Sons, 1994. 434 p.
16. Столярова В.Л. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 1. С. 60.

SCIENTIFIC SCHOOLS OF INORGANIC MATERIALS SCIENCE IN SAINT PETERSBURG TODAY

V. L. Stolyarova

Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia
e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

The considered topical problems of modern materials science in inorganic chemistry, which are currently being solved within the framework of scientific schools in Saint Petersburg.

Keywords: inorganic materials, physical chemistry, thermodynamics and modeling

УДК 546.1

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В УСЛОВИЯХ “МЯГКОЙ” ХИМИИ НОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2024 г. Л. Б. Гулина^а, *, В. П. Толстой^а, И. В. Мури^а

^аИнститут химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 198904 Россия

*e-mail: l.gulina@spbu.ru

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 11.11.2023 г.

Принята к публикации 11.11.2023 г.

Рассмотрены особенности образования и роста кристаллов фторидов металлов MF_2 ($M = Ca, Sr, Pb$) и MF_3 ($M = Sc, La, Ln$) в результате взаимодействия между компонентами водного раствора соли металла и газообразным фтороводородом на планарной границе раздела фаз при комнатной температуре. В качестве модельных объектов выбраны соединения с различным кристаллическим строением: PbF_2 (пр. гр. $Pnma$, $Fm\bar{3}m$), ScF_3 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $P6/mmm$), LaF_3 (пр. гр. $P3c1$). Определены факторы, оказывающие значительное влияние на морфологию, размеры и упорядочение образующихся кристаллов. Показана возможность синтеза 1D- и 2D-кристаллов ряда соединений. Проанализированы вероятные области использования наноматериалов на основе синтезированных соединений. Сделан вывод о перспективах применения развиваемого метода синтеза для создания новых твердых электролитов, оптически активных материалов, функциональных покрытий.

Ключевые слова: нанокристаллы, граница раздела раствор–газ, ионные проводники

DOI: 10.31857/S0044457X24030027 EDN: YFLWUY

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация — процесс, который наблюдается повсеместно: в недрах земли, живых организмах, научных лабораториях и промышленных предприятиях. Первоначально разделенные “строительные блоки” (атомы, ионы, молекулы) соединяются в определенном порядке, чтобы сформировать кристаллическую структуру — совокупность химически связанных атомов, обладающую определенной симметричной формой. Этот процесс упорядочения протекает самопроизвольно, т.е. является энергетически выгодным. Согласно классическим представлениям, для формирования кристалла в растворе система должна пройти стадию образования зародышей, т.е. объединения минимального количества структурных единиц, которые появляются в пересыщенном растворе и представляют собой новую стабильную фазу. Пересыщение может достигаться различными методами, а именно: испарением растворителя, изменением температуры, концентрации или pH раствора и т.д. После стадии зародышеобразования наблюдается увеличение размеров кристалла за счет присоединения структурных единиц из пересыщенного раствора. На этапе роста кристалл приобретает характерную многогранную морфологию.

К сожалению, в рамках такой классической модели невозможно объяснить образование и кинетическое изменение многочисленных кристаллических форм, поэтому существуют и активно развиваются альтернативные представления о механизмах кристаллизации из раствора, такие как вторичное зародышеобразование [1], агрегация при спонтанной кристаллизации [2], ориентированное сращивание [3, 4], обратный рост кристаллов [5] и др. В последние годы существенно увеличилось количество работ, посвященных изучению кристаллизации на границе раздела фаз. Так, кристаллическое строение [6], гидрофобность [7], шероховатость и поверхностная энергия подложки твердого тела [8] оказывают значительное влияние на формирование кристаллов при поверхностно-индуцированной кристаллизации. Для описания кристаллизации в пленках Ленгмюра на границе раздела жидкость–воздух предложена модель электростатически-индуцированного спирального роста новой фазы [9]. Вместе с тем в литературе не обнаружено достаточно полной модели кристаллизации, которая протекает на границе раздела в результате взаимодействия между реагентами в жидком и газообразном агрегатных состояниях. Пространственные ограничения зоны

реакции и возможность управления диффузией благодаря отдельной подаче реагентов позволяют рассматривать такие реакции как перспективный способ получения наноматериалов с контролируемой морфологией и необходимыми размерными характеристиками.

Целью настоящей работы является обоснование возможности получения новых наноматериалов на основе неорганических фторидов в результате кристаллизации на поверхности водного раздела соли металла под действием газообразного фторирующего агента (HF).

Фториды металлов выбраны в качестве объекта исследования, поскольку среди всех неорганических соединений обладают уникальными свойствами, обусловленными особенностями ионной связи между атомами металла и фтора, который имеет малый размер и высокую электроотрицательность. Их кристаллическое строение разнообразно. Ряд соединений, например фториды щелочноземельных металлов (ЩЗМ), кристаллизуются в структурном типе флюорита CaF_2 . Кубическая ячейка флюорита характеризуется наличием вакантных октаэдрических позиций, что позволяет при гетеровалентном легировании трифторидами РЗЭ внедрять в них избыточные атомы фтора. Причем для таких твердых растворов наблюдается высокая изоморфная емкость. С другой стороны, возможны точечные дефекты типа вакансий и междоузельных ионов, а также совокупности различного типа более сложных дефектов кристаллической структуры. Явление высокой электропроводности было открыто Фарадеем при нагревании PbF_2 , который стал первым известным фтор-ионным проводником [10]. Дифторид свинца имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную ромбическую (α) и высокотемпературную кубическую (β). Трифториды элементов начала лантаноидного ряда (LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , PrF_3) и трифториды актиноидов (AcF_3 , UF_3 , NpF_3 , PuF_3) кристаллизуются в структурном типе тисонита. К тому же типу принадлежат высокотемпературные модификации SmF_3 , EuF_3 , GdF_3 и HoF_3 (850–1400 K), для которых при комнатной температуре характерна ромбическая структура $\beta\text{-YF}_3$. Несмотря на высокие температуры плавления тисонитоподобных фторидов (рекордные для солевых систем $T \sim 1400\text{--}1800$ K) [11], в них уже при комнатной температуре наблюдаются высокие значения электропроводности.

Индивидуальные фториды ЩЗМ, свинца(II) и РЗЭ, а также бинарные фториды на их основе демонстрируют наилучшие суперионные характерис-

тики [11–15], поэтому изучение особенностей их кристаллизации в условиях “мягкой” химии представляет фундаментальный и, несомненно, большой практический интерес.

Множество методов получения фторидов металлов, такие как синтез в солевом расплаве [16–18], термическое разложение [19], гидро- или сольво-термальный синтез [20, 21], основаны на высокотемпературном воздействии. При получении фторидов с помощью золь-гель технологии [22, 23], как правило, используют органические прекурсоры или растворители, поэтому требуется термообработка продуктов реакции. Физико-химические методы синтеза, основанные на механохимическом [24–26], ультразвуковом [27], микроволновом [28] и др. способах воздействия на реагирующие компоненты, также применяются для получения неорганических фторидов.

В условиях “мягкой” химии осаждением из водного раствора могут быть получены малорастворимые фториды металлов. В обзоре [29] приведены наиболее значимые работы, посвященные изучению кристаллизации неорганических фторидов в наноразмерном состоянии при осаждении из раствора. В последние годы число работ в этой области значительно увеличилось. В частности, опубликованы новые результаты получения индивидуальных соединений со структурой флюорита: CaF_2 в микро-реакторе с закрученными потоками [30], CaF_2 или SrF_2 из суспензии соответствующего карбоната в растворе KF [31]; бинарных фторидов [32], в том числе с образованием новой фазы $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$ [33]; легированных $\text{SrF}_2:\text{Ce}^{3+}$ [34], $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$ [35] и $\text{LaF}_3:\text{Yb}:\text{Er}$ [36], а также твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$, ($x \leq 0.1$) [37], $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ [38], $\text{Ba}_4\text{Ce}_3\text{F}_{17}$ [39], $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{F}_{2+x+y}$ [40], $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Ho}$) [41], $\text{R}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) [42] и др. [43]. В качестве фторирующих агентов используют растворы фторидов щелочных металлов или аммония, а также плавиковой кислоты. К сожалению, часто порошки, полученные осаждением из раствора, подвергаются на следующем этапе длительному высушиванию и прокаливанию, тогда как в работе [44] было убедительно продемонстрировано значительное влияние высокотемпературной обработки на морфологию продуктов синтеза и в конечном итоге на физико-химические свойства материалов.

В работе [45] при рассмотрении процессов зародышеобразования и роста кристаллов при осаждении фторидов металлов из водных растворов отмечается, что значительное количество эксперимен-

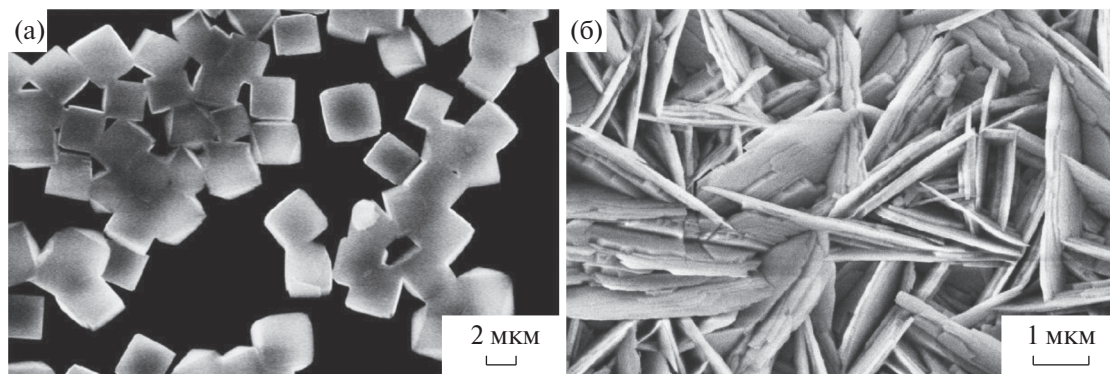


Рис. 1. СЭМ-изображения кристаллов, синтезированных на поверхности 0.02 М водных растворов $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (а) и $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (б) в результате их обработки газообразным HF. а, б строчные; $\mu\text{м}$ заменить на мкм

тальных наблюдений свидетельствует о протекании кристаллизации по неклассическому механизму.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали соли (ацетаты, нитраты, хлориды) соответствующих металлов квалификации “х. ч.” без дополнительной очистки. Водные растворы готовили с использованием деионизованной воды с сопротивлением не ниже 18 МОм/см. Концентрация соли в растворе составляла 0.1–0.01 моль/л. В качестве источника газообразного фторирующего реагента использовали раствор 45 мас. % HF (х. ч.). Подложками служили пластины монокристаллического кремния, обработанные в смеси “пирания” (конц. H_2SO_4 /конц. H_2O_2 в соотношении 3:1) в течение 15 мин и промытые дистиллированной водой. Синтез проводили в стационарном режиме по методикам, описанным в [46–49]. Реактор и емкости для синтеза были выполнены из тефлона. Раствор реагента наливали в плоскую емкость и помещали вблизи источника HF для формирования пленки твердого вещества на поверхности раствора в течение 20–60 мин. Затем пленки переносили на поверхность дистиллированной воды (объем не менее 500 мл) и выдерживали для удаления избытка реагентов в течение 10–20 мин. Далее пленки переносили на поверхность пластин монокристаллического кремния и высушивали при комнатной температуре.

Исследование морфологии синтезированных соединений выполнено методами оптической микроскопии (микроскоп Микромед, цифровая камера Almeria), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, сканирующие электронные микроскопы EVO-40EP, Supra VP-40 или Merlin, Zeiss), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Zeiss Libra 200 FE), сканирующей ионной микроскопии (HeIM, Carl Zeiss Orion с использованием ионов

Не в качестве зонда). Состав контролировали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС, сканирующий электронный микроскоп, оснащенный приставкой микроанализа Oxford INCAx-act), а также при помощи рентгенофотоэлектронной (РФЭС, рентгеновский спектрометр Thermo Scientific ESCALAB 250Xi) и ИК-Фурье-спектроскопии (ИК-спектрометр Bruker Vertex 70). Кристаллическая структура образцов определена методом рентгенофазового анализа (РФА) порошков или пленок на поверхности кремния с использованием дифрактометров Rigaku MiniFlex II и Bruker D8 Discover (CuK_α -излучение). ЯМР-исследование синтезированных материалов выполнено в Институте физики конденсированного состояния вещества Технического университета Дармштадта (ФРГ), https://www.ipkm.tu-darmstadt.de/research_ipkm/vogel_group.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез кристаллов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$)

При обработке 0.02 М раствора $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ газообразным HF на поверхности формируются кубические кристаллы CaF_2 размером до 3 $\mu\text{м}$, СЭМ-изображение которых приведено на рис. 1а. Можно отметить, что все кристаллы после трансфера на поверхность подложки сохраняют преимущественную ориентацию. Согласно данным РФА, образец имеет кристаллическую решетку флюорита, примесей других соединений не обнаружено.

На рис. 1б приведено изображение совокупности кристаллов, полученных на поверхности 0.02 М раствора $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при его обработке HF в течение 60 мин. Кристаллы имеют 2D-морфологию: толщина каждого составляет ~ 50 нм, а площадь поверхности достигает $10 \mu\text{м}^2$. Характерно, что 2D-кристаллы ориентированы нормально к поверхности подложки.

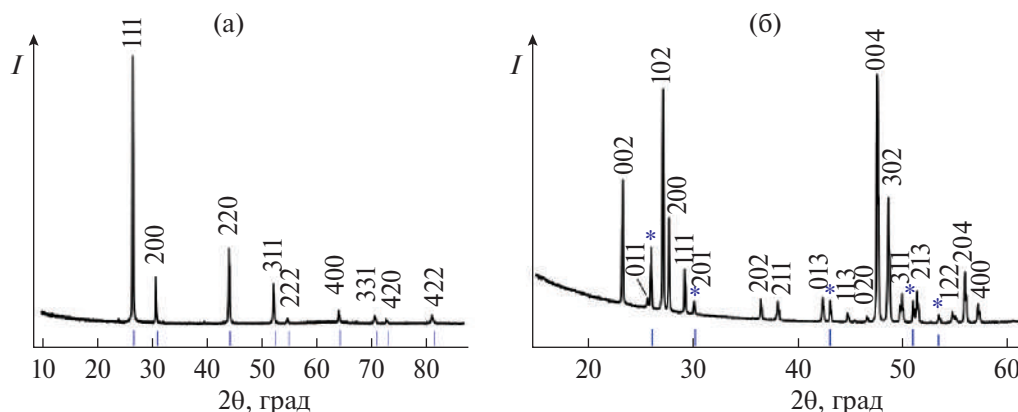


Рис. 2. Рентгенограммы кристаллов SrF₂ (а) и PbF₂ (б), синтезированных в результате взаимодействия в течение 40 мин с газообразным HF на поверхности 0.02 М водных растворов Sr(CH₃COO)₂ и Pb(CH₃COO)₂ соответственно. Положения максимумов в нижней части рисунка характеризуют кристаллическую структуру флюорита состава SrF₂ [50] (а) и β-PbF₂ [51] (б).

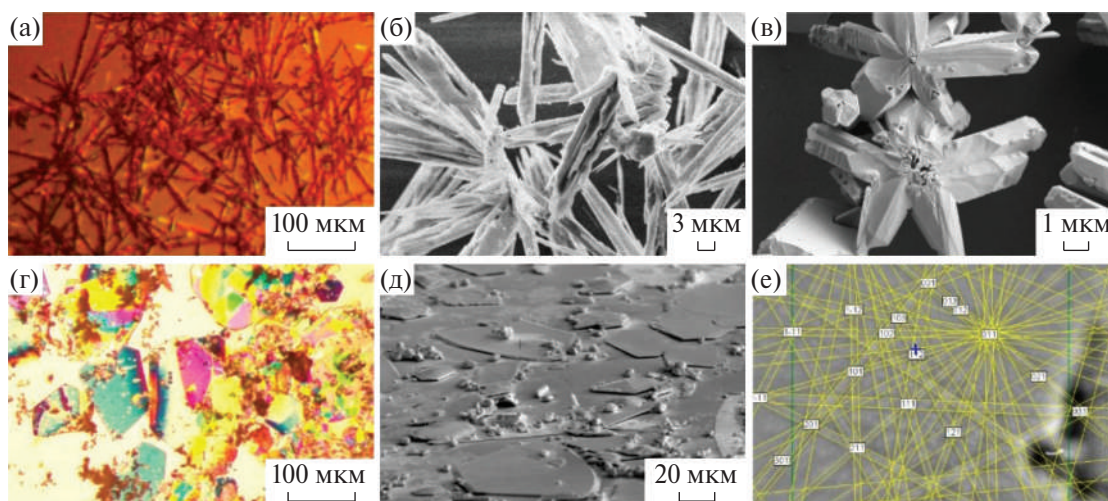


Рис. 3. Оптические (а, г) и СЭМ-изображения (б, в, д) кристаллов PbF₂, синтезированных на поверхности растворов Pb(CH₃COO)₂ (а–в) и Pb(CH₃COO)₂/KCH₃COO (г, д) при действии газообразного HF; е — картина Кикучи двумерного кристалла PbF₂ с указанием индексации атомных плоскостей.

На рис. 2а приведена рентгенограмма образца фторида стронция, изображенного на рис. 1б. Согласно результатам РФА, несмотря на анизотропную форму частиц, они представляют собой кристаллы SrF₂ со структурой флюорита.

На рис. 2б приведена рентгенограмма образца, полученного при действии HF на поверхность раствора Pb(CH₃COO)₂, из которой видно, что в его состав входят две полиморфные модификации PbF₂ (ромбическая и кубическая). Максимумы, характерные для флюорита, отмечены на рентгенограмме звездочками синего цвета.

Исследование морфологии кристаллов PbF₂ выполнено методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. При использовании уксуснокислых растворов соли свинца с pH ~ 4 на поверхности жидкости формируются подобные

“ежам” структуры, которые представляют собой сросстки одномерных кристаллов (рис. 3а, 3б). Длина одного 1D-кристалла может достигать 50 мкм и более в зависимости от продолжительности синтеза. На многочисленных СЭМ-изображениях мы не обнаружили кристаллов, обладающих формой куба, хотя, по данным количественного анализа, выполненного в Топас 5.0 по методу Ритвельда, содержание β-PbF₂ в данном образце составляет ~13%. На рис. 3в видно, что рост стержнеобразных кристаллов происходит из одного центра. Другое наблюдение касается характерной “скошенной” формы центральной части сросстка. Можно предположить, что первичные кристаллы с кубической кристаллической решеткой, образовавшиеся на поверхности раствора, являются центрами кристаллизации стержнеобразных кристаллов, рост которых направлен в глубину раствора от границы раздела.

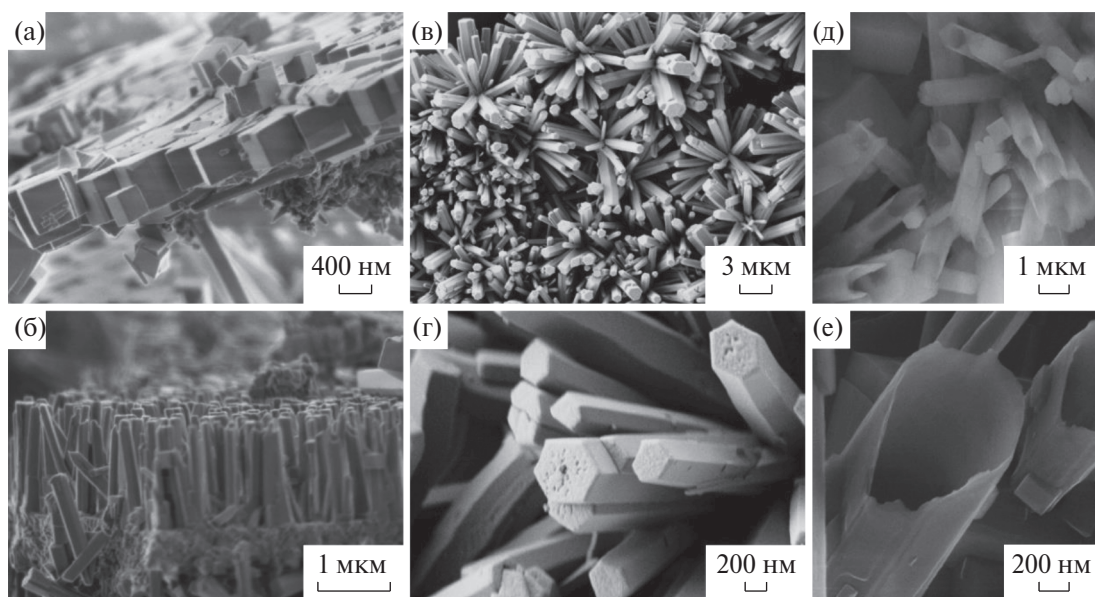


Рис. 4. СЭМ-изображения при различном увеличении кристаллов, синтезированных на поверхности 0.1 М (а, б) и 0.05 М (в, г) водных растворов ScCl_3 ; 0.02 М $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ (д) в результате взаимодействия с газообразным HF; е — изображение трубки ScF_3 , полученное методом НЭИМ. а–е строчные; μm заменить на мкм ; nm

Если синтез проводить на поверхности раствора соли $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в фоновом растворе 0.1 М KCH_3COO с pH 6.5, формируются 2D-кристаллы PbF_2 площадью до 0.01 мм^2 , оптическая фотография которых в отраженном свете представлена на рис. 3г, а изображение, полученное с помощью обратно-отраженных электронов под углом 45° , — на рис. 3д. Как видно из рис. 3г, 3д, некоторые двумерные кристаллы имеют огранку и характерные углы, равные 120° . Методом дифракции отраженных электронов была определена ориентация ромбических двумерных кристаллов (рис. 3е). Формирование двумерных кристаллов на границе раздела фаз можно объяснить действием двух факторов. Во-первых, увеличение растворимости PbF_2 при повышении pH является препятствием к росту кристаллов в глубину раствора, нормально к границе раздела. С другой стороны, высокая концентрация противоположно заряженных катионов и анионов в растворе может блокировать грань лежащего на поверхности кристалла, способствуя его селективному росту.

Представленный экспериментальный материал демонстрирует возможность синтеза кристаллов MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) в условиях межфазной реакции на планарной границе раздела. Соединения CaF_2 и SrF_2 имеют кристаллическую структуру флюорита, PbF_2 кристаллизуется в двух полиморфных модификациях: ромбической и кубической. Морфология образующихся кристаллов зависит от его природы, кристаллического строения и условий синтеза. Выявлены условия получения кубоидов CaF_2 , 1D-кристаллов PbF_2 и 2D-кристаллов SrF_2 и PbF_2 .

Синтез кристаллов MF_3 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

При обработке 0.1 М раствора ScCl_3 газообразным HF на его поверхности образуется пленка, состоящая из ориентированных кристаллов различной формы: кубической и стержнеобразной. (рис. 4а, 4б). Размер грани кубического кристалла составляет $\sim 600 \text{ nm}$. Длина стержня варьируется от 1 до 3 μm в зависимости от продолжительности синтеза. При уменьшении концентрации раствора соли скандия до 0.05 моль/л в результате взаимодействия на поверхности образуются структуры с морфологией “ежей”, состоящих из стержнеобразных кристаллов длиной до 10 μm (рис. 4в). Можно отметить, что в центральной части хорошо ограненных стержней ясно видны поры (рис. 4г). При использовании более кислого 0.02 М раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ с pH ~ 1 в качестве реагента на поверхности раствора реагента удастся получить микроstructures с морфологией полых шестигранных призм диаметром до 1 μm и длиной до 5 μm . Толщина стенок таких трубок не превышает 70 nm . На рис. 4д представлено СЭМ-изображение полых структур, а на рис. 4е — микрофотография, полученная методом НЭИМ.

В работе [52] приведены результаты исследования состава синтезированных в процессе реакции на границе раздела кристаллов фторида скандия методами РФЭС, ИК-Фурье-спектроскопии пропускания, ЭДС-микроанализа. Исследования показали, что состав синтезированных кристаллов отвечает стехиометрическому соотношению элементов в ScF_3 .

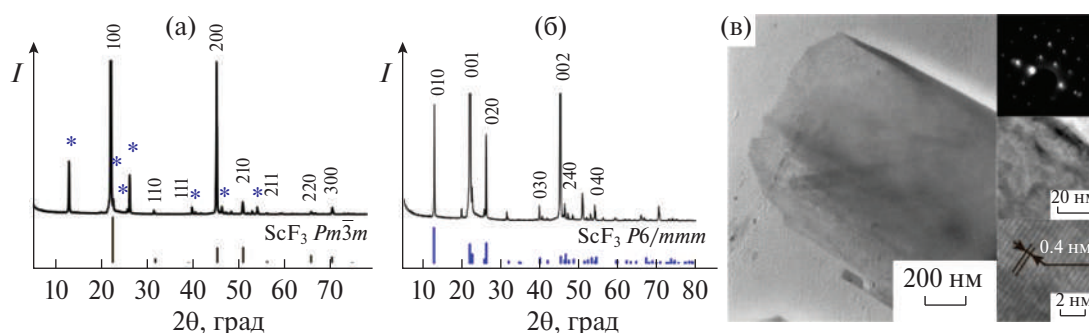


Рис. 5. Результаты исследования кристаллической структуры материалов на основе фторида скандия: а — рентгенограмма пленки (45% *c*-ScF₃); б — рентгенограмма порошка из стержнеобразных кристаллов (96% *h*-ScF₃); в — ПЭМ-изображения и электронограмма стенки трубки ScF₃. а—в строчные в скобках; по оси х 2θ (CuK_α), град

Типичная рентгенограмма пленки ScF₃, состоящей из кубических и стержнеобразных кристаллов, приведена на рис. 5а. Высокоинтенсивные пики при углах Брэгга 2θ = 22.1° и 45.2° и другие менее интенсивные с отмеченными (*hkl*) направлениями относятся к кристаллическим плоскостям ScF₃ с кубической кристаллической решеткой и пр. гр. *Pm* $\bar{3}$ *m* (карта ICDD № 00-046-1243 [53]). Относительная интенсивность максимумов подтверждает сильную текстуру образца, а именно факт преимущественной ориентации кубических кристаллов [100]. Дополнительные серии дифракционных пиков, отмеченные на рис. 5а звездочками синего цвета, отнесены к кристаллическим плоскостям некубической полиморфной модификации фторида скандия. На рис. 5б представлена рентгенограмма образца с морфологией стержнеобразных кристаллов. Согласно результатам количественного анализа, выполненного в Topas 5.0 по методу Ритвелда, содержание кубической фазы в составе образца не превышает 4%. В работе [54] впервые решена кристаллическая структура гексагональной фазы ScF₃ в пр. гр. *P6*/*mmm* с параметрами решетки *a* = 7.81626, *c* = 4.01144 Å и показано, что призматические кристаллы демонстрируют сильное термическое сжатие, анизотропное при температурах 20–400°C.

Для исследования кристаллического строения полых структур, изображения которых приведены на рис. 4д и 4е, привлечены методы ПЭМ, ПЭМ высокого разрешения (ВР) и дифракции электронов. Результаты представлены на рис. 5в, из которого видно, что полые структуры ScF₃ имеют монокристаллическую природу стенок. Согласно данным электронографии (вставка на рис. 5в), характерная ориентация микротрубки соответствует кристаллографическому направлению оси *c* [001], при этом толщина стенки трубки не превышает 10 нм. Изображение ПЭМ ВР стенки трубки и данные дифракции электронов подтверждают ее монокристал-

лическую природу и ориентацию трубки вдоль оси *c* с характерным *d*(001) = 0.40 нм.

Модель кристаллизации с образованием стержнеобразных кристаллов ScF₃ гексагональной модификации предложена в работе [52]. Предполагается, что в начальный момент формируются кубические кристаллы, которые являются центрами для роста стержнеобразных кристаллов. Концентрация жидкофазного реагента определяет количество первичных зародышей и, соответственно, ориентацию 1D-кристаллов, образующихся на втором этапе. Состав раствора и его pH могут значительно влиять на морфологию, в том числе приводя к образованию полых структур. Согласно модели, предложенной в [55], при относительно низкой концентрации раствора прекурсора после стадии образования зародышей может наблюдаться дефицит катионов скандия в близлежащей области раствора. С другой стороны, присутствие большого количества активных ионов (H⁺, NO₃⁻) в растворе не только замедляет рост кристалла, но и способствует повышению растворимости ScF₃. Оба этих обстоятельства могут способствовать образованию полых структур. Важно, что увеличение длительности обработки с 20 до 60 мин приводит к утолщению монокристаллической стенки трубки с 10 до 70 нм за счет осаждения ионов, диффундирующих в зону реакции из раствора, при этом первоначальные геометрические размеры практически не изменяются. Аналогичный механизм формирования нанотрубок ZnO, обусловленный дефицитом реагента, рассмотрен в работе [56].

В результате обработки поверхности водного раствора LaCl₃ с концентрацией 0.035 моль/л газообразным HF в течение 40 мин на его поверхности образуется тонкая прозрачная пленка [57], СЭМ-изображение которой приведено на рис. 6а. Из рисунка видно, что пленка состоит из массивов наночастиц с морфологией наноллистов, при этом боль-

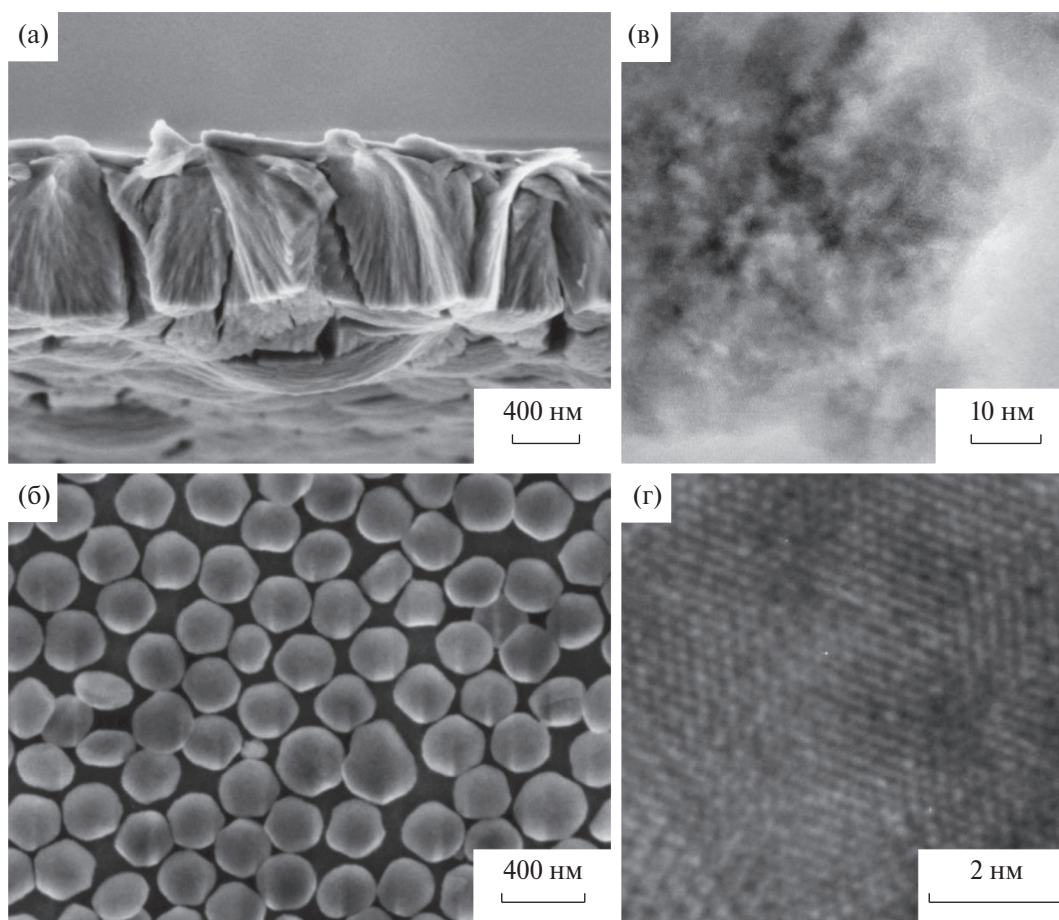


Рис. 6. СЭМ-изображения пленок, синтезированных на поверхности 0.035 М водного раствора LaCl_3 (а) и азотно-кислого раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (б) в результате их обработки газообразным HF; в, г — ПЭМ ВР-изображения частиц, полученных на поверхности азотнокислого раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ под действием HF.

шая часть частиц ориентирована перпендикулярно границе раздела раствор–воздух. Поскольку верхняя сторона пленки, контактировавшая с газом в процессе синтеза, образована нанолитами, лежащими в плоскости пленки, визуально она представляется более ровной, гладкой. Для данного образца толщина нанолитов составила 7–15 нм. В работе [58] изучено влияние различных условий синтеза на морфологию образующихся кристаллов и их массивов с использованием программы анализа изображений Digital Micrograph (Gatan Inc.). Оказалось, что на морфологию пленки значительное влияние оказывают концентрация и pH раствора хлорида лантана. Выбор определенной концентрации раствора позволяет регулировать количество листов в массивах с преимущественной ориентацией, таким образом можно настраивать плотность упаковки нанолитов. Изменение pH раствора оказывает значительное влияние на толщину образующихся нанолитов. Данное обстоятельство подтверждается не только анализом графических изображений, но и экспериментальными данными РФА, а также ре-

зультатами расчета размеров кристаллитов в различных кристаллографических направлениях по экспериментальным рентгенограммам [59]. На следующем этапе были получены порошки с использованием растворов с одинаковой (0.035 моль/л) концентрацией, но разными значениями pH (1.1 и 3.1) для измерения их удельной поверхности по низкотемпературной десорбции аргона методом БЭТ. Оказалось, что величина $S_{\text{уд}}$ для этих порошков составляет 20 ± 4 и $63 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Данные значения удельной поверхности позволили рассчитать среднюю толщину двумерных наночастиц в указанных образцах — 16.9 и 5.4 нм соответственно, что подтверждает данные РФА и СЭМ о влиянии pH раствора на толщину образующихся 2D-кристаллов.

Если использовать в качестве жидкофазного реагента 0.035 М раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в 1 М HNO_3 , формирующаяся пленка представляет собой совокупность частиц, лежащих горизонтально на границе раздела [60]. СЭМ-изображение таких частиц после переноса пленки на поверхность кремниевой подложки и высушивания при температуре 150°C при-

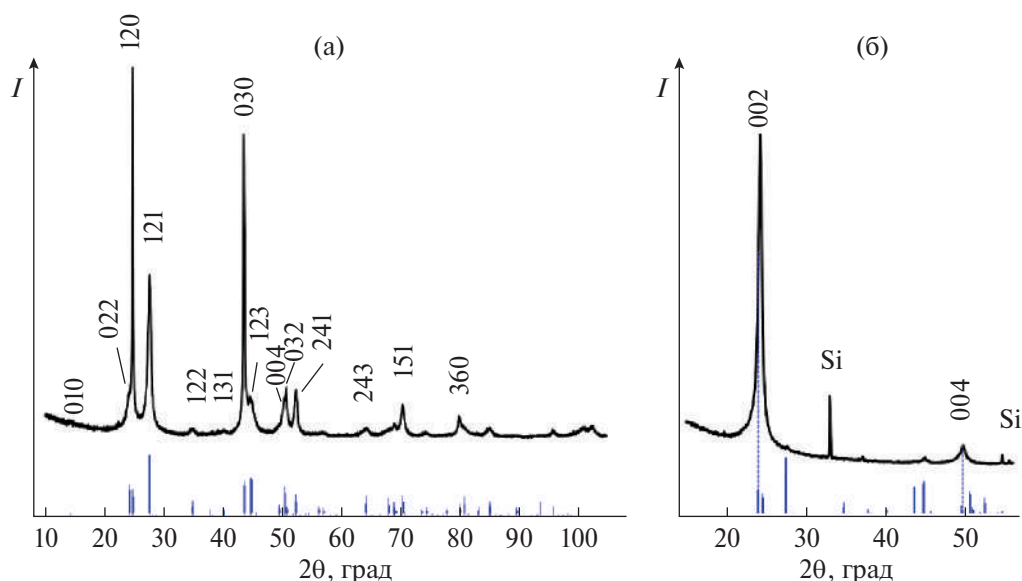


Рис. 7. Рентгенограммы пленок LaF_3 на поверхности монокристаллического кремния, синтезированных в результате 40 мин взаимодействия с газообразным HF на поверхности 0.035 М водного раствора LaCl_3 с равновесным pH (а) и 0.035 М раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в присутствии 1 М HNO_3 (б).

ведено на рис. 6б. Можно отметить, что в этом случае диаметральный размер частиц не превышает 300 нм, а их толщина составляет ~50 нм. Большинство частиц имеет округлую форму, однако у некоторых можно отметить углы 120° , характерные для кристаллов с пр. гр. $P\bar{3}c1$. На основании изображений ПЭМ ВР (рис. 6в, 6г) можно сделать вывод, что частицы неоднородны по толщине, но обладают кристаллической решеткой с межплоскостными расстояниями, характерными для тисонита с $Z = 6$ [61].

В работах [58, 60] приведены результаты исследования синтезированных материалов методами ИК-Фурье-спектроскопии пропускания, комбинационного рассеяния света, ЭДС-микроанализа. Данные РФА, приведенные на рис. 7, подтверждают, что оба образца, изображения которых представлены на рис. 6, имеют кристаллическую структуру тисонита. Однако на рентгенограмме рис. 7а слабо выражены рефлексы от [001] и смежных направлений, что подтверждает морфологию пленки, состоящей из двумерных кристаллов, имеющих преимущественную ориентацию нормально к поверхности подложки. Противоположная картина отражается на рентгенограмме, приведенной на рис. 7б, которая содержит только пики серии направлений [001], характерных для кристаллической структуры тисонита, и свидетельствует о значительном текстуровании пленки, когда большая часть составляющих ее частиц ориентирована своей осью с перпендикулярно поверхности пластины кремния в соответствии с изображением на рис. 6б.

В результате реакций на границе раздела раствор $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)—газообразный реагент (HF) были синтезированы 2D-нанокристаллы CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3 со структурой тисонита толщиной 5–25 нм [49].

Накопленный экспериментальный материал позволяет утверждать, что при кристаллизации фторидов металлов в результате реакции между компонентами водного раствора и фторирующим агентом в газообразном состоянии на планарной границе раздела формируются нанокристаллы, морфология, размер и упорядочение которых находятся в значительной зависимости от условий проведения реакции. Вероятно, в начальный момент времени вблизи границы раздела появляется совокупность зародышей кристаллов, которые удерживаются силами поверхностного натяжения. Распределение первичных кристаллов по поверхности зависит от концентрации раствора прекурсора при условии, что концентрация газообразного компонента постоянна и избыточна по отношению к содержанию катионов металла вблизи границы раздела. Количество и расположение зародышей определяют в дальнейшем взаимную ориентацию и упорядочение кристаллов в массивах. Диффузионные и пространственные ограничения второго этапа кристаллизации позволяют управлять морфологией продуктов реакции. При этом предполагается возможность роста стержнеобразных кристаллов на свободных гранях первоначально образовавшихся кристаллов с формированием подобных “ежам” сростков или массивов из упорядоченных кристаллов с преимущественной ориентацией. Такая

морфология наблюдалась для соединений PbF_2 и ScF_3 . Механизм подобного селективного роста рассмотрен в [62] на примере кристаллов ZnO на поверхности кубоидов Ag . Интересные варианты развития кристаллов наблюдаются, если наряду с селективным ростом возможны процессы травления/растворения и/или переосаждения. В таком случае можно наблюдать формирование пористых и полых кристаллов, типичные изображения которых приведены на рис. 4г–4е. Аналогичные механизмы кристаллизации по неклассическому механизму возможны при получении полых кристаллов Pt–Au [63] и Ag–Pd [64] металлических частиц и сплавов, слоистых двойных гидроксидов Co–Fe [65] и других неорганических соединений [5].

Для объяснения наблюдаемых результатов по росту ориентированных кристаллов LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) со структурой тисонита можно предположить, что в начале взаимодействия образуются двумерные наночастицы, расположенные горизонтально по поверхности раствора и удерживаемые силами поверхностного натяжения. Рост вторичных кристаллов, ориентированных нормально к поверхности раздела, наблюдается только при использовании растворов соли лантана с подходящим значением pH в диапазоне 1.5–4.5. При этом на поверхности более кислых растворов образуются двумерные частицы большей толщины и хуже окристаллизованные, их количество в упорядоченных массивах меньше. Синтез на поверхности 1 М азотнокислого раствора с той же концентрацией соли прекурсора приводит к формированию массива из рыхлых и плохо окристаллизованных частиц LaF_3 , упорядоченных в плоскости раздела фаз. Увеличение длительности взаимодействия приводит только к незначительному (до 50 нм) их утолщению. Вероятно, формированию только одного слоя частиц способствует увеличенная растворимость фторида лантана в сильноокислом растворе [66]. С другой стороны, высокая концентрация протонов в жидкофазном реагенте уменьшает степень диссоциации молекул HF при растворении, так что не достигается необходимое значение произведения растворимости для формирования вторичных кристаллов перпендикулярно поверхности раздела. Следует также принять во внимание, что ассоциация La^{3+} с анионом NO_3^- сильнее, чем с Cl^- [67]. Кроме того, высокое содержание противоположно заряженных ионов в растворе может блокировать грани растущих кристаллов, способствуя формированию неоднородных по плотности плохо окристаллизованных частиц.

Рост двумерных кристаллов PbF_2 на поверхности раствора, содержащего 0.1 М KCH_3COO , протекает,

вероятно, по механизму, сходному с формированием монослойного массива из наночастиц LaF_3 . В отличие от аморфизованных частиц LaF_3 , кристаллы $\alpha\text{-PbF}_2$, образовавшиеся на поверхности раствора с близким к нейтральному значению pH , хорошо окристаллизованы. Характерная форма некоторых из 2D-кристаллов PbF_2 большой площади позволяет предположить для них возможность ориентированного сращивания по механизмам, описанным в [3, 4, 68, 69], а также в других многочисленных работах.

Накопленный экспериментальный материал позволяет сделать вывод, что при кристаллизации в “мягких” условиях межфазного синтеза можно получать наноматериалы на основе малорастворимых неорганических фторидов. Пространственные и диффузионные ограничения реакций дают возможность в значительной степени управлять морфологией кристаллов. Следствием неравновесного процесса в анизотропной среде может быть тенденция к образованию нехарактерных по морфологии или кристаллическому строению материалов, таких как 1D- и 2D-кристаллы, новый полиморф $h\text{-ScF}_3$, высокотемпературные модификации SmF_3 и EuF_3 . Есть основания полагать, что зачастую кристаллизация в таких условиях протекает по неклассическому механизму и требует дополнительного всестороннего изучения.

Перспективы применения новых наноматериалов на основе неорганических фторидов

Нанокристаллические материалы на основе фторидов металлов, синтез которых описан в настоящем исследовании, являются многообещающими супер-ионными проводниками. Дифторид свинца обладает наибольшей фторид-ионной проводимостью среди ионных проводников со структурой флюорита состава MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$) [70]. Твердые растворы на основе фторидов ШЗМ и свинца демонстрируют еще более высокие характеристики ионной проводимости [71]. Фторид свинца часто используется в качестве функционального материала для оптических приложений, поскольку имеет широкий диапазон прозрачности и высокую плотность по сравнению с другими фторидами металлов [72]. Кристаллы $\alpha\text{-PbF}_2$ с морфологией микростержней демонстрируют сильную фотолюминесценцию [73]. Люминесцентные наночастицы на основе фторидов ШЗМ могут выполнять ап-конверсию [74–76], а также являются перспективной платформой для терагностики [77].

ScF_3 выступает как важный компонент материалов с ионной проводимостью [78], катализатор

некоторых реакций в водном растворе [79]. Легированный фторид скандия демонстрирует флуоресценцию с повышающей/понижающей конверсией [80] и может применяться для биовизуализации [81]. Важно отметить, что ScF_3 принадлежит к очень специфической и узкой группе материалов, демонстрирующих отрицательный коэффициент теплового расширения (КТР) в диапазоне температур от 10 до 1100 К [82, 83]. Известно, что морфология и размер кристалла влияют не только на оптические, механические, электрохимические и каталитические характеристики материалов, но и на значение КТР [84]. Примером такого влияния может служить характер изменения КТР призматических кристаллов ScF_3 . Эффект отрицательного КТР достаточно хорошо изучен для кубической модификации ScF_3 [85]. В отличие от $c\text{-ScF}_3$, для стержнеобразных кристаллов $h\text{-ScF}_3$ обнаружены [54] особенности в термическом поведении: изотропное изменение параметров решетки при нагреве из низкотемпературной области сменяется сильно анизотропным около 500 К, а при охлаждении и повторном нагреве наблюдается гистерезисоподобное изменение КТР. При этом изменение параметра c_{hex} достаточно хорошо согласуется с ранее опубликованными данными для a_{cub} [83, 85] во всем исследованном диапазоне температур (93–773 К). Этот факт легко объяснить, поскольку параметры решетки в двух родственных фазах являются функцией от размера октаэдра ScF_6 . Величина КТР как в кубической, так и в гексагональной модификации составляет примерно $-7.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в соответствующем направлении. Значение параметра a_{hex} больше зависит от температуры, поскольку расположение октаэдров ScF_6 в плоскостях гексагональной структуры сильно анизотропно. Действительно, КТР $[100] = -6.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур 93–473 К, изменяется до $-2.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при 560 К, но приближается к нулю близко к 673 К. Режим охлаждения воспроизводит ситуацию, наблюдаемую при нагревании, со смещением температуры на 150 К. Петли гистерезиса наблюдаются не только при первичном,

но и при повторном нагревании как в атмосфере азота, так и в вакууме. Можно надеяться, что развитие дальнейших исследований по данной тематике приведет к появлению новых материалов с управляемыми термическими свойствами, в которых будет реализована продемонстрированная возможность получения кристаллов ScF_3 с заданным фазовым составом и морфологией.

Благодаря своим физико-химическим характеристикам LaF_3 широко используется при создании оптических материалов. В работе [60] показана возможность синтеза на поверхности сильноокислого раствора смеси солей $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ориентированных нанокристаллов $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$, при этом содержание допанта составляет 2.5–10.0 мол. %. Спектральное положение и форма линий излучения и возбуждения нанокристаллов $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ совпадают с данными для монокристаллов того же состава. Если рассматривать ионы Eu^{3+} в качестве структурного зонда, то наибольшее искажение симметрии локальной структуры проявляется при содержании ~7.5 мол. % допанта. Максимум люминесценции наблюдается в материале, содержащем ~5 мол. % Eu^{3+} .

Результаты исследования 2D-нанокристаллов LaF_3 толщиной 10 нм методом ЯМР-спектроскопии показали [86], что подвижность ионов ^{19}F в наноструктурированном LaF_3 значительно выше, чем в традиционном монокристаллическом объемном образце со структурой тисонита. Важно, что энергия активации для наноструктурированного образца составляет $0.72 \pm 0.03 \text{ эВ}$, в то время как для массивного образца известно значение $\sim 1.10 \pm 0.05 \text{ эВ}$ [87], а коэффициенты диффузии при 700 К примерно на два порядка больше. Коэффициенты диффузии и энергии активации некоторых материалов, полученных с участием реакций на границе раздела, приведены в табл. 1. При исследовании влияния времени релаксации на затухание эха было показано, что коэффициенты диффузии при каждой температуре не зависят от времени диффузии. Расчеты подтвердили, что экспериментально наблюдаемые зна-

Таблица 1. Экстраполированные к 700 К коэффициенты диффузии и энергии активации для динамики ^{19}F в объемном и наноструктурированных материалах на основе LaF_3

Материал, толщина 2D-частиц	D , $\text{м}^2/\text{с}$	E_a , эВ	Ссылка
Монокристалл LaF_3	10^{-14}	1.1	[92]
Нанокристалл LaF_3 , 18 нм	4×10^{-13}	0.76	[59]
Нанокристалл LaF_3 , 10 нм	2×10^{-12}	0.75	[86]
Нанокристалл LaF_3 , 6 нм	2.8×10^{-11}	0.24	[59]
Нанокристалл $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, 10 нм	6×10^{-11}	0.32	[90]
Нанокристалл $\text{La}_{0.93}\text{Sc}_{0.07}\text{F}_3$, 10 нм	3.3×10^{-10}	0.31	[91]

чения подвижности ионов соответствуют модели неограниченной двумерной диффузии. Известно [88], что спектр ЯМР объемного LaF_3 под магическим углом (MAS) состоит из трех линий при $\delta(\text{F1}) = -23.6$ ppm, $\delta(\text{F2}) = 25.3$ ppm, $\delta(\text{F3}) = 16.9$ ppm, которые характеризуют три структурно-неэквивалентные позиции F1, F2, F3 с интенсивностями 6:2:1, пропорциональными числу ионов в соответствующем положении подрешетки фтора кристаллической структуры тисонита. Исследование 2D-нанокристаллов LaF_3 методом ЯМР-спектроскопии под магическим углом показало, что спектральные линии для образца, синтезированного на границе раздела раствор—газ, значительно шире, чем для объемного. Полоса F1 находится в ожидаемой позиции, но полосы F2 и F3 различить не удастся. MAS-спектр образца после его термообработки при 525°C полностью идентичен спектру монокристаллического LaF_3 с еще более резкими максимумами, указывающими на высокую степень атомного упорядочения на локальном уровне. Примечательно, что преобразование в упорядоченную структуру тисонита происходит при температуре почти на 900°C ниже точки плавления объемного материала.

В работе [59] проанализировано влияние морфологических особенностей материалов (толщина наноллистов и значение удельной поверхности) на подвижность ионов фтора. Методом ЯМР-диффузиометрии установлено, что ионная подвижность в наноматериалах значительно увеличивается при уменьшении толщины 2D-нанокристаллов (табл. 1).

Традиционный способ увеличения ионной проводимости — допирование материала ионами меньшего радиуса. Так, включение 5 мол. % SrF_2 в кристаллическую решетку тисонита является хорошо известным методом повышения ионной проводимости [87, 89]. При выполнении синтеза на поверхности раствора смеси солей $\text{LaCl}_3/\text{SrCl}_2$ удастся получить 2D-нанокристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ ($0 < x \leq 0.2$). Результаты исследования ионной диффузии наноматериала состава $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ приведены в работе [90]. В [91] впервые был реализован маршрут изовалентного допирования кристаллической структуры тисонита ионами Sc^{3+} меньшего радиуса. Продуктом реакции на поверхности раствора смеси солей $\text{LaCl}_3/\text{ScCl}_3$ были двумерные кристаллы толщиной ~ 10 нм состава $\text{La}_{0.93}\text{Sc}_{0.07}\text{F}_3$. Энергия активации для данного образца составила 0.31 ± 0.03 эВ, а коэффициент диффузии при 700 К оказался равным $3.3 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, т.е. почти на 4 порядка выше значения коэффициента диффузии монокристалла.

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют об уникальных электролитических свойствах полученных фтор-ионных твердых электролитов. Более высокие коэффициенты диффузии и уменьшение значений энергии активации процесса переноса можно объяснить тем, что ионы Sc^{3+} из-за своего малого ионного радиуса по сравнению с La^{3+} приводят к локальной деформации кристаллической решетки и тем самым увеличивают дефектность в анионной подсистеме. Таким образом, изовалентное допирование является перспективным маршрутом для получения новых суперионных проводников со структурой тисонита с более высокой проводимостью. Наноматериалы, синтезированные по технологии межфазного синтеза, обладают рекордными значениями коэффициентов диффузии ионов среди всех известных материалов со структурой тисонита. Разрабатываемые маршруты синтеза имеют большие перспективы для поиска новых твердотельных материалов с ионным и смешанным типами проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены и обобщены результаты синтеза на границе раздела водный раствор соли металла—газообразный HF кристаллов следующих соединений: CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 , ScF_3 , LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3 . Данные соединения имеют различное кристаллическое строение: флюориты CaF_2 , SrF_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), тисониты LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1$), в двух различных модификациях кристаллизуются PbF_2 (пр. гр. $Pnma$ и $Fm\bar{3}m$) и ScF_3 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$ и $P6/mmm$). Синтезированные кристаллы имеют форму кубоидов (CaF_2 , ScF_3), стержней (PbF_2 и ScF_3), наноллистов или пластин (SrF_2 , PbF_2 , LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3). Наноматериалы на основе полученных кристаллов неорганических фторидов являются перспективными для дизайна функциональных покрытий, материалов с нулевым термическим расширением, применения в биомедицине и оптике, при создании полностью твердотельных электрохимических устройств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование частично выполнено с использованием оборудования ресурсных центров “Нанотехнологии”, “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Физические методы исследования поверхности” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Обзор частично подготовлен при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-29-00687, <https://rscf.ru/project/22-29-00687/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gránásky L., Pusztai T., Börzsönyi T. et al. // Nat. Mater. 2004. V. 3. № 9. P. 645.
<https://doi.org/10.1038/nmat1190>
2. Linnikov O.D. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 4. P. 343.
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n04ABEH004399>
3. Ivanov V.K., Fedorov P.P., Baranchikov A. et al. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1204.
<https://doi.org/10.1070/RCR4453>
4. Lv W., Huo W., Niu Y. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. № 4. P. 729.
<https://doi.org/10.1039/c4ce01640h>
5. Zhou W. // Crystals. 2019. V. 9. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.3390/cryst9010007>
6. Kim H.J., Kim J.H., Jeong J.S. et al. // Nano Letters. 2022. V. 22. № 8. P. 3252.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04966>
7. Han T., Choi Y., Kwon J.T. et al. // Langmuir. 2020. V. 36. № 33. P. 9843.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01468>
8. Khodaparast S., Marcos J., Sharratt W.N. et al. // Langmuir. 2021. V. 37. № 1. P. 230.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02821>
9. Pikin S.A. // Phys. A. Stat. Mech. Appl. 1992. V. 191. № 1–4. P. 139.
[https://doi.org/10.1016/0378-4371\(92\)90518-U](https://doi.org/10.1016/0378-4371(92)90518-U)
10. Buchinskaya I., Fedorov P. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 404.
<https://doi.org/10.1070/RC2004v073n04ABEH000811>
11. Иванов-Шуц А.К., Мулин И.В. Ионика твердого тела: в 2 т., т. 2. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010. 1000 с.
12. Trnovcová V., Fedorov P.P., Furár I. // J. Rare Earths. 2008. V. 26. № 2. P. 225.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60070-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60070-8)
13. Trnovcová V., Fedorov P.P., Furár I. // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. № 6. P. 630.
<https://doi.org/10.1134/S1023193509060020>
14. Trnovcová V., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. et al. // Solid State Ionics. 1999. V. 119. № 1–4. P. 181.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00501-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00501-3)
15. Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Inorg. Mater. 1997. V. 33. № 1. P. 1.
16. Hu L., Chen J., Fan L. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 4. P. 1009.
<https://doi.org/10.1111/jace.12855>
17. Александров А.А., Брагина А.Г., Сорокин Н.И. и др. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 3. С. 306.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23030016>
18. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. P. 109374.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
19. Glazunova T., Boltalin A., Fedorov P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 983.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606070011>
20. Liu G., Zhou Z., Fei F. et al. // Phys. B (Amsterdam, Neth.). 2015. V. 457. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.10.004>
21. Han L., Wang Y., Guo L. et al. // Nanoscale. 2014. V. 6. № 11. P. 5907.
<https://doi.org/10.1039/C4NR00512K>
22. Schmidt L., Emmerling F., Kirmse H. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.1039/C3RA43769H>
23. Fujihara S., Kadota Y., Kimura T. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2002. V. 24. № 2. P. 147.
<https://doi.org/10.1023/A:1015252010509>
24. Heise M., Scholz G., Kemnitz E. // Solid State Sci. 2017. V. 72. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.08.010>
25. Heise M., Scholz G., Duevel A. et al. // Solid State Sci. 2018. V. 77. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.01.007>
26. Ji Q., Melnikova N.A., Glumov O.V. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 11. P. 16901.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.051>
27. Zheng Y., Zhang Y., Wu J. et al. // Displays. 2014. V. 35. № 5. P. 273.
<https://doi.org/10.1016/j.displa.2014.10.002>
28. Han Y., Zhang Q., Fang S. et al. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 335–336. P. 172.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.335-336.172>
29. Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Tkatchenko E.A. et al. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 12. P. 1065.
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEH003637>
30. Abiev R.S., Zdravkov A.V., Kudryashova Y.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 7. P. 1047.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621070020>
31. Fedorov P.P., Luginina A.A., Tabachkova N.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 8. P. 1211.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080101>
32. Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Mayakova M.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1525.
<https://doi.org/10.1134/S003602361110007X>
33. Mayakova M.N., Kuznetsov S.V., Voronov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 7. P. 773.
<https://doi.org/10.1134/S003602361407016X>

34. *Patle A., Patil R.R., Moharil S.V.* // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1728. № 1. P. 020353.
<https://doi.org/10.1063/1.4946404>
35. *Zhou Z., Li W., Song J. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 4. P. 4344.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.028>
36. *Kuznetsov S.V., Kozlova A.N., Voronov V.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 293.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030130>
37. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 9. P. 1173.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617090078>
38. *Luginina A.A., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V. et al.* // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 5. P. 531.
<https://doi.org/10.1134/S002016851205010X>
39. *Yasyrkina D.S., Kuznetsov S.V., Alexandrov A.A. et al.* // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. № 4. P. 505.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-4-505-511>
40. *Kuznetsov S.V., Nizamutdinov A.S., Proydakova V.Y. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 10. P. 1031.
<https://doi.org/10.1134/S002016851910008X>
41. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Ermakova J.A. et al.* // J. Fluorine Chem. 2017. V. 194. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.12.003>
42. *Бучинская И.И., Сорокин Н.И.* // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 877.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600044>
43. *Kuznetsov S.V., Ovsyannikova A.A., Tupitsyna E.A. et al.* // J. Fluorine Chem. 2014. V. 161. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.02.011>
44. *Gulina L.B., Weigler M., Privalov A.F. et al.* // Solid State Ionics. 2020. V. 352. P. 115354.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115354>
45. *Fedorov P.P., Osiko V.V., Kuznetsov S.V. et al.* // J. Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.069>
46. *Tolstoy V.P., Gulina L.B.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 9. P. 1635.
<https://doi.org/10.1134/S1070363213090016>
47. *Tolstoy V.P., Gulina L.B.* // J. Nano- Electron. Phys. 2013. V. 5. № 1. P. 01003.
48. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Solovov A.A. et al.* // Prog. Nat. Sci. 2020. V. 30. № 3. P. 279.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.05.001>
49. *Гулина Л.Б.* Синтез твердофазных соединений и наноматериалов с участием химических реакций на границе раздела раствор–газ. Автореф. дис. ... д.х.н.: 1.4.15. СПб, 2022. 38 с.
50. *Forsyth J.B., Wilson C.C., Sabine T.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1989. V. 45. № 3. P. 244.
<https://doi.org/10.1107/S0108767388011353>
51. *Achary S.N., Tyagi A.K.* // Powder Diffr. 2005. V. 20. № 3. P. 254.
<https://doi.org/10.1154/1.1948391>
52. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Kasatkin I.A. et al.* // CrystEngComm. 2017. V. 19. № 36. P. 5412.
<https://doi.org/10.1039/C7CE01396E>
53. *Fedorov P.P., Trnovcova V., Kocherba G.I. et al.* // Kristallografiya. 1995. V. 40. № 4. P. 716.
54. *Kasatkin I.A., Gulina L.B., Platonova N.V. et al.* // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 20. P. 2768.
<https://doi.org/10.1039/C8CE00257F>
55. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Petrov Y.V. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 9779.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01375>
56. *Yu L., Zhang G., Li S. et al.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 299. № 1. P. 184.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.237>
57. *Gulina L.B., Tolstoy V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 8. P. 1472.
<https://doi.org/10.1134/S1070363214080039>
58. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Kasatkin I.A. et al.* // J. Fluorine Chem. 2015. V. 180. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.09.002>
59. *Gulina L.B., Schikora M., Privalov A.F. et al.* // Appl. Magn. Reson. 2019. V. 50. № 4. P. 579.
<https://doi.org/10.1007/s00723-018-1077-z>
60. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Kasatkin I.A. et al.* // J. Fluorine Chem. 2017. V. 200. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.05.006>
61. *Cheetham A.K., Fender B.E.F., Fuess H. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1976. V. 32. № 1. P. 94.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876002380>
62. *Fan F.-R., Ding Y., Liu D.-Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 34. P. 12036.
<https://doi.org/10.1021/ja9036324>
63. *Yoo S., Sen R., Simon Z.C. et al.* // Chem. Mater. 2023. V. 35. № 16. P. 6274.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00798>
64. *Wen X., Nazemi S.A., da Silva R.R. et al.* // Langmuir. 2023. V. 39. № 32. P. 11268.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00799>
65. *Yuan H., Wang Y., Yang C. et al.* // ChemPhysChem. 2019. V. 20. № 22. P. 2964.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201900524>
66. *Amano O., Sasahira A., Kani Y. et al.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2004. V. 41. № 1. P. 55.
<https://doi.org/10.1080/18811248.2004.9715457>
67. *Smirnov P.R., Grechin O.V., Vashurin A.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 382.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030111>
68. *Zhang H., Banfield J.F.* // CrystEngComm. 2014. V. 16. № 8. P. 1568.
<https://doi.org/10.1039/c3ce41929k>
69. *Zhang J., Huang F., Lin Z.* // Nanoscale. 2010. V. 2. № 1. P. 18.
<https://doi.org/10.1039/b9nr00047j>
70. *Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A. et al.* // Ionics. 2016. V. 23. № 1. P. 233.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>

71. Takami T., Pattanathummasid C., Kutana A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2023. V. 35. P. 29.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/accb32>
72. Kühn H.J., Duparré A., Richter W. et al. // Thin Solid Films. 1991. V. 201. № 2. P. 281.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90117-G](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90117-G)
73. Zhu G., Liu P., Hojamberdiev M. et al. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 7. P. 1846.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-4168-2>
74. Wang G., Peng Q., Li Y. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 40. P. 14200.
<https://doi.org/10.1021/ja906732y>
75. Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Chabushkin A.N. et al. // J. Lumin. 2015. V. 167. P. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.011>
76. Волчек А.А., Кузнецов С.В. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1005.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602371>
77. Li Z., Zhang Y., Huang L. et al. // Theranostics. 2016. V. 6. № 13. P. 2380.
<https://doi.org/10.7150/thno.15914>
78. Sorokin N.I., Karimov D.N., Grebenev V.V. et al. // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61. № 2. P. 270.
<https://doi.org/10.1134/S1063774516020267>
79. Kobayashi S., Kokubo M. // Synlett. 2008. V. 2008. № 10. P. 1562.
<https://doi.org/10.1055/s-2008-1078409>
80. Cao J., Yuan L., Hu S. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 31. P. 5940.
<https://doi.org/10.1039/c6ce01198e>
81. Ai Y., Tu D., Zheng W. et al. // Nanoscale. 2013. V. 5. № 14. P. 6430.
<https://doi.org/10.1039/C3NR01529G>
82. Piskunov S., Žguncs P.A., Bocharov D. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2016. V. 93. № 21. P. 214101.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.214101>
83. Hu L., Chen J., Sanson A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 27. P. 8320.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b02370>
84. Yang C., Tong P., Lin J.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. № 2. P. 023110.
<https://doi.org/10.1063/1.4959083>
85. Greve B.K., Martin K.L., Lee P.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 44. P. 15496.
<https://doi.org/10.1021/ja106711v>
86. Gulina L.B., Schäfer M., Privalov A.F. et al. // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. № 23. P. 234702.
<https://doi.org/10.1063/1.4937415>
87. Denecke M.A., Gunßer W., Privalov A.V. et al. // Solid State Ionics. 1992. V. 52. № 4. P. 327.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90179-S](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90179-S)
88. Wang F., Grey C.P. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 5. P. 1068.
<https://doi.org/10.1021/cm970044f>
89. Sorokin N.I., Smirnov A.N., Fedorov P.P. et al. // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. № 5. P. 606.
<https://doi.org/10.1134/S1023193509050206>
90. Gulina L.B., Schäfer M., Privalov A.F. et al. // J. Fluorine Chem. 2016. V. 188. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.07.006>
91. Gulina L.B., Privalov A.F., Weigler M. et al. // Appl. Magn. Reson. 2020. V. 51. № 12. P. 1691.
<https://doi.org/10.1007/s00723-020-01247-5>
92. Sinitsyn V.V., Lips O., Privalov A.F. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 7. P. 1201.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00050-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00050-7)

CRYSTALLIZATION AT “SOFT” CHEMISTRY CONDITIONS OF NEW INORGANIC FLUORIDE NANOMATERIALS AND THEIR APPLICATION PROSPECTS

L. B. Gulina*, V. P. Tolstoy, I. V. Murin

Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 198904 Russia

*e-mail: l.gulina@spbu.ru

Peculiarities of formation and growth of crystals of metal fluorides MF₂ (where M — Ca, Sr, Pb) and MF₃ (where M — Sc, La, Ln) as a result of interaction between components of an aqueous solution of metal salt and gaseous hydrogen fluoride at planar interface at room temperature are considered. Compounds with different crystal structures: PbF₂ (pr. gr. Pnma, Fm3m), ScF₃ (pr. gr. Pm3m, P6/mmm), LaF₃ (pr. gr. P3c1) were chosen as model objects. The factors that have a significant influence on the morphology, size, and ordering of the formed crystals have been determined. The possibility of synthesis of 1D and 2D crystals is shown for some compounds. Probable fields of application of nanomaterials based on synthesized compounds are analyzed. The conclusion is made about the possibility of the interface technique developing for the design of new solid electrolytes, optically active materials, and functional coatings.

УДК 546.05

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ И ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. М. В. Калинина^{a, *}, И. Г. Полякова^a, С. В. Мякин^{b, c},
Т. В. Хамова^a, Л. Н. Ефимова^a, И. Ю. Кручинина^{a, d}

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^cИнститут аналитического приборостроения РАН, ул. Ивана Черных, 31–33,
Санкт-Петербург, 198095 Россия

^dСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

*e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru

Поступила в редакцию 13.09.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

Методом совместной кристаллизации растворов азотнокислых солей синтезированы ксерогели и высокодисперсные мезопористые порошки в системах $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ и на их основе получены нанокерамические материалы с кристаллической кубической структурой типа флюорита и орторомбической структурой типа перовскита с областью когерентного рассеяния $\sim 55\text{--}88$ нм (1300°C) соответственно. Изучены физико-химические свойства полученной керамики; выявлено, что она обладает открытой пористостью 7–11% для системы $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и 17–42% для системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$. Материалы на основе оксида церия обладают преимущественно ионным (числа переноса ионов $t_i = 0.71\text{--}0.89$ в интервале $300\text{--}700^\circ\text{C}$) типом электропроводности, обусловленным образованием подвижных кислородных вакансий при гетеровалентном замещении Ce^{4+} на Nd^{3+} ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.31 \times 10^{-2}$ См/см). Твердые растворы на основе кобальтита и никелата гадолиния обладают смешанной электронно-ионной проводимостью ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.59 \times 10^{-1}$ См/см) с числами переноса $t_e = 0.92\text{--}0.99$, $t_i = 0.08\text{--}0.01$. Показана перспективность использования полученных керамических материалов в качестве твердооксидных электролитов и электродов среднетемпературных топливных элементов.

Ключевые слова: совместная кристаллизация солей, нанокерамика, диоксид церия, кобальтит гадолиния, проводимость

DOI: 10.31857/S0044457X24030037 EDN: YFJEJP

ВВЕДЕНИЕ

В связи с нестабильностью на рынке углеводородов и обострением экологических проблем в последнее время происходит довольно сильное изменение структуры энергетического сектора. В общем объеме энергетических ресурсов наблюдается увеличение доли источников, альтернативных традиционным (древесине, углю, нефти), что открывает новые возможности развития систем аккумулирования энергии и распределенной генерации. Большое внимание привлекают топливные элементы — электрохимические устройства, непосредственно преобразующие химическую энергию топлива и

окислителя в электроэнергию. Высокая термодинамическая эффективность и непрерывность функционирования в сочетании с хорошими экологическими характеристиками дают топливным элементам преимущества перед такими энергоустановками, как газовые микротурбины, двигатели внутреннего сгорания, ветрогенераторы и солнечные батареи [1–5]. В связи с этим активное развитие получает альтернативная водородная энергетика.

Перспективными являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Среднетемпературные топливные элементы функционируют в интервале $300\text{--}700^\circ\text{C}$, что обуславливает их высокую энерге-

тическую эффективность (КПД 50–70%), уменьшает влияние каталитических ядов на электроды, увеличивает скорость электродных реакций.

ТОТЭ представляют собой полностью керамическую систему, которая не оказывает отрицательного влияния на экологическую безопасность окружающей среды. Одним из преимуществ ТОТЭ является то, что в качестве топлива помимо водорода могут быть использованы любые углеводороды, преобразованные в синтез-газ (H_2 –CO) [6].

Создание высокоэффективных и дешевых ТОТЭ особо актуально для России, поскольку две трети российских территорий (Дальний Восток, Сибирь и Арктика) малопригодны для централизованной энергетики. В связи с этим на рынке существует огромная потребность в ТОТЭ мощностью от 1 Вт до 1 кВт для мобильных и портативных устройств (военные приборы, электромобили, гаджеты и т.д.).

Таким образом, разработка и создание промышленного производства энергосистем на основе твердооксидных топливных элементов становятся первоочередной задачей распределенной энергетики, энергосбережения, когенерации и экономии топливных ресурсов.

Теоретический анализ. Основными составляющими частями ТОТЭ являются катод, электролит и анод. Электролиты различают по их ионно-транспортному механизму: анионные, протонные и ионно-смешанные. Процесс транспортировки иона кислорода (O^{2-}) от катода к аноду, являющийся основным принципом работы топливных элементов, осуществляется только при наличии кислородных вакансий. В связи с этим оптимальным является тот материал электролита, в кристаллической решетке которого присутствуют анионные вакансии. В последние годы в качестве среднетемпературных электролитов особый интерес вызывают наноматериалы на основе диоксида церия, позволяющие снизить рабочую температуру топливной ячейки на 300–400°C [7].

Установлено, что при работе ТОТЭ в среднем интервале температур мощностные характеристики ячейки ограничиваются работой катода [8–11]. В связи с этим среднетемпературные катодные материалы должны быть ультрадисперсными и обладать высокой электронной или смешанной электронно-ионной проводимостью, а также развитой пористой структурой. Кроме того, важным является механическая совместимость катода и материала электролита. Этим требованиям соответствуют сложные оксиды металлов и их наноккомпозиты. В настоящее время для катодов среднетемпературных ТОТЭ в качестве новых материалов предлага-

ются однофазные сложные материалы со структурой типа перовскита $\text{LnMO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$), устойчивые в окислительной атмосфере в широком интервале температур и обладающие достаточно высокой электропроводностью [12, 13].

Объекты и методы. На электрические свойства электролитных и катодных материалов оказывает влияние множество факторов: используемый метод синтеза, дисперсность полученных порошков-прекурсоров, плотность керамического материала, размер зерен [14–16]. Наиболее экономичным решением данной задачи является использование жидкофазных методов синтеза, а именно: методов совместной кристаллизации солей, совместного осаждения гидроксидов, золь-гель, гидротермального и др. [17].

Получение и исследование твердооксидных электролитных и катодных материалов по схеме состав–технология синтеза–структура–свойства позволяют достигнуть их оптимальных необходимых характеристик.

Цель настоящей работы – жидкофазный синтез методом совместной кристаллизации солей и исследование физико-химических свойств нанопорошков и керамики в системах CeO_2 – Nd_2O_3 и Gd_2O_3 – La_2O_3 – SrO – $\text{Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ для электролитных и катодных материалов современных энергоэффективных среднетемпературных топливных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ксерогелей, нанопорошков и керамических материалов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25$), $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$), $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Gd}_{0.125}\text{La}_{0.125}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$

Синтез ксерогелей и нанодисперсных порошков с разным концентрационным соотношением оксидов в системах CeO_2 – Nd_2O_3 и Gd_2O_3 – La_2O_3 – SrO – $\text{Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ осуществляли методом совместной кристаллизации азотнокислых солей [18, 19]. Для синтеза использовали нитраты церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), неодима $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (ч. д. а.), никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.) и кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.), из которых были приготовлены растворы с концентрацией ~0.5 моль/л. Полученные растворы с учетом заданного стехиометрического соотношения оксидов смешивали и выпаривали на водяной бане в течение 3 ч до образования пересыщенного раствора. Пересыщенный раствор охлаждали при температуре

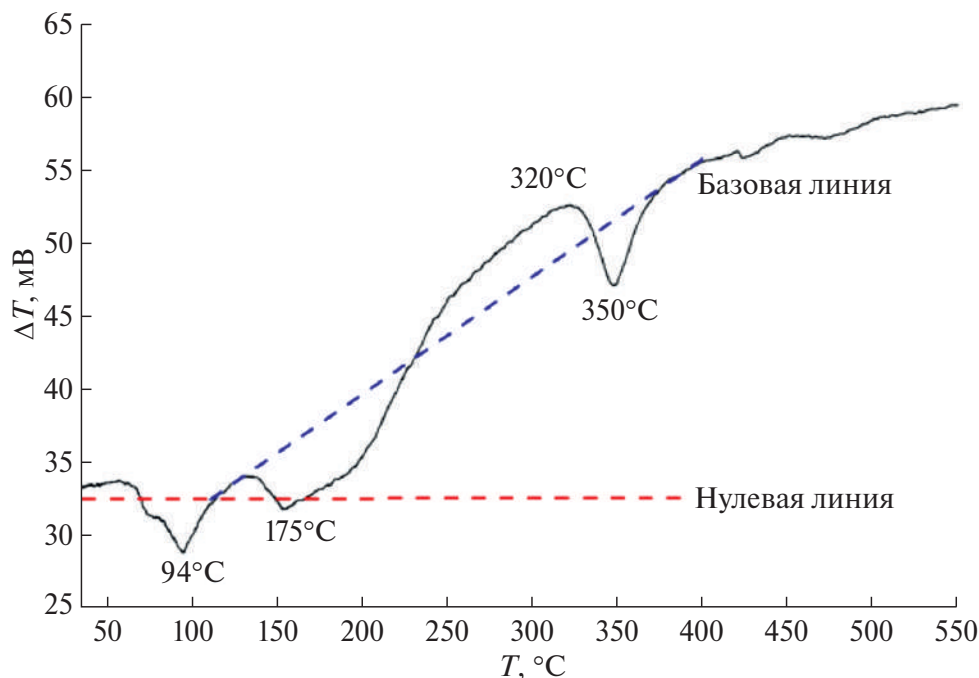


Рис. 1. Результаты дифференциального термического анализа нанопорошка состава $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, полученного методом совместной кристаллизации солей.

3–5 °C, что способствовало адсорбции кристаллизующегося вещества на поверхности кристаллов, образовавшихся на этапе выпаривания смесей растворов солей.

Полученные в результате сушки (110 °C, 0.5 ч) рентгеноаморфные ксерогели подвергали термообработке при 600 °C в течение 1 ч. Консолидацию синтезированных порошков осуществляли методом одноосного холодного прессования при давлении 100–150 МПа и спеканием при 900 °C в течение 3 ч, а затем при 1200–1300 °C в течение 2 ч.

Разное давление прессования было выбрано специально с целью создания условий для получения малопористой (в случае электролитных материалов 150 МПа) и пористой структуры (для катодных материалов 100 МПа) в керамике. При низком давлении прессования происходит обособление больших агломератов и превращение их в крупные зерна с образованием большого порового пространства вокруг них при спекании.

Для получения низкопористой структуры керамики в системе $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и создания поровой структуры в керамике в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-8}$ осуществляли подбор спекающих и порообразующих добавок, используемых как по отдельности, так и в комбинации друг с другом.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8-Advance фирмы Bruker [20], дифференциальный термический анализ — на дериватографе

Q-1000 фирмы MOM. Измерения методом низкотемпературной адсорбции азота выполняли с использованием анализатора Nova 1000e (Quantachrome Instruments, США); определение открытой пористости и кажущейся плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания на установке “Комплекс программно-аппаратурный для исследований электрических свойств нанокерамики в разных газовых средах” [21]; методом Веста—Таллана определяли числа переноса ионов и электронов в образцах [22]; микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH (Tescan, Чехия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для образцов всех исследуемых составов был изучен процесс термолиза. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые дифференциального термического анализа ксерогеля состава $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. Наблюдаемые эндо- и экзоэффекты характерны для процессов дегидратации кристаллогидрата, разложения азотнокислых солей и кристаллизации твердого раствора.

С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота обнаружено, что синтезированные порошки имеют мезопористую структуру с размером пор в интервале 3.6–13.2 нм, общим объемом пор 0.020–0.043 см³/г и площадью удельной поверхности 4.12–14.46 м²/г (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики микроструктуры синтезированных порошков

Состав	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Для электролитных материалов			
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}$	12.47	3.711	0.040
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.10}$	11.32	3.68	0.035
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.15}$	14.66	4.52	0.043
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.20}$	7.41	3.62	0.031
$(\text{CeO}_2)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}$	13.34	3.65	0.030
Для катодных материалов			
$\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	5.63	13.25	0.036
$\text{Gd}_{0.35}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	5.37	11.6	0.026
$\text{Gd}_{0.30}\text{Sr}_{0.20}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	3.54	11.34	0.024
$\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	4.25	12.2	0.020
$\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	5.31	13.2	0.035
$\text{Gd}_{0.125}\text{La}_{0.125}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	4.12	7.83	0.019

Примечание. $S_{\text{уд}}$ — удельная площадь поверхности; $D_{\text{пор}}$ — средний размер пор; $V_{\text{пор}}$ — удельный объем пор.

Определение значений плотности и открытой пористости керамики при введении спекающих и порообразующих добавок в системах $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$

Для функциональности полученных электролитных и катодных материалов они должны обладать оптимальной плотностью и разной пористой структурой: электролиты — с низкой пористостью, катоды — с развитой поровой структурой. В связи с этим использованы спекающие добавки SiO_2 , ZnO и комбинированные добавки поливинилового спирта (ПВС) с гидроксидом алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ [23].

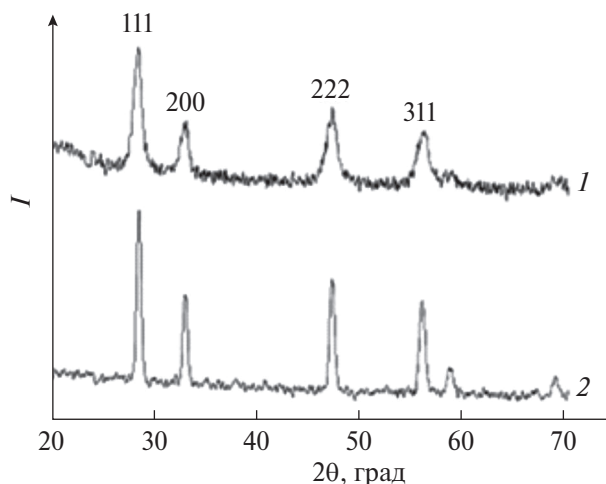


Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошка (1, 600°C) и керамического образца (2, 1300°C) состава $(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.15}$, синтезированного методом совместной кристаллизации солей церия и неодима.

Изучение кристаллической структуры твердых растворов в системах $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в рассматриваемых системах образуются твердые растворы: кубический типа флюорита и с орторомбической структурой типа перовскита с параметрами кристаллической решетки $a = 5.4545 \text{ Å}$ и $15.020(6)$, $b = 3.800(1)$, $c = 5.510(2) \text{ Å}$ соответственно (рис. 2, 3).

В качестве примера на рис. 4 представлены микрофотографии керамики состава $\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ после обжига при 1200°C. Видна поверхность хорошо спеченной керамики с обширным объемом

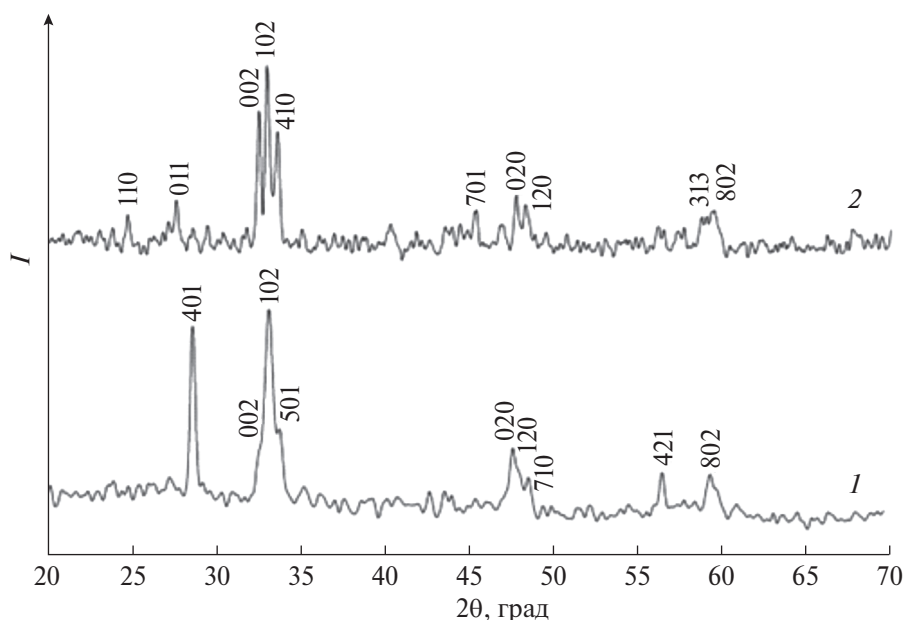


Рис. 3. Рентгенограммы нанопорошка и керамики состава $\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, обработанных при 900 (1) и 1200°C (2).

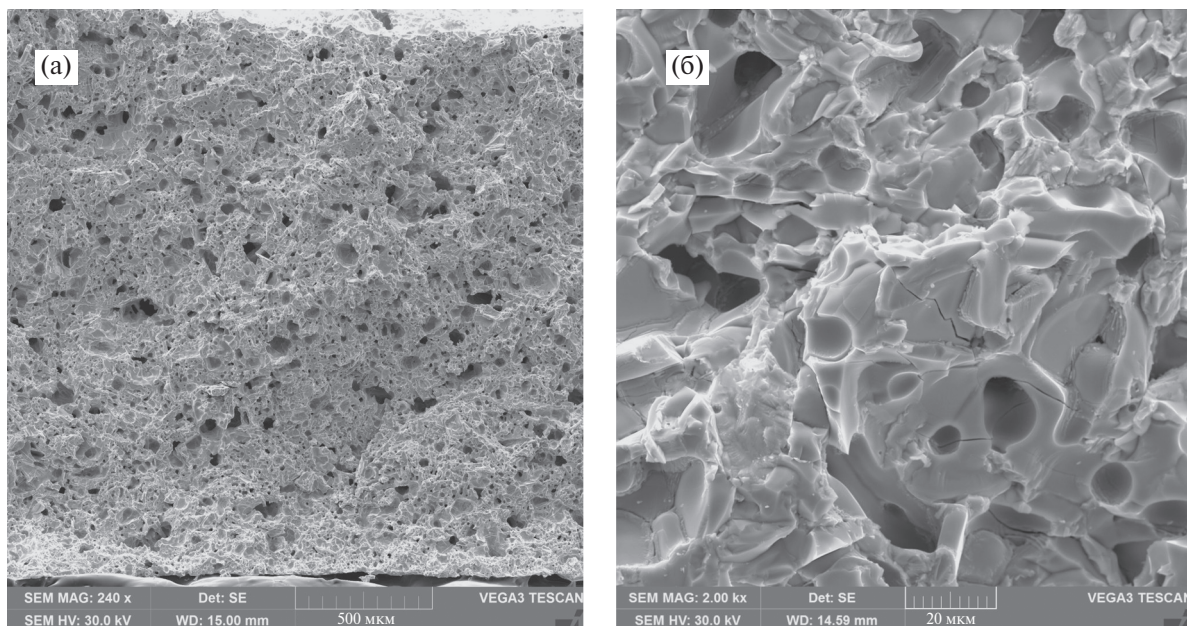


Рис. 4. Микрофотографии керамики состава $Gd_{0.25}Sr_{0.25}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ после обжига при $1200^{\circ}C$ при увеличении $240\times$ (а) и $2000\times$ (б).

Таблица 2. Физико-химические свойства керамических образцов в системах $CeO_2-Nd_2O_3$ и $Gd_2O_3-La_2O_3-SrO-Ni(Co)_2O_{3-\delta}$

Состав	$\rho_{теор}, г/см^3$	$\rho_{эксп}, г/см^3$	ОКР, нм ($1300^{\circ}C$)	$P, \%$	$\sigma \times 10^{-2}, См/см (700^{\circ}C)$	$E_a, эВ$
Электролитные материалы с добавкой 3% ZnO						
$(CeO_2)_{0.95}(Nd_2O_3)_{0.05}$	6.70	6.25	88	10.1	0.15	1.20
$(CeO_2)_{0.90}(Nd_2O_3)_{0.10}$	7.15	6.52	75	7.4	0.26	1.05
$(CeO_2)_{0.85}(Nd_2O_3)_{0.15}$	6.85	6.21	73	8.5	0.35	1.03
$(CeO_2)_{0.80}(Nd_2O_3)_{0.20}$	7.12	6.97	69	11.4	0.19	1.00
$(CeO_2)_{0.75}(Nd_2O_3)_{0.25}$	6.96	6.38	66	10.5	0.14	0.96
Катодные материалы с добавкой 10% ПВС + 5% $Al(OH)_3$						
$Gd_{0.25}Sr_{0.25}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	7.65	6.93	55	17.1	0.41	0.62
$Gd_{0.3}Sr_{0.2}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	7.23	6.40	62	27.5	0.36	0.63
$Gd_{0.35}Sr_{0.15}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	6.41	6.23	65	30.1	0.28	0.61
$Gd_{0.4}Sr_{0.1}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	6.37	5.2	70	38.8	0.22	0.64
$Gd_{0.125}La_{0.125}Sr_{0.25}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	6.43	5.86	74	27.3	0.59	

Примечание. $\rho_{эксп}$ — экспериментальная плотность; $\rho_{теор}$ — теоретическая плотность; σ — удельная электропроводность; E_a — энергия активации; P — открытая пористость.

порового пространства, сквозные поры имеют размеры в диапазоне от 10 до 50 мкм (рис. 4а). При большом увеличении на поверхности зерен видны пограничные сквозные поры и протяженные поры по границам зерен (рис. 4б).

Сравнительное исследование физико-химических свойств керамики синтезированных составов в системах $CeO_2-Nd_2O_3$ и $Gd_2O_3-La_2O_3-SrO-Ni(Co)_2O_{3-\delta}$ приведено в табл. 2.

Электрические свойства образцов полученной керамики

Двухконтактным методом на постоянном токе была измерена температурная зависимость удельной

электропроводности твердых растворов в исследуемых системах (рис. 5, 6); для сравнения в табл. 3 приведены значения удельной электропроводности керамики в данных системах.

Показано, что образцы с содержанием 10–15% оксида неодима обладают более высокой проводимостью, затем проводимость уменьшается (рис. 5). Это связано с тем, что подвижные кислородные вакансии могут образовывать “квазихимические комплексы” $(Nd'_{Ce}-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$, приводящие к уменьшению подвижных вакансий и снижению электропроводности образцов [13].

Как видно из рис. 6, значения удельной электропроводности достигают максимума при $600-800^{\circ}C$

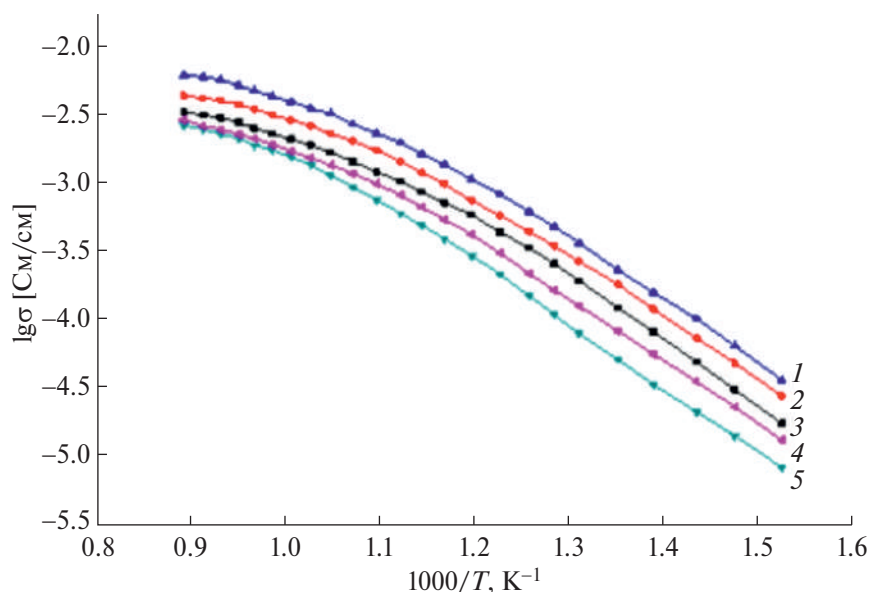


Рис. 5. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов со спекающей добавкой ZnO состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$, где $x = 0.15$ (1); 0.10 (2); 0.20 (3); 0.05 (4); 0.25 (5).

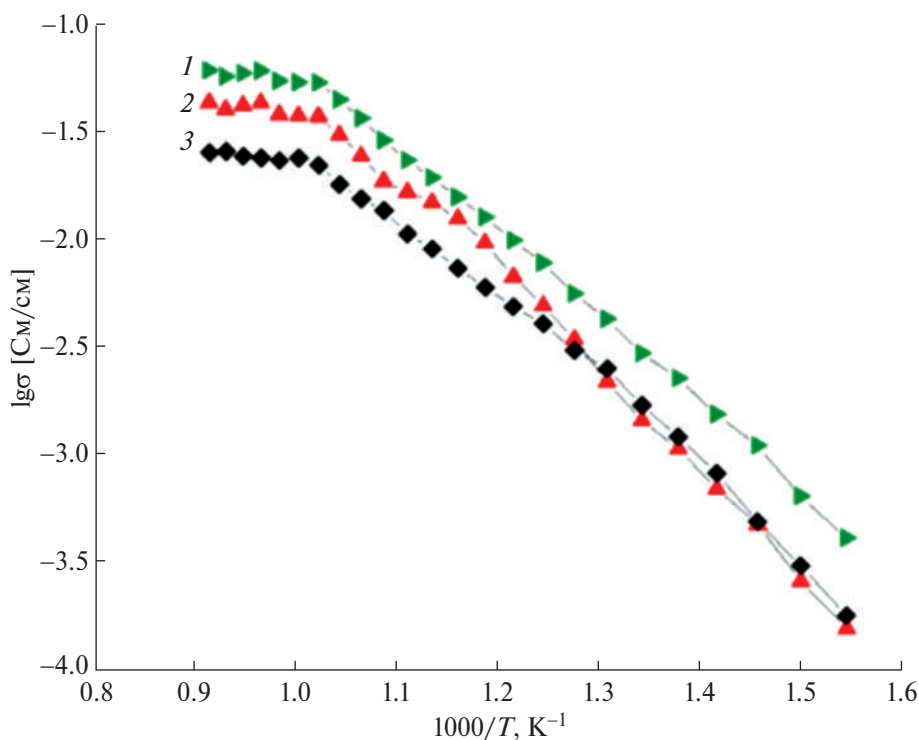


Рис. 6. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава $\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (1), $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ с комплексной добавкой (2), $\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ без добавки (3).

и выходят на плато, что обусловлено изменением механизма проводимости с полупроводникового на металлический. Авторы [8, 24] считают, что возникновение в твердых растворах металлического типа проводимости обусловлено делокализацией d -электронов $\text{Co}(\text{Ni})$ при взаимодействии атомов кобальта (никеля) и кислорода в цепочках $\text{Co}(\text{Ni})\text{—O—Co}(\text{Ni})$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом совместной кристаллизации солей синтезированы ксерогели — высокодисперсные порошки состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$), $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$), $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Gd}_{0.125}\text{La}_{0.125}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ со средним размером кристаллитов $\sim 10\text{—}14$ нм.

Таблица 3. Значения удельной электропроводности (σ) образцов в системах $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ при 700°C

Керамика в системе $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ с добавкой 3% ZnO	$\sigma \times 10^{-2}$, См/см	Керамика в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ с добавкой 10% ПБС + 5% $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\sigma \times 10^{-1}$, См/см
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}$	0.15	$\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.41
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.10}$	0.26	$\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.22
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.15}$	0.31	$\text{Gd}_{0.125}\text{La}_{0.125}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.59
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.20}$	0.19	$\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.32
$(\text{CeO}_2)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}$	0.17		

В результате консолидации нанопорошков получены керамические электролитные и катодные материалы. Они представляют собой однофазные твердые растворы с кубической структурой типа флюорита для системы $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и орторомбической структурой типа перовскита для системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$.

Керамические материалы характеризуются ОКР 55–88 нм (1300°C), открытой пористостью 7–42%, кажущейся плотностью 5.86–6.97 г/см³. В синтезированных твердых растворах электропроводность осуществляется как по вакансионному механизму с преобладанием ионной проводимости с числами ионного переноса $t_i = 0.71\text{—}0.89$ в системе $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$, так и со смешанной электронно-ионной проводимостью с числами переноса $t_e = 0.92\text{—}0.99$, $t_i = 0.08\text{—}0.01$ в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$.

Установлена соизмеримость значений КТР полученного электролитного материала на основе диоксида церия $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ (12.5–12.7) и катодных материалов на основе кобальтита гадолиния (13.0–13.4), что позволяет рассматривать эту пару керамических материалов как составляющую часть ТОТЭ.

По своим физико-химическим (открытая пористость, плотность, коэффициент термического расширения) и электрофизическим свойствам полученные на их основе керамические материалы перспективны в качестве твердооксидных электролитов и катодов среднетемпературных топливных элементов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность руководителю Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) Даниловичу Дмитрию Петровичу за проведение анализа исследуемых материалов методом сканирующей электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема НИР № 1023032900322–9–1.4.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maric R., Mirshekari G. Solid oxide fuel cells from fundamental principles to complete system. CRC Press, 2021. 256 p.
2. Пономарева А.А., Иванова А.Г., Шилова О.А. и др. // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 1. С. 7.
3. Ponomareva A., Babushok V., Simonenko E. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 87. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4712-0>
4. Galushko A.S., Panova G.G., Ivanova A.G. et al. // J. Ceram. Sci. Technol. 2017. V. 8. № 4. P. 433. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00041>
5. Pachauri Y.K., Chauhan R.P. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 43. P. 1301. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.098>
6. Касьянова А.В., Тарутин Л.П., Руденко А.О. и др. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 6. С. 667.
7. Пикалова Е.Ю., Калинина Е.Г. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 703.
8. Пальгугев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И., Неуймин А.Д. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990. 196 с.
9. Sadykov V., Usoltsev V., Yermeev N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 12. P. 2241. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.007>
10. Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П. и др. // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 610.
11. Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 644.
12. Sadykov V.A., Pavlova S.N., Kharlamova T.S. et al. // Perovskites: structure, properties and uses. Nova Science Publishers, 2010. P. 67.
13. Сальников В.В., Пикалова Е.Ю. // Физика тверд. тела. 2015. Т. 57. № 10. С. 1895.
14. Moghadasi M., Li M., Ma C. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. P. 16966. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.280>
15. Fathy A., Wagih A., Abu-Oqail A. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 2. P. 2319.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.147>
 16. Li Z., He Q., Xia L. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 6. P. 4047.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.022>
 17. Prasad D.H., Son J.W., Kim B.K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 3107.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.021>
 18. Fedorenko N.Yu., Mjakin S.V., Khamova T.V. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 6245.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.165>
 19. Коваленко А.С., Шилова О.А., Морозова Л.В. и др. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 1. С. 135.
 20. Duran P., Villegas M., Capel F. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 1996. V. 16. P. 945.
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(96\)00015-5](https://doi.org/10.1016/0955-2219(96)00015-5)
 21. Шилова О.А., Антипов В.Н., Тихонов П.А. и др. // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 803.
 22. Пивоварова А.П., Страхов В.И., Попов В.П. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 19. С. 43.
 23. Гращенков Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 32.
 24. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуйев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF SOLID OXIDE ELECTROLYTE AND ELECTRODE MATERIALS FOR MEDIUM TEMPERATURE FUEL CELLS

M. V. Kalinina^{a, *}, I. G. Polyakova^{a, c}, S. V. Mjakin^{b, c},
 T. V. Khamova^a, L. N. Efimova^a, and I. Yu. Kruchinina^{a, d}

^a*Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, emb. Makarova, 2, St. Petersburg, 199034 Russia*

^b*Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, 190013 Russia*

^c*Institute for Analytical Instrumentation of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 198095 Russia*

^d*Saint-Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197376 Russia*

Finely dispersed CeO₂–Nd₂O₃ and Gd₂O₃–La₂O₃–SrO–Ni(Co)₂O_{3–8} mesoporous powders are synthesized by co-crystallization of the corresponding nitrates solutions with ultrasonic treatment and used to prepare nanoceramic materials with a fluorite-like, orthorhombic perovskite and tetragonal perovskite crystal structures respectively with CSR ~ 55–90 нм (1300°C). The study of physicochemical properties of the obtained ceramic materials revealed an open porosity 7–11% for CeO₂–Nd₂O₃ and 17–42% for Gd₂O₃–La₂O₃–SrO–Ni(Co)₂O_{3–8}. Cerium oxide based materials possess a predominantly ionic electrical conductivity with $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.31 \cdot 10^{-2}$ S/cm (ion transfer number $t_i = 0.71$ –0.89 in the temperature range 300–700°C) due to the formation of mobile oxygen vacancies at heterovalent substitution of Nd³⁺ for Ce⁴⁺. Solid solutions based on lanthanum nickelate and cobaltite feature a mixed electronic-ionic conductivity with $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.59 \cdot 10^{-1}$ S/cm with the electron and ion transfer numbers $t_e = 0.92$ –0.99 and $t_i = 0.08$ –0.01. The obtained ceramic materials are shown to be promising as solid oxide electrolytes and electrodes for medium temperature fuel cells.

Keywords: co-crystallization of salts, nanoceramics, cerium dioxide, gadolinium cobaltite, conductivity

УДК 001.38+001.89+544.723.54+539.21

ВЕДУЩАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА В.Б. АЛЕСКОВСКОГО “ХИМИЯ ВЫСОКООРГАНИЗОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ”: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ К ШИРОКОЙ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

© 2024 г. А. А. Малыгин^а, *, А. А. Малков^а, Е. А. Соснов^а

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия
*e-mail: malygin@lti-gti.ru

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 27.11.2023 г.

Представлено современное состояние исследований, которые проводятся в рамках ведущей научной школы В.Б. Алесковского “Химия высокоорганизованных веществ”, включающее как новые фундаментальные и прикладные результаты по синтезу методом молекулярного наслаивания инновационных твердофазных материалов и наиболее перспективным направлениям реализации их в промышленности, так и достижения по разработке аппаратурно-технологического оформления процесса молекулярного наслаивания.

Ключевые слова: химия высокоорганизованных веществ, молекулярное наслаивание, фундаментальные и прикладные исследования, неорганические наноразмерные покрытия, структурно-размерные эффекты, неорганические материалы, установки молекулярного наслаивания

DOI: 10.31857/S0044457X24030046 EDN: YEWTHB

Парадокс заключается в том, что уже в СССР были созданы известнейшие научные школы, которые могли бы предопределить развитие нанонауки и нанотехнологии в России на годы вперед, к таким школам относятся, например, школы академиков В.А. Каргина, П.А. Ребиндера, Б.В. Дерягина, И.В. Тананаева, чл.-кор. В.Б. Алесковского, И.Д. Морохова, в настоящее время лауреата Нобелевской премии академика Ж.И. Алферова и других.

Ю.Д. Третьяков

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что научная школа характеризуется системой научных взглядов, которых придерживается научное сообщество, а ее лидер и организатор является генератором новых идей в соответствующей области науки [1]. При этом важной характеристикой уровня научной школы является не только наличие учеников у ее создателя, но и преемственность в широком смысле этого понятия, а именно: сформированные в рамках такой школы научные взгляды воспринимаются и получают развитие не только в различных отечественных коллективах, но и в других странах. Безусловно, важнейшими задачами развития научной школы являются новые результаты фундаментальных исследований, создание на их базе перспективных технологий и внедрение последних в реальный сектор экономики.

Всем сформулированным выше критериям в полной мере соответствует ведущая научная школа В.Б. Алесковского “Химия высокоорганизованных

веществ”, формирование которой происходило под влиянием его идей и взглядов в области химии и технологии твердых веществ.

Истоки ведущей научной школы “Химия высокоорганизованных веществ” (далее **ВНШ**) заложены в докторской диссертации В.Б. Алесковского, защищенной в 1952 г. [2]. В диссертации сформулирована “остовная гипотеза”, предложена и развита на ее основе химическая модель твердого тела и пути его физико-химических превращений, экспериментальное обоснование которых нашло отражение в последующих исследованиях учеников Валентина Борисовича на созданных по его предложению кафедрах Химии твердых веществ (1967 г.) в ЛТИ им. Ленсовета (в настоящее время кафедра Химической нанотехнологии и материалов электронной техники (ХНиМЭТ) СПбГТИ(ТУ)), Химии и технологии электровакуумных материалов (ХиТЭВМ на базе АО “Светлана-Рентген”) и Химии твердого тела (1978 г.) в ЛГУ им. А.А. Жданова (сейчас

СПбГУ). Наиболее важные фундаментальные и прикладные результаты исследований в рамках ВНШ под руководством ее создателя получили работы, пионером в которых был ученик В.Б. Алесковского С.И. Кольцов. Им совместно с учителем разработаны и экспериментально обоснованы принципы синтеза твердых веществ методом молекулярного наплавления (далее **МН**, 1965 г.) [3], фундаментальные основы которого получили окончательное отражение в докторской диссертации С.И. Кольцова (1971 г.) [4].

Основная идея метода МН с позиций “остовой гипотезы” заключается в последовательном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава и строения на поверхности твердофазной матрицы за счет химических реакций между функциональными группами твердого тела и подводимыми к ним реагентами в условиях максимального удаления от равновесия. При этом процесс носит самоорганизующийся характер, так как после вступления в реакцию всех доступных функциональных групп на поверхности подложки формируется не более одного мономолекулярного слоя нового вещества.

К началу 70-х гг. XX в. сформировалась ведущая научная школа “Химия высокоорганизованных веществ”, создателем и руководителем которой был член-корреспондент АН СССР Валентин Борисович Алесковский, а наиболее динамичное развитие в рамках ВНШ получили направления, связанные с химической сборкой неорганических, в том числе наноразмерных, материалов различного функционального назначения методом МН.

Первые публикации, посвященные методу МН, в исследованиях зарубежных ученых появились лишь в конце 70-х гг. прошлого века в таких странах, как Финляндия, Болгария, ГДР и др. [5–10]. В зарубежных публикациях в настоящее время метод МН чаще всего имеет название “атомно-слоевое осаждение” (**АСО**, Atomic Layer Deposition – **ALD**). Начиная с середины 80-х гг. XX века количество публикаций в указанном направлении в мире росло в геометрической прогрессии, а за период с 2010 по 2020 гг. выросло в три раза (рис. 1). Безусловно, существенное влияние на увеличение числа работ по МН оказало развитие в мире нанотехнологических исследований [12], а метод МН – это классический пример химической нанотехнологии. Сегодня исследования в области МН/АСО проводятся

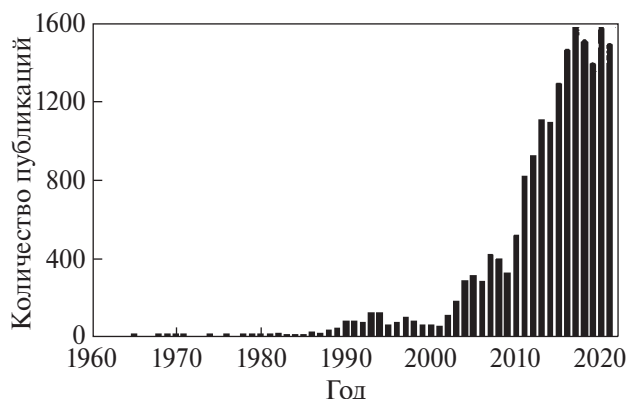


Рис. 1. Динамика научных публикаций в мировом научном сообществе по методу МН/АСО [11].¹

во всех развитых странах и на всех континентах (рис. 2).

К настоящему времени в России сформировалось несколько научных центров и групп, осуществляющих работы по технологии МН/АСО. Основными являются подразделения в СПбГТИ(ТУ), СПбГУ, СПбПУ Петра Великого, СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, МГУ, МФТИ, РГПУ им. А.И. Герцена, МИЭТ, Дагестанском ГУ (ДГУ), в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН). Отдельно следует выделить АО “СКТБ Кольцова”, ООО “Химическая сборка наноматериалов” и ООО “Конмет”, которые ведут реальные работы по коммерциализации продуктов и технологии МН.

В работах коллектива ВНШ за более чем полувековой период накоплен значительный объем научных и прикладных данных: разработаны научные основы технологии на принципах МН, представленные в докторской диссертации А.А. Малыгина [14]; выявлены и сформулированы структурно-размерные эффекты в продуктах, полученных указанным методом [15, 16]; предложены квантово-химические подходы для моделирования и прогнозирования режимов процесса МН, состава и свойств синтезированных целевых объектов. В качестве объектов исследования использован широкий спектр твердофазных матриц различной химической природы (оксиды, нитриды, халькогениды, металлы, органические полимеры, разнообразные виды углерода, композиционные материалы и др.) в виде частиц, волокон, пластин, пленок, изделий сложной геометрической формы с нанесенными методом МН функциональными неорганическими нанопокрывтиями из различных соединений элементов II–VII групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева (оксидными, нитридными, углеродными, металлическими, халькогенидными, органическими, гибридными органо-неорганическими). Применительно к анализу наноразмерных

¹ Перепечатано с разрешения John Wiley and Sons от 22.08.2023. Copyright 2022 John Wiley and Sons.

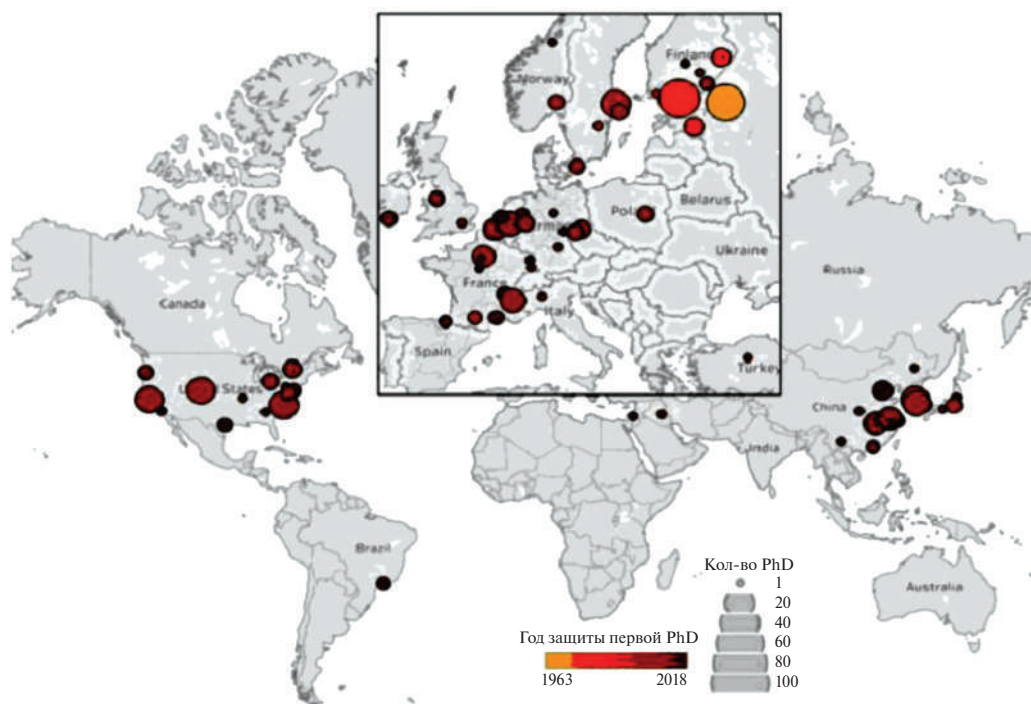


Рис. 2. Страны, где ведутся исследования и разработки по методу МН/АСО [13].

пленок и наноструктур разработаны методические приемы исследований с использованием таких физико-химических методов, как ИК-Фурье- и КР-спектроскопия, эллипсометрия, электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), электронная и атомно-силовая микроскопия, в том числе совмещенная с КР-спектроскопией, химико-аналитические, сорбционные и др. Разработаны и созданы лабораторные установки для реализации синтеза методом МН при атмосферном и пониженном давлении [17–19]. Показана масштабируемость нанотехнологии МН, что важно при создании установок повышенной производительности.

Во второй половине XX в. и начале XXI в. разработана технологическая документация, проведены промышленные испытания и внедрены в реальный сектор экономики инновационные неорганические материалы: модифицированные сорбенты ИВС-1 (ТУ 6-10-1971-84) и ФС-1-3 (ТУ 6-10-1970-84) в авиаприборостроении (потребители АО “Раменский приборостроительный завод” и ремонтные заводы отрасли), шихта нанолегированная (ТУ 5759-428-02068474-2007) для изготовления керамических изоляторов в производстве рентгеновских трубок (потребитель АО “Светлана-Рентген”), производимые на базе ООО “Химическая сборка наноматериалов” и в СПбГТИ(ТУ), титановые импланты с биосовместимыми неорганическими покрытиями для медицины (поставщик ООО “Конмет”).

Таким образом, к началу нынешнего столетия в области работ по МН/АСО создан не только значительный фундаментальный и прикладной задел, но и осуществлено внедрение в реальный сектор экономики неорганических материалов для различных отраслей (авиаприборостроение, вакуумная электроника, электролюминесцентные панели для электроники и смежных отраслей, медицина). Созданный научный и практический задел служит надежной основой как для проведения дальнейших фундаментальных и прикладных исследований, так и для постановки научно-исследовательских, опытно-конструкторских/технологических работ (НИОКР/ОТР), по результатам выполнения которых возможно решение задач широкого внедрения химической нанотехнологии молекулярного наслаивания в различные секторы экономики.

Следует отметить, что особый интерес как в мировом сообществе, так и в России технология МН/АСО представляет для развития нанoeлектроники и смежных отраслей в связи с переходом на топологические размеры ~90 нм (вплоть до постановки разработок по техпроцессам 3–7 нм).

Цель настоящего обзора — представить современное состояние исследований в рамках ведущей научной школы В.Б. Алесковского “Химия высокоорганизованных веществ” за последнее десятилетие, включающих как новые фундаментальные и прикладные результаты по синтезу методом молекуляр-

ного наслаивания инновационных неорганических твердофазных материалов, в том числе наноматериалов, по наиболее перспективным направлениям реализации их в промышленности, так и достижения в области НИОКР по разработке аппаратурно-технологического оформления процесса МН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов для синтеза наноразмерных покрытий по технологии МН/АСО изучены твердофазные матрицы различной химической природы (оксидные, нитридные, металлические, углеродные, кремниевые, органические, композиционные), фазового состава (аморфные, кристаллические, полукристаллические) и геометрической формы (частицы, в том числе наноразмерные и пористые, волокна, трехмерные подложки, изделия заданной формы).

Основными методами исследования синтезированных материалов и продуктов их дальнейших превращений являлись ИК- и КР-спектроскопия, РФА, РФЭС, электронная (СЭМ, ПЭМ) и атомно-силовая микроскопия, ЭСДО, адсорбционные и химико-аналитические методы, а также специальные методики для оценки функциональных характеристик образцов (сорбционных, каталитических, сенсорных, защитных, электрофизических и др.).

Оценивая ситуацию в России с точки зрения перспектив широкого внедрения технологии МН/АСО в различные отрасли промышленности, в том числе с учетом важности решения вопросов импортозамещения, рассмотрены результаты работ, выполненных ВНШ за последние 5–10 лет, а именно:

- результаты фундаментальных исследований;
- прикладные разработки, основанные на технологии МН;
- основные результаты по аппаратурно-технологическому оформлению процесса.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНШ

В ходе работ систематизированы (табл. 1) и экспериментально подтверждены с использованием как физико-химических, так и функциональных исследований структурно-размерные эффекты, проявляющиеся в ходе синтеза по технологии МН [16], сформулированные еще в работах С.И. Кольцова [4].

Силами исследователей ВНШ активно развивается квантово-химическое моделирование процессов МН/АСО, причем не только однокомпонентных [20, 21], но и многокомпонентных (Ti–V, Ti–P) покрытий различного типа [22], что позволило оптимизировать условия проведения процесса синтеза, позволяющие получить покрытие заданного химического состава и строения. В работе [23] предложена аналитическая модель, позволяющая теоретически оценить степень покрытия стенок отверстия в зависимости от параметров процесса АСО и аспектного отношения исследуемой структуры.

Показано, что повышение термоокислительной стойкости при 1500°C зернистых образцов SiC, модифицированных методом МН хромоксидными наноструктурами, обусловлено двухстадийным механизмом процесса: на первой стадии (при низкой температуре) протекает окисление кремния в оксидном слое до SiO₂, а на второй стадии (при высокой температуре) формируется защитная стеклообразная пленка с участием оксида хрома [24].

Впервые исследован процесс МН титаноксидного слоя на поверхности нанотубулярного гидросиликата магния Mg₃Si₂O₅(OH)₄ [25].

Осуществлен синтез по технологии МН и проведено исследование взаимосвязи состава, строения и свойств неорганических оксидных, халькогенидных и нитридных нанопокровов заданной толщины на матрицах различной природы и генезиса:

Таблица 1. Структурно-размерные эффекты и их взаимосвязь с синтетическими возможностями метода МН

Синтетические возможности метода МН	Структурно-размерные эффекты в продуктах МН
Синтез монослоев в режиме самоорганизации (от 1 до 4 циклов МН)	Эффект монослоя — резкое изменение свойств материала после 1–4 циклов МН
Синтез слоя заданной толщины с мономолекулярной точностью (начиная с 4–6 циклов МН)	Эффект перекрывания подложки — физическое перекрывание поверхности после 4–6 циклов МН
Синтез многокомпонентных моно- и нанослоев	Эффект многокомпонентной системы — закономерное или неаддитивное (эффект синергизма) изменение свойств материала при заданном соотношении и взаимном расположении моно- и нанослоев
Регулирование скорости образования, фазового состава и строения формируемых в процессе МН химически связанных с поверхностью структур	Эффект взаимного согласования структуры поверхности подложки и наращиваемого слоя — влияние на условия фазообразования и твердофазные реакции в системе ядро–оболочка

- титаноксидных на поверхности высокопористых силикатных [26, 27] и алюмооксидных [26–28] образцов, а также высокодисперсного ZrO_2 [29];
- фосфороксидных на поверхности дисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [30];
- оксидных диэлектрических слоев на поверхности металлов [31, 32] и полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [33];
- металлооксидных нанопокровов на поверхности кварцевых оптических волокон [34];
- сверхтонких покровов на основе халькогенидов цинка и кадмия на полупроводниковых подложках [35, 36];
- нитридных покровов на основе Si_3N_4 [37, 38], TiN [39] и AlN [40, 41] на матрицах различной геометрии;
- нанослоев TiC на поверхности пористой матрицы из металлического никеля [42];
- моно- и поликомпонентных элементоксидных наноструктур, привитых к поверхности пленок полиэтилена [43] и политетрафторэтилена [44].

Группа ВНШ, работающая в ДГУ, разрабатывает технологии получения наноразмерных оксидных покровов сложного химического состава (поликомпонентных Ti-V [45], Al-V [46], Ti-Mo [47] и Al-Mo [48]) и гибридных органо-неорганических покровов [49–52]. Следует отметить, что разработанные коллективом методики нанесения покровов сложного состава носят не только фундаментальный, но и прикладной характер [53–55].

Выполнена оценка реакционной способности поверхности твердых тел, используемых в качестве матриц в нанотехнологии МН [56]. Участниками ВНШ из МГУ обобщены работы по химическому модифицированию органическими структурами поверхности наноразмерных матриц различной химической природы: оксидных [57–60], полупроводниковых [61], металлических наночастиц [59, 62], графена [63, 64], детонационных наноалмазов [65–68], где отражено и применение метода МН. Сотрудниками СПбГТИ(ТУ) проведен анализ направлений использования и тенденций развития и практического применения технологий МН в промышленности [69].

Новый импульс в развитии в последние годы получила одна из модификаций метода МН, предназначенная для жидкофазного создания покровов на материалах с высокой ионностью связей (метод ионного наслаивания, *Successive ionic layers deposition, SILD*), развиваемая в СПбГУ. Группой отработана методика получения структурно упоря-

доченных 2D-покровов на основе оксидов различного химического состава [70–73].

Коллектив научной школы активно развивает и методологию исследования тонких поверхностных слоев, наноструктур и нанопокровов, синтезируемых в процессе МН. Если в XX в. для анализа протекания процесса и состава покровов активно разрабатывались возможности эллипсометрии [74] и ИК-спектроскопии тонких пленок [75, 76], то в настоящее время их дополняют атомно-силовая микроскопия [77–79] и ЭСДО [28, 80].

Коллективом ВНШ подготовлен ряд монографий [22, 26, 27, 59, 79–83] и учебных материалов для высшей школы по различным аспектам исследования и применения метода МН/АСО в нанотехнологиях.

Следует отметить, что ВНШ активно расширяет круг организаций, развивающих или использующих МН/АСО в исследованиях или производстве. Коллектив ВНШ с 1996 г. по настоящее время организует и проводит ряд международных научных конференций: “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии” (1996–2004 гг.), “Химия поверхности и нанотехнология” (1999–2012 гг.), “Атомно-слоевое осаждение: Россия” (2015, 2017, 2021, 2023 гг.)

ПРИКЛАДНЫЕ РАЗРАБОТКИ ВНШ

Как отмечено выше, к началу XXI в. накоплен значительный научно-практический потенциал в области работ по МН, что позволило определить виды и области применения инновационных неорганических материалов, часть из которых уже была внедрена в производство.

Модифицированные сорбенты ИВС-1 и ФС-1-3, разработанные для стабилизации газовой среды внутри герметичных авиаприборов с целью повышения их эксплуатационной надежности, до настоящего времени поставляются на промышленные предприятия. Нанолегированная шихта с пониженной на 100°C температурой спекания с начала XXI в. регулярно поставляется для изготовления керамических изоляторов в производстве рентгеновских трубок.

Анализ ситуации в мире в области прикладных работ по МН/АСО, по данным Агентства маркетинговых исследований DISCOVERY Research Group (ООО “Дискавери РГ”, Москва, drgroup.ru) [84], позволяет сделать вывод, что определяющими являются полупроводники, электроника, промышленность медицинского назначения, солнечная

энергетика, оптика, сорбционно-каталитические неорганические материалы и изделия и др.

Согласно данным зарубежных исследований, размер мирового рынка оборудования МН/АСО в 2016 г. оценивался в 1.09 млрд \$ США [85], в 2022 — уже в 2.38 млрд \$ США [86], а к 2030–2031 гг., по прогнозам различных исследований, должен достичь от 5.8 [86] до 6.8 млрд \$ США [87]. Общий же объем рынка материалов и изделий, получаемых по технологии МН/АСО, к 2029 г. может достичь 22.16 млрд \$ США [88], а по более оптимистичным прогнозам — 89.9 млрд \$ США в 2032 г. [89].

Следует отметить, что Азиатско-Тихоокеанский регион доминирует на мировом рынке оборудования МН/АСО в первую очередь благодаря развитию электронной и полупроводниковой промышленности, в основном в Китае [84]. Укоренившаяся база производства электроники в Китае, Южной Корее и на Тайване привела к увеличению спроса на технологии МН/АСО. Рост индустриализации и увеличение числа отраслей в развивающихся странах, таких как Китай и Индия, открывают многочисленные ранее неиспользованные возможности. Кроме того, Китай, Индонезия, Япония, Южная Корея и Тайвань привели к росту рынка технологии МН (ALD) благодаря увеличению производства и установки солнечных батарей.

Рынок продукции МН/АСО сегментирован на:

- полупроводниковую электронику (формирование наноразмерных оксидных затворов, создание барьерных и изолирующих слоев, затворных электродов, пассивация поверхности элементов электроники); планируется, что указанный сегмент применения технологии МН будет развиваться наиболее динамично (до 2032 г. на уровне 21.0% [89]);
- элементы солнечной энергетики (создание солнечных панелей);
- электронные устройства (высокочувствительные датчики, магнитные головки, запоминающие устройства, плоскостельные дисплеи);
- материалы медицинского назначения (биосовместимые импланты);
- оптические устройства (нанесение антибликовых просветляющих покрытий для улучшения качества изображения);
- топливные элементы (химические барьеры для защиты активных материалов химических источников тока и ионных аккумуляторов от деградации);
- термоэлектрические материалы.

Достаточно полный перечень направлений применения метода МН для создания наноматериалов с заданным составом, строением и функциональными свойствами представлен в работах [69, 90–97]. Естественно, что столь широкий фронт реализации технологии МН/АСО не может эффективно и динамично развиваться в рамках только одной или нескольких научно-технологических групп ВНШ в России. В данном обзоре рассмотрены только направления, развиваемые в России в рамках ВНШ “Химия высокоорганизованных веществ”, представленные преимущественно в публикациях последних 5–10 лет.

Практические разработки коллектива ВНШ в области микро- и нанoeлектроники сосредоточены в основном на создании тонких *high-k* диэлектрических слоев (в том числе легированных и нестехиометрических) и изделий (мемристоров и суперконденсаторов) на их основе.

Закономерное уменьшение толщины подзатворных диэлектриков КМОП-транзисторов привело к необходимости использования материалов с более высокой диэлектрической проницаемостью [98–100]. Группой ВНШ в МФТИ, созданной учеником В.Б. Алесковского профессором А.П. Алехиным, отработана технология получения диэлектрических слоев на основе не только различных самостоятельных оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 и Ta_2O_5), но и двух- ($\text{HfO}_2\text{—ZrO}_2$ [101], $\text{HfO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ [102], $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ [103]) и трехкомпонентных ($\text{HfO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ [104]) соединений регулируемого состава.

Разрабатываются процессы получения методом МН/АСО тонких металлических [105] и слоистых халькогенидных пленок (MoS_2 [106] и WS_2 [107]), а также оксидных пленок с управляемой нестехиометрией [108–110]. Проведенные исследования позволили создать ячейки энергонезависимой памяти (мемристоров) с нанослоями различного состава [111–113], часть из которых защищена патентами [114, 115]. Проведены первые исследования по сборке наноламинантных структур [116, 117].

На базе тонких покрытий с высокой диэлектрической проницаемостью в СПбГТИ(ТУ) и МФТИ разработан ряд конструкций энергоемких малоразмерных конденсаторов (так называемых “суперконденсаторов”) [118–121].

В 2019 г. АО “СКТБ Кольцова” при участии СПбГТИ(ТУ) приступило к разработке технологии изготовления с использованием метода МН оптически прозрачных электролюминесцентных информационных панелей.

Дополнительные возможности дает использование технологии МН/АСО при синтезе на поверхности высокопористых керамических матриц. Формирование во внутривыводном пространстве материала наноразмерных покрытий позволяет не только с высокой точностью регулировать эффективный диаметр пор и тем самым осуществлять сепарацию компонентов газовой или жидкостной смеси продуктов, но и (поскольку металлооксидные наноразмерные структуры могут проявлять каталитическую активность в реакциях дегидрирования отделяемого продукта) создавать энергоэффективные каталитические мембранные реакторы [122–124] (работы проводятся совместно с Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)). При этом активностью и селективностью такого реактора можно тонко управлять, организуя обработку матрицы разными реагентами в требуемой последовательности [122].

Учитывая высокую активность наноструктур, привитых на поверхности инертной матрицы (в табл. 1 эффект монослоя), технология МН перспективна для создания адсорбционно-чувствительного слоя сенсорных систем. Это направление использования технологии развивают группы ВНШ в СПбГТИ(ТУ) (совместно с Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)) и СПбГУ. При этом в зависимости от химического состава и строения формируемых наноструктур и физико-химических характеристик матрицы полученные системы обладают высокой селективностью к определенным анализам и могут быть активны как в газовой [125–127], так и в жидкостной сенсорике [128, 129].

В СПбГТИ(ТУ) разработаны подходы к повышению чувствительности и стабильности в экстремальных условиях волоконно-оптических датчиков на основе интерферометров Фабри–Перо. Чувствительный слой заданной толщины, нанесенный методом МН на торец оптического волокна, при давлении или температуре приводит к увеличению отражаемой мощности, что позволяет повысить чувствительность и стабильность работы датчика [130, 131].

Коллективом ВНШ разрабатываются методики получения по технологии МН/АСО на различных по природе и геометрическим характеристикам матрицах наноразмерных пленочных покрытий на основе Al_2O_3 [132–134], TiO_2 [135], Y_2O_3 [136] и Ta_2O_5 [132]. Такие покрытия, в зависимости от функционального назначения и условий эксплуатации, мо-

гут выступать как защитные (например, для предотвращения контакта серебряных изделий с загрязненной воздушной средой), просветляющие [134], изолирующие (диэлектрические) [132, 136] или, наоборот, проводящие [135].

В ортопедии для замены костных тканей часто используют металлические (обычно титановые) импланты. Технология МН позволяет за счет нанесения тонких покрытий на основе не отторгаемых организмом материалов повысить биосовместимость таких имплантов. Некоторые коллективы ВНШ в последние годы работали в этом направлении.

Проводившиеся в 2010–2015 гг. в МФТИ исследования по созданию биоактивных наноразмерных покрытий на основе оксидов (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5) на титановых имплантах, вводимых в костную ткань, получили закономерное завершение получением патентов на изобретения (например, [137, 138]). Как отмечалось выше, такие импланты производят в ООО “Конмет”. Аналогичные исследования по созданию биосовместимых покрытий различного химического состава осуществляли и в СПбГУ [82, 139–141], что также завершилось регистрацией патента на технологию получения на титановых имплантах кальций-фосфатных наноструктур [142].

В ДГУ на основе МН разработаны приемы придания нанесенному биосовместимому покрытию дополнительных антибактериальных свойств (например, легирование покрытия на основе TiO_2 углеродом или азотом ($\text{TiO}_2 : \text{C}$ и $\text{TiO}_2 : \text{N}$) или формирование композиционного титан-ванадийоксидного покрытия [143]). Испытания полученных образцов показали высокую антибактериальную активность покрытий по отношению к бактериальным культурам *S. aureus* и *E. coli* [143] и обеспечили получение двух патентов [144, 145].

В СПбГТИ(ТУ) технология МН используется также для создания керамических материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, а именно:

- для получения керамики с низкой температурой спекания (нанесение на поверхность предкерамических материалов элементнооксидного монослоя на основе V_2O_5 , TiO_2 или Cr_2O_3 позволяет снизить температуру спекания материала на $\sim 100^\circ\text{C}$ [146]);
- для повышения термоокислительной стойкости керамики на основе SiC [24].

Группой ВНШ в ДГУ предложен способ получения наноразмерных гомогенных аморфных диэлект-

рических покрытий на основе оксидной ($\text{TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$) [147] или оксокарбидной (AlSiON) [52, 148] керамики, основанный на отжиге синтезированных (на воздухе для получения оксидного покрытия или в инертной среде для оксокарбидных соединений) гибридных органо-неорганических покрытий.

С использованием дисперсных материалов, химически модифицированных по технологии МН/АСО, созданы органо-неорганические композиты различного функционального назначения с улучшенными характеристиками [149].

Одно из направлений использования технологии МН, развиваемое в рамках ВНШ, — химическая прививка к активным центрам полимерной матрицы активных неорганических структур, способных накапливать и длительно удерживать электрический заряд [44, 150, 151]. В случае формирования сложных (двухкомпонентных и более) группировок возможен синергический эффект (табл. 1), существенно (вплоть до температур перехода матрицы в вязкотекучее состояние или ее термодеструкции) повышающий термическую стойкость полимерного электрета [150, 151]. Ряд материалов, обладающих высоким электретным эффектом, защищен патентами [152–155].

Необходимо отметить, что коллектив ВНШ рассматривает возможность расширения области применения уже выпускаемых материалов, получаемых по технологии МН/АСО. Так, на основе ванадий-содержащего индикаторного силикагеля ИВС-1 предложен способ контроля сроков годности различных видов продукции [156].

Согласно проведенному в [89] анализу, расширению рынка оборудования и продуктов МН будут способствовать:

- рост направлений применения технологии МН в полупроводниковой микроэлектронике;
- широкое внедрение автоматизации производства;
- тенденция миниатюризации электронных компонентов;
- увеличение использования МН/АСО в солнечных элементах;
- внедрение технологии МН/АСО в производстве медицинского оборудования.

Таким образом, учитывая тенденции развития зарубежного рынка продукции, создаваемой с применением МН/АСО, а также результаты работ отечественных ученых в этом направлении, можно полагать, что объем рынка в России также должен постепенно увеличиться.

РАЗВИТИЕ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА МН

Широкое и успешное внедрение производимой по технологии МН продукции невозможно без наличия соответствующего оборудования. Ряд зарубежных компаний успешно заполняют указанную нишу, производят и продают различные варианты установок АСО как для промышленности, так и для исследовательских целей. К таким компаниям можно отнести Beneq Oy, Picosun Oy, Cambrios Technologies Corp, Oxford Instruments, Cambridge Nanotech и др.

Рынок установок МН/АСО в России сформирован исключительно за счет импорта, так как оборудование данного типа в России практически не производится. По данным Агентства маркетинговых исследований DISCOVERY Research Group [84], в период 2012–2018 гг. в Россию были поставлены: компанией Beneq Oy (Финляндия) — 1 установка, Picosun Oy (Финляндия) — 4 установки, Sentech Instruments GmbH (Германия) — 1 установка и LC Odomer Inc. (США) — 2 установки. Общий объем поставок за указанный период составил более 3 млн \$ США. В целом к 2023 г. финские компании Beneq Oy и Picosun Oy поставили на рынок России около двух десятков установок, в основном в вузы (СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, СПбПУ Петра Великого, МФТИ, ЮФУ и др.).

Учитывая тенденции развития зарубежного рынка, современную ситуацию, связанную с санкциями против России, следует предположить, что в будущем объем рынка продукции МН и, следовательно, установок МН в России должен постепенно расти.

В России есть отдельные группы, которые изготавливают и даже продают лабораторные установки МН вакуумного типа. Однако указанные работы не решают задачи разработки конструкторской документации и организации промышленного производства необходимого оборудования. Поэтому в последние пять лет (2019–2023 гг.) основные усилия коллектива ВНШ на кафедре ХНиМЭТ в СПбГТИ(ТУ) были направлены на разработку технической документации и организацию серийного изготовления установок МН проточно-вакуумного типа как наиболее востребованных на рынке. Существенный прорыв в развитии НИОКР/ОТР по организации промышленного производства установок МН и технологий создания инновационных материалов в связи с их применением в последние годы обусловлен частичной финансовой поддержкой указанных работ со стороны Минобрнауки России.

В качестве победителя конкурса “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.” СПбГТИ(ТУ) силами кафедры ХНиМЭТ в 2019–2020 гг. выполнял работу “Разработка технологических процессов и оборудования для создания инновационных адсорбционно-каталитических и керамических материалов на основе твердофазных матриц с модифицированной методом молекулярного наплаивания поверхностью” (соглашение № 05.607.21.0328 от 23.12.2019 г.). Индустриальным партнером выступало ООО “Инжиниринговый центр “Цифровые платформы” при поддержке ООО “Ботлихский радиозавод” (ООО “БРЗ”). При выполнении проекта были разработаны технологии и оборудование для получения по методу МН нанолегированной шихты, используемой при изготовлении керамических конденсаторов в производстве рентгеновских трубок, а также экспериментальная укрупненная установка проточного типа для получения модифицированных сорбентов ИВС-1 и ФС-1-3 для изделий авиаприборостроения.

Следует отметить, что первая лабораторная установка МН вакуумного типа была изготовлена в начале 1970-х гг. В.Е. Дроздом, аспирантом кафедры химии твердых веществ (руководитель – профессор С.И. Кольцов) [157]. Типовая схема автоматизированной вакуумной установки (рис. 3) включает следующие основные узлы: обогреваемый химический реактор (3), вакуумный насос (1), систему подачи реагентов (11), блок автоматизации, а также комму-

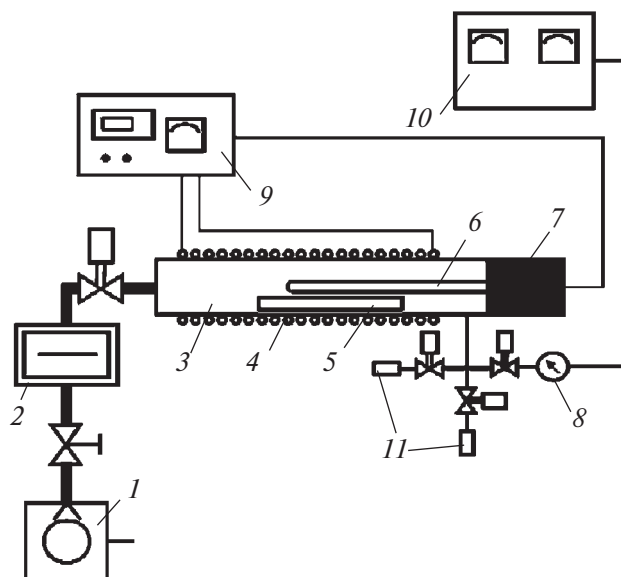


Рис. 3. Схема типовой установки молекулярного наплаивания вакуумного типа: 1 – вакуумный насос; 2 – ловушка; 3 – реактор; 4 – нагревательная спираль; 5 – подложка; 6 – карман для термпары; 7 – вакуумное уплотнение; 8 – вакуумметр; 9 – вторичный прибор для контроля и поддержания температуры; 10 – вторичный прибор для контроля давления; 11 – источники с реагентами.

тирующие и контролирующие вакуум (8), температуру (9) и расход газа (10) элементы.

При выполнении НИОКР/ОТР по соглашению № 05.607.21.0328 от 23.12.2019 г. были разработаны и изготовлены экспериментальные установки МН проточно-вакуумного типа (рис. 4, 5) для нанесения функциональных нанопокровов на поверхность оптических кварцевых волокон – компонентов

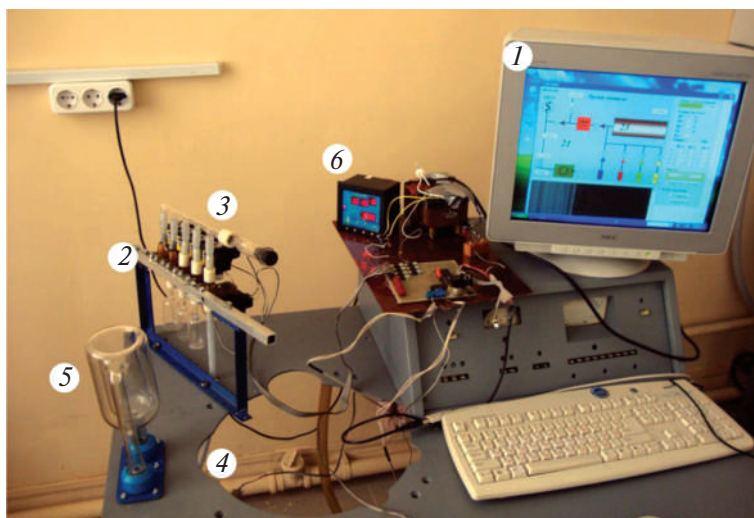


Рис. 4. Автоматизированная проточно-вакуумная установка МН для нанесения функциональных нанопокровов на оптические кварцевые волокна: 1 – блок управления; 2 – блок источников реагентов; 3 – реактор; 4 – вакуумный насос; 5 – ловушка; 6 – терморегулятор.

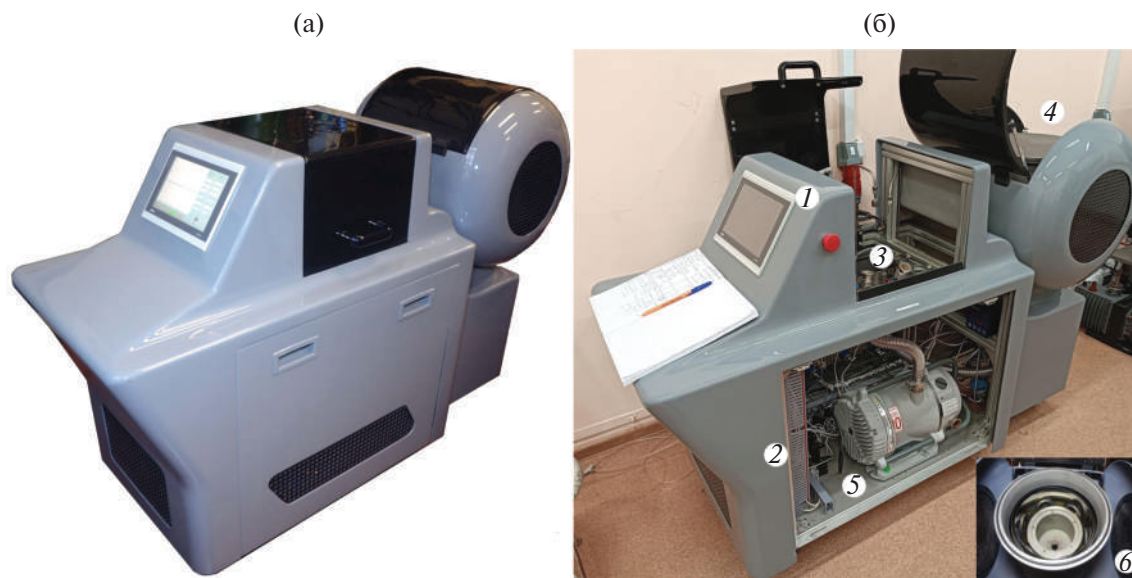


Рис. 5. Пилотная автоматизированная установка МН: а – общий вид, б – основные узлы установки: 1 – сенсорный экран; 2 – узел автоматизации; 3 – узел источников реагентов с системой напуска; 4 – реакторный блок; 5 – вакуумный насос; 6 – объемный реактор с нагревателями.

волоконно-оптических датчиков [130] и элементов электронной техники (полупроводниковых и стеклянных пластин диаметром до 150 мм). Особенностью конструкций таких установок является высокая степень унификации комплектующих, а также масштабируемость. Наиболее вариативной частью таких устройств является химический реактор, требования к которому определяются в основном размерами обрабатываемого материала или изделия. Остальные узлы (вакуумный насос, источник реагентов и блок автоматизации) существенно не изменяются.

В соответствии с соглашением № 075-11-2021-037 от 24.06.2021 г., заключенным между Минобрнауки России и ООО “Ботлихский радиозавод”, последнему предоставлена субсидия на реализацию в 2021–2023 гг. комплексного проекта “Создание высокотехнологичного производства оборудования для нанесения функциональных нанопокровов по технологии молекулярного наплавления”, где головным исполнителем проекта является СПбГТИ(ТУ).

В настоящее время силами СПбГТИ(ТУ) совместно с ООО “Инжиниринговый центр молекулярного наплавления” (ООО “ИЦМН”) разработана конструкторская и технологическая документация на изготовление установок МН проточно-вакуумного типа, изготовлены экспериментальные и опытные образцы установок (рис. 6, 7) и проведены их предварительные испытания. По завершении работ вся необходимая документация будет передана ООО “БРЗ” для организации промышленного про-

изводства установок молекулярного наплавления, выпуск которых планируется начать в 2024 г.

Фотографии установок, представленных на рис. 5–7, наглядно иллюстрируют отмеченную вариативность в конструкции установок проточно-вакуумного типа, связанную в основном с размерами реактора. В зависимости от задач количество источников реагентов и транспортных линий обычно составляет 4–6.

Сравнение характеристик изготовленных опытных установок проточно-вакуумного типа (рис. 5–7), согласно результатам их испытаний, с зарубежными образцами свидетельствует о том, что отечественные устройства по параметрам процесса в целом соответствуют характеристикам установок финских компаний Veneq Oy и Picosun Oy: температура синтеза до 500°C; давление в реакторе 1–5 мбар (100–500 Па); потребляемая мощность 4–10 кВт. Отечественные установки пока имеют ручную загрузку подложек, тогда как зарубежные оснащены полуавтоматическими модулями. Характеристики покрытий по равномерности толщины и конформности у сравниваемых устройств идентичны.

Развиваются и жидкостные методы реализации процессов МН. Так, для нанесения покрытий по технологии ионного наплавления в СПбГУ разработана автоматизированная установка [158].

Возможности ВНШ “Химия высокоорганизованных веществ” расширяются в связи с созданием в соответствии с соглашением с Минобрнауки



Рис. 6. Установка МН проточно-вакуумного типа с реактором объемом 30 л: 1 — общий вид установки; 2 — реактор; 3 — блок подачи реагентов; 4 — блок автоматизации.

России № 075-15-2021-028 от 24.03.2021 г. Первого всероссийского Инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания (ИЦТМН).

В настоящее время в составе ИЦТМН функционируют научно-исследовательская и технологическая лаборатории, оснащенные современными приборами и технологическими установками МН. В составе ИЦТМН работают сотрудники кафедры ХНиМЭТ, привлекаются ученые из других организаций. Партнерами ИЦТМН являются ООО “Вириал”, АО “Светлана-Рентген”, АО “Феррит-Домен”, ООО “ИЦМН”, ООО “Химическая сборка наноматериалов”, АО “Раменский приборостроительный завод” и др. При проведении фундаментальных и прикладных исследований ИЦТМН активно сотрудничает с академическими институтами (ИНХС РАН, ИОНХ РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН).

Наряду с перечисленными выше направлениями, развиваемыми ИЦТМН, важной задачей является создание необходимых для процесса МН реагентов, что неразрывно связано с развитием малотоннажной химии. АО “СКТБ Кольцова” в настоящее время организует на своей базе производство наиболее востребованных реагентов для процесса МН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в настоящем обзоре результаты работ, проводимых в области МН/АСО, свидетельствуют о том, что сформулированные более полувека назад идеи В.Б. Алесковского, положенные в основу ведущей научной школы “Химия высокоорганизованных веществ”, развиваются не только в России, но и во многих ведущих и развивающихся странах.

Сегодня мировой рынок оборудования и химических реагентов, используемых для производства



Рис. 7. Установки МН проточно-вакуумного типа с щелевым реактором: 1 – общий вид установки; 2 – щелевой реактор.

пленок по технологии МН/АСО, оценивается примерно в 3 млрд \$ США.

Результаты последних НИОКР/ОТР позволяют с уверенностью смотреть в завтрашний день, когда технология МН и в России займет одно из ведущих мест в высокотехнологичных процессах. Важнейшим аргументом в пользу жизнеспособности и успешного развития ВНШ “Химия высокоорганизованных веществ” служит тот факт, что исследования и технологические разработки в указанном направлении активно развиваются во многих странах.

На базе полученных в последние годы результатов и тенденций развития высокотехнологичных производств можно сформулировать следующие перспективные области практического применения нанотехнологии МН:

- микро- и наноэлектроника (планарная технология ИС, подзатворные диэлектрики, полупроводниковые и проводящие покрытия);
- элементы суперконденсаторов, солнечных батарей, мемристорных устройств, электролюминесцентных изделий, сенсоров;

- полимерные и неорганические электреты материалы и изделия на их основе;
- сорбционно-каталитические материалы, в том числе мембранные каталитические системы для получения водорода, этилена;
- керновые пигменты и наполнители, керамические композиционные материалы и изделия на их основе;
- нанопокртия различного функционального назначения: защитные, прочностные, антифрикционные, коррозионно-стойкие, огнегасящие, термостойкие.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа подготовлена в рамках выполнения программы развития Первого всероссийского Инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2021-028).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устюжанина Е.В., Евсюков С.Г., Петров А.Г. и др. Научная школа как структурная единица научной деятельности. М.: ЦЭМИ РАН, 2011. 73 с.
2. Алесковский В.Б. Основная гипотеза и опыт приготовления некоторых активных твердых тел. Дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1952. 374 с.
3. Алесковский В.Б., Кольцов С.И. // НТК ЛТИ им. Ленсовета. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1965. С. 67.
4. Кольцов С.И. Синтез твердых веществ методом молекулярного наслаивания. Дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1971. 383 с.
5. Hanke W.V., Bienert R., Jerschke W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. V. 414. № 2. P. 109. <https://doi.org/10.1002/zaac.19754140203>
6. Damyanov D., Mekhandzhiev D. // Изв. химия Българ. АН. 1976. Т. 9. № 2. С. 294.
7. Ольман Г. // Изв. химия Българ. АН. 1980. Т. 18. № 1. С. 48.
8. Suntola T., Pakkala A., Lindfors S. Pat. FI 57975 C. Publ. 10.11.1980. Menetelmä ja laite yhdisteohutkalvojen kasvatuksessa - Förfarande och anordning vid uppbyggande av tuna föreingshinnor.
9. Айдыл А.К., Таммак А.-А.А. // Ученые записки Тартусского ун-та. Тарту, 1983. Вып. 655. С. 120.
10. Öhlmann G. // Z. Chem. 1984. V. 24. № 5. P. 161. <https://doi.org/10.1002/zfch.19840240502>

11. Multia J., Karppinen M. // Adv. Mater. Interfaces. 2022. V. 9. № 15. P. 2200210. <https://doi.org/10.1002/admi.202200210>
12. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: Прогноз направления исследований / Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С., Аливисатоса П. М.: Мир, 2002. 291 с.
13. Aarik J., Aav J., Ahvenniemi E. et al. // EuroCVD 22 - Baltic ALD 16 Conf. June 24–28, 2019. Luxembourg, 2019. P. 1.
14. Малыгин А.А. Теоретические и экспериментальные основы технологии модифицирования поверхности дисперсных и пористых материалов методом молекулярного напыления. Дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1991. 413 с.
15. Малыгин А.А., Малков А.А., Соснов Е.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 11. С. 1939.
16. Кольцов С.И., Малыгин А.А., Малков А.А., Соснов Е.А. Фундаментальные и прикладные основы нанотехнологии молекулярного напыления. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2021. 279 с.
17. Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M. // Chem. Vap. Deposition. 2015. V. 21. № 10–12. P. 216. <https://doi.org/10.1002/cvde.201502013>
18. Ahvenniemi E., Akbashev A.R., Ali S. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. V. 35. № 1. P. 010801. <https://doi.org/10.1116/1.4971389>
19. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 8. С. 967. <https://doi.org/10.31857/S0044461821080028>
20. Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. // Журн. общей химии. 2020. Т. 90. № 5. С. 795. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20050212>
21. Drozdov E.O., Buzina D.V., Malkov A.A., Malygin A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 12. P. 2870. <https://doi.org/10.1134/S1070363222120398>
22. Drozdov E.O., Dubrovenskii S.D. // New Materials: Preparation, Properties and Applications in the Aspect of Nanotechnology / Eds. Syrkov A.G., Levine K.L. N.Y.: Nova Science Publishers, 2020. P. 65.
23. Фадеев А.В., Руденко К.В. // Журн. тех. физики. 2018. Т. 88. № 8. С. 1264. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.08.46319.2625>
24. Анисимов К.С., Малков А.А., Малыгин А.А. // Журн. общей химии. 2014. Т. 84. № 12. С. 1954.
25. Bodalyov I.S., Malkov A.A., Maslennikova T.P. et al. // Mater. Today Chem. 2019. V. 11. P. 156. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.10.013>
26. Sosnov E.A., Malkov A.A. // Chemisorption: Properties, Reactions and Uses / Ed. Norup M. NY: Nova Science Publishers, 2019. P. 29.
27. Malkov A.A., Sosnov E.A., Malygin A.A. // Adv. Materials Sci. Res. 2022. V. 55. P. 1.
28. Малков А.А., Кукушкина Ю.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1303. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2012012X>
29. Малков А.А., Васильева К.Л., Альмяшева О.В., Малыгин А.А. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 5. С. 736.
30. Малков А.А., Чернякова Н.В., Числов М.В., Малыгин А.А. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 5. С. 545.
31. Абдулагатов А.И., Оруджев Ф.Ф., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М. // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 8. С. 1015.
32. Ежовский Ю.К., Михайловский С.В. // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 2. С. 110. <https://doi.org/10.31857/S0544126922020053>
33. Ежовский Ю.К. // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 2. С. 106. <https://doi.org/10.1134/S0544126919020030>
34. Малыгин А.А., Антипов В.В., Кочеткова А.С., Буймиструк Г.Я. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 1. С. 17.
35. Ежовский Ю.К. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1413. <https://doi.org/10.7868/S0044453714090155>
36. Ежовский Ю.К., Захарова Н.В. // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 1. С. 21. <https://doi.org/10.7868/S054412691601004X>
37. Ежовский Ю.К., Михайловский С.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 439. <https://doi.org/10.7868/S004445371803007X>
38. Ежовский Ю.К., Михайловский С.В. // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 4. С. 272. <https://doi.org/10.1134/S0544126919030049>
39. Абдулагатов А.И., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М. // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 6. С. 413. <https://doi.org/10.31857/S0544126920050026>
40. Абдулагатов А.И., Рамазанов Ш.М., Даллаев Р.С. и др. // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 2. С. 131. <https://doi.org/10.7868/S0544126918020059>
41. Абдулагатов А.И., Амашаев Р.Р., Ашурбекова К.Н. и др. // Журн. общей химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1381. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18080231>
42. Земцова Е.Г., Морозов П.Е., Семенов Б.Н. и др. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 1. С. 162. <https://doi.org/10.1134/S0044460X1901027X>
43. Кочеткова А.С., Семенова В.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 8. С. 1150. <https://doi.org/10.31857/S0044461820080113>
44. Радюк Е.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 8. С. 1036. <https://doi.org/10.1134/S0044461819080115>
45. Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К. и др. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 7. С. 835. <https://doi.org/10.31857/S0044461821070045>
46. Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К. и др. // Журн. общей химии. 2022. Т. 92. № 8. С. 1310. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22080182>

47. Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1490. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100181>
48. Максумова А.М., Бодалёв И.С., Сулейманов С.И. и др. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 4. С. 384. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2304005X>
49. Абдулагатов А.И., Ашурбекова К.Н., Ашурбекова К.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 3. С. 305.
50. Ashurbekova K., Abdulagatov I., Abdulagatov A. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 62. P. 8778. <https://doi.org/10.1039/d0cc04195e>
51. Амашаев Р.Р., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 1078. <https://doi.org/10.31857/S0044453721070049>
52. Ashurbekova K., Ashurbekova K., Saric I. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. № 17. P. 2160. <https://doi.org/10.1039/d0cc07858a>
53. Амашаев Р.Р., Абдулагатов А.И., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х. Пат. RU 2749573 С9. Оpubл. 15.06.2021. Способ получения тонких пленок карбида кремния на кремнии пиролизом полимерных пленок, полученных методом молекулярно-слоевого осаждения.
54. Амашаев Р.Р., Абдулагатов А.И., Абдулагатов И.М. Пат. RU 2784496 С1. Оpubл. 28.11.2022. Способ формирования пленок карбида вольфрама на гетероструктуре вольфрам-кремний пиролизом пленки полиамида, полученного методом молекулярно-слоевого осаждения.
55. Максумова А.М., Максумова И.М., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И. Пат. RU 2802043 С1. Оpubл. 22.08.2023. Способ получения нанопленок диоксида титана, легированного молибденом, с использованием технологии атомно-слоевого осаждения.
56. Ежовский Ю.К. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 117. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19020039>
57. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 7. С. 1101. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19070163>
58. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 1. С. 5. <https://doi.org/10.31857/S0044461820010016>
59. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю., Кулакова П.И. Химия поверхности неорганических наночастиц. М.: Техносфера, 2020. 380 с.
60. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю. // Журн. общей химии. 2021. Т. 91. № 5. С. 794. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21050188>
61. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 1819.
62. Оленин А.Ю., Коротков А.С., Ягов В.В., Лисичкин Г.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 1. С. 107. <https://doi.org/10.31857/S0044453721010210>
63. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // Журн. общей химии. 2020. Т. 90. № 10. С. 1601. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20100157>
64. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2022. Т. 63. № 6. С. 375.
65. Кулакова И.И., Переяславцев А.Ю., Лисичкин Г.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2019. Т. 60. № 5. С. 325.
66. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В., Яковлев Р.Ю. Химическое модифицирование поверхности детонационного наноалмаза. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2019. 94 с.
67. Яковлев Р.Ю., Мингалев П.Г., Леонидов Н.Б., Лисичкин Г.В. // Химико-фармацевт. журнал. 2020. Т. 54. № 4. С. 29. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2020-54-4-29-44>
68. Badun G.A., Chernysheva M.G., Gus'kov A.V. et al. // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. № 5. P. 361. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1685982>
69. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 9. С. 1104. <https://doi.org/10.31857/S0044461821090024>
70. Tolstoy V., Kaneva M., Fedotova N., Levshakova A. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 12. P. 20122. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.087>
71. Tolstoy V.P., Kaneva M.V., Lobinsky A.A., Koroleva A.V. // J. Alloys Compd. 2020. V. 834. P. 155205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155205>
72. Kaneva M.V., Reveguk A.A., Tolstoy V.P. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 8. P. 11672. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.025>
73. Толстой В.П., Гулина Л.Б., Мелешко А.А. // Успехи химии. 2023. Т. 92. № 3. RCR5071. <https://doi.org/10.57634/RCR5071>
74. Громов В.К. Введение в эллипсометрию. Л.: Изд-во ЛУ, 1986. 192 с.
75. Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films. John Wiley & Sons, 2003. 733 p.
76. Толстой В.П. Введение в оптическую абсорбционную спектроскопию наноразмерных материалов. СПб.: СОЛО, 2014. 187 с.
77. Соснов Е.А., Кочеткова А.С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 5. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S0207352819010189>
78. Соснов Е.А., Трубина Т.С., Курдюков Д.А., Малыгин А.А. // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 5. С. 458. <https://doi.org/10.1134/S0132665119050123>
79. Sosnov E.A., Tsipanova A.S. // Adv. Mater. Sci. Res. 2023. V. 63. P. 119.

80. *Sosnov E.A., Malkov A.A.* // Opt. Spectrosc.: Technology, Properties and Performance / Ed. Tomozeiu N. N.Y.: Nova Science Publishers, 2014. P. 149.
81. *Малыгин А.А.* // Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / Отв. ред. А.Б. Ярославцев. М.: Научный мир, 2015. С. 84.
82. *Zemtsova E.G., Arbenin A.Y., Valiev R.Z., Smirnov V.M.* // Titanium in Medical and Dental Applications. Kidlington, UK: Woodhead Publ., 2018. P. 115.
83. *Абдулагатов А.И., Абдулагатов И.М., Абдуллаев Г.О. и др.* Нанотехнологии и перспективные наноматериалы. Махачкала: Дагестанский ГУ, 2019. 474 с.
84. Анализ рынка установок атомно-слоевого осаждения в России. М.: Discovery Research Group, 2018. 46 с.
85. Atomic Layer Deposition (ALD): Market Size & Forecast Report. 2014–2025. N.Y.: Million Insights Inc., 2017. 92 p.
86. Atomic Layer Deposition Equipment (ALD) Market: Global Industry Analysis, Growth, Share, Size, Trends, and Forecast. 2023–2031. N.Y.: Growth Market Reports, 2023. 184 p.
87. Atomic Layer Deposition (ALD). N.Y.: Global Industry Analysts, 2023. 78 p.
88. Atomic Layer Deposition (ALD) Equipment Market: Global Forecast and Analysis (2023–2029). P. 35272. Maximize Market Research Pvt. Ltd., 2023. 230 p.
89. Atomic Layer Deposition Equipment Market Outlook (2022–2032). Future Market Insights, 2023. 300 p.
90. *Ritala M., Niinistö J.* // ECS Trans. 2009. V. 25. № 8. P. 641.
<https://doi.org/10.1149/1.3207651>
91. *Oviroh P.O., Akbarzadeh R., Pan D. et al.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2019. V. 20. № 1. P. 465.
<https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694>
92. *Ahn J., Ahn C., Jeon S., Park J.* // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 10. P. 1990.
<https://doi.org/10.3390/app9101990>
93. *Ashurbekova K., Ashurbekova K., Botta G. et al.* // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 34. P. 342001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8edb>
94. *Mattinen M., Leskelä M., Ritala M.* // Adv. Mater. Interfaces. 2021. V. 8. № 6. P. 2001677.
<https://doi.org/10.1002/admi.202001677>
95. *Fonseca J., Lu J.* // ACS Catalysis. 2021. V. 11. № 12. P. 7018.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01200>
96. *Xu H., Akbari M.K., Kumar S. et al.* // Sens. Actuators, B. 2021. V. 331. P. 129403.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129403>
97. *Zhang J., Li Y., Cao K., Chen R.* // Nanomanufacturing and Metrology. 2022. V. 5. № 3. P. 191.
<https://doi.org/10.1007/s41871-022-00136-8>
98. *Robertson J.* // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 69. № 2. P. 327.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/2/r02>
99. *Kittl J.A., Opsomer K., Popovici M. et al.* // Microelectron. Eng. 2009. V. 86. № 7–9. P. 1789.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.03.045>
100. *Перевалов Т.В., Гриценко В.А.* // Успехи физ. наук. 2010. Т. 180. № 6. С. 587.
101. *Chernikova A., Kozodaev M., Markeev A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 11. P. 7232.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b11653>
102. *Батулин А.С., Булах К.В., Григал И.П. и др.* // Нано-и микросистемная техника. 2013. № 6 (155). С. 13.
103. *Alekhn A.P., Chouprik A.A., Gudkova S.A. et al.* // J. Vac. Sci. Technol., B. 2011. V. 29. № 1. P. 01A302.
<https://doi.org/10.1116/1.3533763>
104. *Alekhn A.P., Chouprik A.A., Grigal I.P. et al.* // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 14. P. 4547.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.186>
105. *Chernikova A.G., Kozodaev M.G., Khakimov R.R. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 117. № 19. P. 192902.
<https://doi.org/10.1063/5.0022118>
106. *Romanov R.I., Kozodaev M.G., Myakota D.I. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. № 12. P. 7521.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01539>
107. *Markeev A.M., Kozodaev M.G., Slavich A.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 51. P. 28169.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09769>
108. *Romanov R.I., Kozodaev M.G., Lebedinskii Y.Y. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 33. P. 18156.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05446>
109. *Gismatulin A., Gritsenko V., Perevalov T. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2021. V. 258. № 3. P. 2000432.
<https://doi.org/10.1002/pssb.202000432>
110. *Королева А.А., Козодаев М.Г., Маркеев А.М.* // Наноиндустрия. 2021. Т. 14. № S7 (107). С. 680.
<https://doi.org/10.22184/1993-8578.2021.14.7s.680.682>
111. *Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 35. P. 32108.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b08189>
112. *Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Y. et al.* // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 21. P. 215205.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab746d>
113. *Koroleva A.A., Kuzmichev D.S., Kozodaev M.G. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 122. № 2. P. 022905.
<https://doi.org/10.1063/5.0138218>
114. *Алехин А.П., Батулин А.С., Григал И.П. и др.* Пат. RU 2472254 С1. Опубл. 10.01.2013. Мемристор на основе смешанного оксида металлов.
115. *Лебединский Ю.Ю., Зенкевич А.В., Маркеев А.М., Егоров К.В.* Пат. RU 2524415 С1. Опубл. 27.07.2014. Мемристор на основе смешанного оксида металлов.
116. *Kuzmichev D.S., Chernikova A.G., Kozodaev M.G., Markeev A.M.* // Phys. Status Solidi. A. 2020. V. 217. № 18. P. 1900952.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201900952>
117. *Koroleva A.A., Kozodaev M.G., Lebedinskii Y.Y., Markeev A.M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. № 50. P. 504004.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac26f6>

118. Барган В.А., Барган П.А., Халявин А.Б. и др. Пат. RU 2444078 C1. Оpubл. 27.02.2012. Способ изготовления слоистой наноструктуры для двухобкладочных конденсаторов.
119. Маркеев А.М., Черникова А.Г. Пат. RU 2528010 C2. Оpubл. 10.09.2014. Твердотельный суперконденсатор на основе многокомпонентных оксидов.
120. Малыгин А.А., Антипов В.В., Малков А.А. и др. Пат. RU 2572816 C2. Оpubл. 20.01.2016. Многослойный нанокомпозит для двухобкладочных конденсаторов и способ его изготовления.
121. Козодаев М.Г., Маркеев А.М., Черникова А.Г. и др. Пат. RU 2609591 C1. Оpubл. 02.02.2017. Способ изготовления сегнетоэлектрического конденсатора.
122. Malygin A.A., Malkov A.A., Mikhaylovskiy S.V. et al. // *Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection* / Eds. Basile A., Gallucci F. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2011. P. 357.
123. Жилыева Н.А., Ермилова М.М., Орехова Н.В. и др. // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 11. С. 1202. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110167>
124. Жилыева Н.А., Елизарова В.И., Миронова Е.Ю. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 1. С. 96. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600918>
125. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 463. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>
126. Gorokh G., Bogomazova N., Taleb A. et al. // *Sensors*. 2021. V. 21. № 12. P. 4169. <https://doi.org/10.3390/s21124169>
127. Толстой В.П., Голубева А.А., Коломина Е.О. и др. // *Журн. аналит. химии*. 2022. Т. 77. № 3. С. 201. <https://doi.org/10.31857/S0044450222030112>
128. Arbenin A.Y., Zemtsova E.G., Ermakov S.S. et al. // *Mater. Res. Express*. 2020. V. 7. № 3. P. 035401. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab77ef>
129. Arbenin A.Yu., Petrov A.A., Nazarov D.V. et al. // *Chemosensors*. 2022. V. 10. № 10. P. 433. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10100433>
130. Малыгин А.А., Антипов В.В., Буймистрюк Г.Я. Пат. RU 153476 U1. Оpubл. 20.07.2015. Устройство молекулярного наслаивания титаноксидных нанопокровов на поверхность оптических кварцевых волокон.
131. Малыгин А.А., Антипов В.В., Кочеткова А.С., Буймистрюк Г.Я. // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 1. С. 17.
132. Ежовский Ю.К. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2021. № 3. С. 66. <https://doi.org/10.31857/S1028096021020047>
133. Марков Л.К., Павлюченко А.С., Смирнова И.П. и др. // *Физика и техника полупроводников*. 2021. Т. 55. № 4. С. 365. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.04.50742.9574>
134. Марков Л.К., Павлюченко А.С., Смирнова И.П. и др. // *Физика и техника полупроводников*. 2022. Т. 56. № 8. С. 825. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.08.53153.9856>
135. Кочеткова А.С., Соснов Е.А., Малков А.А. и др. // *Журн. прикл. химии*. 2019. Т. 92. № 7. С. 827. <https://doi.org/10.1134/S0044461819070028>
136. Абдулагатов А.И., Амашаев Р.Р., Ашурбекова К.Н. и др. // *Микроэлектроника*. 2019. Т. 48. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S0544126919010022>
137. Тетюхин Д.В., Козлов Е.Н., Молчанов С.А. и др. Пат. RU 2554819 C1. Оpubл. 27.06.2015. Способ получения биоактивного покрытия на имплантируемом в костную ткань человека титановом имплантате.
138. Тетюхин Д.В., Козлов Е.Н., Молчанов С.А. и др. Пат. RU 2566060 C1. Оpubл. 20.10.2015. Биоактивное покрытие титанового имплантата, вводимого в костную ткань человека.
139. Земцова Е.Г., Морозов П.Е., Смирнов В.М. // *Физика и механика материалов*. 2015. Т. 24. № 4. С. 374.
140. Nazarov D.V., Smirnov V.M., Zemtsova E.G. et al. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2018. V. 4. № 9. P. 3268. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b00342>
141. Мелешко А.А., Толстой В.П., Афиногенов Г.Е. и др. // *Ортопедия, травматология и восстановительная хирургия детского возраста*. 2020. Т. 8. № 2. С. 217. <https://doi.org/10.17816/PTORS33824>
142. Земцова Е.Г., Морозов П.Е., Смирнов В.М. Пат. RU 2694963 C1. Оpubл. 18.07.2019. Способ получения композиционного нанопокровов на наноструктурированном титане.
143. Абдулагатов А.И., Амашаев Р.Р., Максумова А.М. и др. // *Экологическая медицина*. 2019. Т. 2. № 1. С. 96. <https://doi.org/10.34662/ЕМ.2019.2.1.96-106>
144. Рагимов Р.М., Маммаев С.Н., Хамидов М.А. и др. Пат. RU 2756124 C1. Оpubл. 28.09.2021. Способ улучшения функциональных свойств сетчатых имплантов для пластики грыжевых дефектов.
145. Рагимов Р.М., Абдулагатов И.М., Абдуллаева Н.М. и др. Пат. RU 2791214 C1. Оpubл. 06.03.2023. Способ придания антибактериальных свойств дверным ручкам.
146. Яценко П.Ю., Бодаев И.С., Малков А.А. // *Изв. СПбГТИ(ТУ)*. 2021. № 58 (84). С. 38. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2021-58-84-38-45>
147. Абдулагатов А.И., Ашурбекова Кр.Н., Ашурбекова Ка.Н. и др. // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 3. С. 305.
148. Ashurbekova K., Ashurbekova K., Saric I. et al. // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. № 3. P. 1022. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04408>
149. Кочеткова А.С., Ефимов Н.Ю., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. № 1. С. 116.

150. Новожилова Е.А., Малыгин А.А., Рычков А.А., Кузнецов А.Е. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 6. С. 767. <https://doi.org/10.31857/S0044461821060116>
151. Ципанова А.С., Соснов Е.А., Кузнецов А.Е. и др. // Журн. общей химии. 2021. Т. 91. № 6. С. 966. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21060147>
152. Рычков А.А., Рычков Д.А., Кузнецов А.Е. и др. Пат. RU 2523337 С1. Оpubл. 20.07.2014. Способ изготовления пленочного электрета.
153. Рычков А.А., Кузнецов А.Е., Рычков Д.А. и др. Пат. RU 2528618 С1. Оpubл. 20.09.2014. Способ изготовления пленочного электрета.
154. Кочеткова А.С., Соснов Е.А., Ефимов Н.Ю. и др. Пат. RU 2648360 С1. Оpubл. 26.03.2018. Электретный материал на основе полиэтилена и способ его изготовления.
155. Новожилова Е.А., Малыгин А.А., Рычков А.А., Кузнецов А.Е. Пат. RU 2748032 С1. Оpubл. 19.05.2021. Способ изготовления электретного материала на основе фторполимера.
156. Захарова Н.В., Малыгин А.А., Аккулева К.Т. Пат. RU 2798829 С2. Оpubл. 28.06.2023. Способ контроля сроков хранения продукции.
157. Дрозд В.Е. Синтез и исследование оксидных покрытий, полученных методом молекулярного наплавления на поверхности полупроводников: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1978. 131 с.
158. Толстой В.П., Кукло Л.И. Пат. RU 2774818 С1. Оpubл. 23.06.2022. Устройство для послойного синтеза покрытий из труднорастворимых соединений на поверхности подложек.

V.B. ALESKOVSKII'S LEADING SCIENTIFIC SCHOOL «CHEMISTRY OF HIGHLY ORGANIZED SUBSTANCES»: FROM FUNDAMENTAL RESEARCH TO WIDESPREAD PRACTICAL IMPLEMENTATION

A. A. Malygin^{a, *}, A.A. Malkov^a, and E. A. Sosnov^a

^a*Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint-Petersburg, 190013 Russia*

The current state of research conducted within the framework of the leading scientific school of V.B. Aleskovskii "Chemistry of highly organized substances" is presented, including both new fundamental and applied results on the synthesis of innovative solid-phase materials by molecular layering and the most promising areas of their implementation in industry, as well as achievements in the development of hardware and technological design of the molecular layering process.

Keywords: chemistry of highly organized substances, molecular layering, fundamental and applied research, inorganic nanoscale coatings, structural and dimensional effects, inorganic materials, molecular layering installations

УДК 546.711-546.47

2D-НАНОКРИСТАЛЛЫ ОКСИДОВ ЦИНКА И МАРГАНЦА(II, III) С МОРФОЛОГИЕЙ ПЕРФОРИРОВАННЫХ НАНОЛИСТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА $Mn(OAc)_2$ И $Zn(OAc)_2$ ГАЗООБРАЗНЫМ АММИАКОМ НА ПОВЕРХНОСТИ ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. В. П. Толстой^a, * (<https://orcid.org/0000-0003-3857-7238>),
Л. Б. Гулина^a (<https://orcid.org/0000-0002-1622-4311>),
Э. Э. Шиловских^a

^aИнститут химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия
*e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 05.11.2023 г.

Принята к публикации 13.11.2023 г.

Впервые показано, что 2D-нанокристаллы ZnO со структурой вюрцита и Mn_3O_4 со структурой гаусманита и морфологией перфорированных наноллистов могут быть получены на основе соединений, которые образуются в результате реакций, протекающих на поверхности водных растворов ацетатов соответствующих металлов при обработке ее газообразным NH_3 . Нанесение указанных слоев на поверхность кремния делает его гидрофобным в случае ZnO и супергидрофильным в случае Mn_3O_4 . С помощью предложенной методики синтеза возможно последовательное и многократное нанесение данных соединений на поверхность подложки. Показано, что подобные “мультислои” могут проявлять новые свойства.

Ключевые слова: гаусманит, основной ацетат цинка, вюрцит, перфорированные наноллисты, послойный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X24030059 EDN: YETWFI

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, одним из направлений создания наноматериалов с новым набором свойств на основе оксигидроксидов металлов является разработка методик синтеза, позволяющих получать их нанокристаллы с морфологией графеноподобных наноллистов [1–4]. Данные нанокристаллы характеризуются толщиной в несколько нанометров и латеральными размерами до нескольких микрон, могут образовывать различные упорядоченные массивы и проявляют множество уникальных и практически важных свойств, в частности, являются основой для создания новых устройств в области биомедицины [5, 6], электрохимической энергетики [7–9], катализа [10, 11], сенсорики [12] и др.

Такие планарные нанокристаллы могут иметь множество пор, в этом случае говорят о перфорированных, дырчатых или пористых наноллистах (нанохлопьях) [13, 14]. В данной статье будем использовать один из этих терминов, а именно – называть данные объекты перфорированными наноллистами (ПНЛ). Использование на практике таких ПНЛ

позволяет увеличить удельную поверхность различных наноматериалов [15], достичь более высоких значений коэффициентов диффузии ионов в случае их применения в составе электродов различных электрохимических устройств [16], способствовать выделению пузырьков водорода при фотоэлектрохимическом разложении воды [15] и т.д.

Особенности получения ПНЛ и ряд их свойств частично рассмотрены, например, в обзорах [17–19]. Анализ этих публикаций указывает на то, что при получении ПНЛ для достижения многих практически важных свойств синтез необходимо проводить при сравнительно низких температурах, поскольку при прокаливании наблюдаются процессы диффузии ионов и спекания и удельная поверхность таких объектов резко уменьшается.

Цель настоящей работы – изучение соединений, которые образуются на поверхности водных растворов $Mn(OAc)_2$ и $Zn(OAc)_2$ при их взаимодействии с газообразным аммиаком в мягких условиях при комнатной температуре без использования поверхностно-активных веществ. При планировании

данной работы предполагалось, что именно планарная поверхность растворов будет способствовать образованию на ней в результате гидролиза соединений с морфологией наноллистов, а структурно-химические неоднородности в них — появлению своеобразных “разрывов” в сетке химических связей и образованию в наноллистах наноразмерных отверстий. Выбор соединений в качестве объектов для синтеза был определен их большим практическим значением и применением при создании различных функциональных наноматериалов [20–24], в частности покрытий с явно выраженным бактерицидным эффектом [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагентами служили водные растворы $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) с концентрациями 0.02 моль/л и водный раствор NH_4OH (х. ч.) с одной из концентраций в диапазоне 1–10 моль/л, полученный разбавлением 25%-ного раствора (ос. ч.) производства НеваРеактив (Россия). Все растворы готовили с использованием деионизованной воды. Синтез выполняли по методике [26] в стационарном режиме. Для этого химические емкости с реагентами объемом 5 мл и площадью 8 см² помещали в чашку Петри, накрывали ее крышкой и выдерживали их в указанных условиях от 10 до 60 мин. В течение такой обработки происходил контакт газообразного NH_3 , испаряющегося из емкости с NH_4OH , с поверхностью одного из растворов индивидуальных солей или их смеси. Смеси данных солей готовили с целью получения двухкомпонентных слоев, при этом задавали общую концентрацию 0.02 моль/л и соотношение концентраций солей в растворах от 0 до 100% с шагом 10%. В таких условиях на поверхности растворов происходили реакции гидролиза катионов $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ с образованием относительно гидрофобных слоев их труднорастворимых соединений, которые не опускались в глубь растворов.

Как показали эксперименты, для удаления избытка растворов реагентов данные слои могут быть перенесены на поверхность дистиллированной воды, находящейся в химическом стакане объемом 300 мл, и затем после выдерживания в течение 10–15 мин вновь перенесены на поверхность в другом химическом стакане и повторно выдержаны отменное время. Далее слой переносили на поверхность монокристаллического кремния по методике “вертикального лифта”, высушивали при комнатной температуре и исследовали методами ИК-Фурье-спектроскопии, электронной микроскопии, рентгено-спектрального микроанализа и рентгеновской ди-

фракции. Часть образцов после высушивания прогревали при температурах 150, 300 и 450°C. Значение 450°C было выбрано с учетом того, что при более высоких температурах с большой долей вероятности могут происходить диффузионные процессы и нарушаться морфология слоев. Значения 150 и 300°C являются промежуточными в диапазоне от комнатной температуры до максимальной. Подложки кремния с целью удаления органических загрязнений предварительно промывали в ацетоне и выдерживали в растворе HF (х. ч.) в течение 10 мин. На заключительной стадии обработки подложки тщательно промывали дистиллированной водой.

Многократное нанесение на поверхность кремния синтезированных на поверхности растворов слоев осуществляли также с использованием методики “вертикального лифта”. При этом подложки перед нанесением каждого последующего слоя высушивали на воздухе при температуре 50°C в течение 5–30 мин.

Электронные микрографии в режиме сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получали с помощью микроскопов Zeiss Merlin (Германия) и Zeiss EVO40EP (Германия) при ускоряющем напряжении 4 и 20 кВ соответственно, а в режиме сканирующей просвечивающей микроскопии (СПЭМ) — с помощью микроскопа Zeiss Merlin (Германия) при ускоряющем напряжении 30 кВ. Состав синтезированных соединений определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью микрозонда Oxford INCA-350 (Великобритания) с детектором площадью 30 мм², входящего в комплект сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO40EP. ИК-Фурье-спектры соединений, полученных на поверхности растворов и перенесенных затем на поверхность пластин кремния, регистрировали на спектрофотометре ФСМ-2201 (Россия) по методике пропускания. В качестве образца сравнения использовали пластину кремния без нанесенного слоя. Рентгеновские дифрактограммы получали с помощью дифрактометра Rigaku MiniFlex II (CuK_α -излучение, 30 кВ, 10 мА, Япония). Для измерения углов смачивания использовали гониометр Open Science (Россия), оснащенный цифровой камерой TouPCam (КНР). Угол смачивания для чистой пластины кремния, которая служила в качестве подложки, составлял 57°. Для измерения угла 1 мкл деионизованной воды с помощью микродозатора Thermo Scientific Light (США) наносили на поверхность образца с расстояния 2 мм. Для каждого образца было проведено 3–4 измерения по поверхности, расчет контактных углов выполнен с использованием специализированной программы DropShape.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первой стадии работы был выполнен синтез и исследование слоев, образующихся в течение 5, 10, 20, 40 и 60 мин на поверхности растворов указанных солей при взаимодействии с аммиаком, который выделяется из его водных растворов с концентрациями 10.0, 5.0 и 1.0 моль/л. Установлено, что при обработке в течение 20 мин газообразным NH_3 , получаемым при испарении 1 М раствора NH_4OH , толщина синтезируемых слоев составляет 50–100 нм, именно эти значения были выбраны в качестве оптимальных для исследования таких слоев указанными выше методами и изучения ряда их свойств. Использование при синтезе больших концентраций растворов NH_4OH приводит к образованию на поверхности растворов данных солей слоев большей толщины, в которых наноллисты имеют более плотную “упаковку”, и это затрудняет их исследование.

Как следует из данных СЭМ (рис. 1), после взаимодействия NH_3 с поверхностью раствора $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ на ней образуется слой с морфологией произвольно ориентированных наноллистов, среди которых значительная часть наноллистов ориентирована вертикально по отношению к границе раздела раствора с воздухом. Можно отметить, что толщина таких наноллистов составляет 5–10 нм и они являются сплошными. После термообработки в них появляются отверстия размером 5–20 нм, и с увеличением температуры прогрева число таких отверстий существенно возрастает. Так, например, на микрофотографии обработанного при 300°C образца (рис. 1б) можно заметить массив отверстий, находящихся друг от друга на расстоянии 10–20 нм. Наличие в наноллистах отверстий указанных размеров можно наблюдать и на электронных микрофотографиях, полученных методом ПСЭМ (рис. 2). Анализ других (не приведенных на рис. 1) микрофотографий по-

зволяет сделать вывод о латеральных размерах синтезированных наноллистов и констатировать, что они достигают нескольких микрон.

Изучение приведенных на рис. 3 электронных микрофотографий показало, что на поверхности раствора $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ после ее обработки газообразным аммиаком образуются слои, состоящие из совокупности наноллистов, ориентированных вдоль поверхности. Кроме того, наноллисты являются перфорированными с размерами отверстий 10–40 нм и латеральными размерами в несколько микрон. Прогрев таких слоев на воздухе приводит к увеличению числа отверстий.

Наряду с указанными образцами методом СЭМ была изучена серия образцов, представленных слоями, которые образовывались на поверхности растворов смесей $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. При этом в ходе синтеза задавали различное соотношение концентраций солей в растворе и определяли соотношение концентраций атомов марганца и цинка в слоях методом РСМА (на рисунках не показано). Установлено, что при 20%-ной концентрации катионов марганца в растворе удается достичь его 12–15%-ной атомной концентрации в слое. Такие образцы, по нашему мнению, могут представлять интерес для дальнейших исследований. В этой связи именно образцы отмеченного состава были изучены более подробно. В частности, исследование их методом СЭМ показало (рис. 4) наличие наноразмерных отверстий на уровне 10–20 нм у образца сразу после синтеза и высушивания в атмосфере воздуха.

Исследование состава синтезированных слоев методом ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 5а, 5б) позволило установить, что спектр Zn-содержащего слоя характеризуется наличием полос поглощения, характерных для основного ацетата цинка $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Так, согласно [27], полосы поглощения с максимумами при 1545, 680

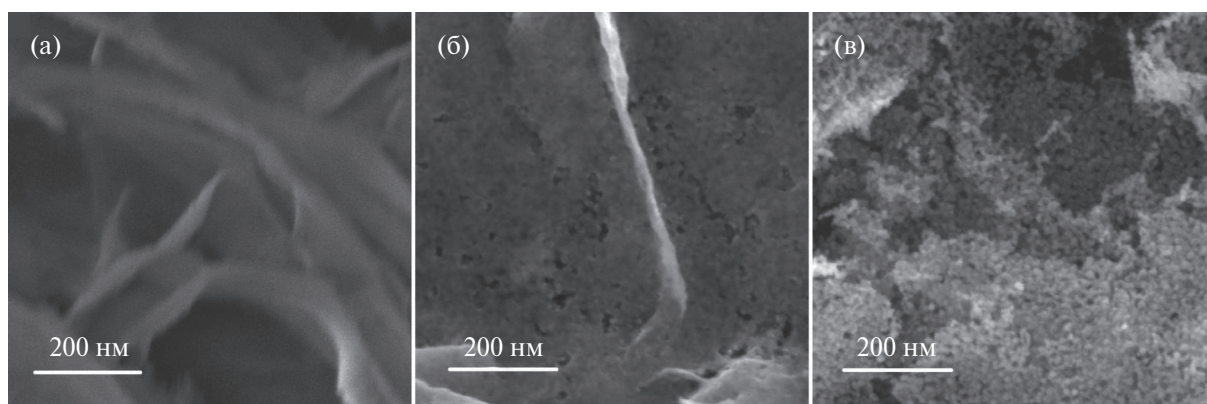


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии слоев, образующихся на поверхности раствора $\text{Zn}(\text{OAc})_2$: а – исходный образец, б – образец, прогретый на воздухе при 150°C, в – образец, прогретый на воздухе при 300°C.

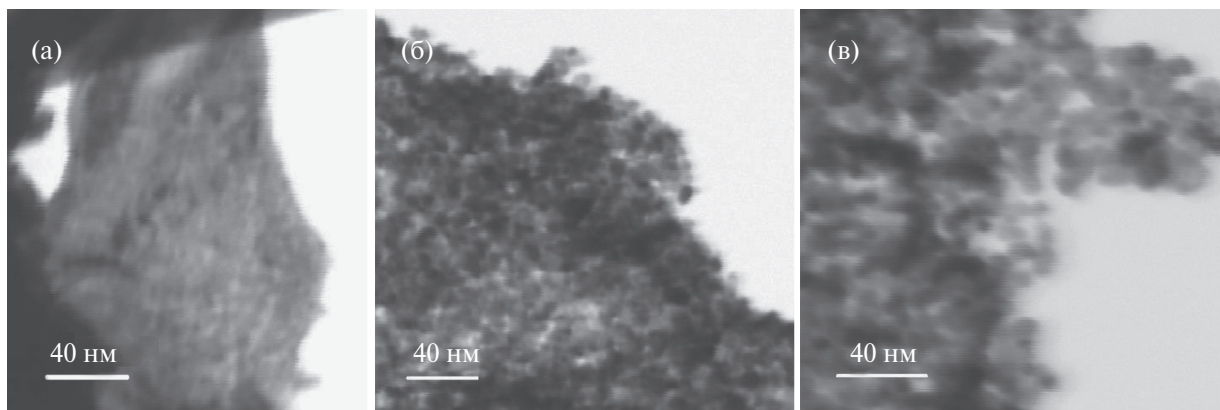


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии фрагментов слоев, образующихся на поверхности раствора $\text{Zn}(\text{OAc})_2$: а — исходный образец, б — образец, прогретый на воздухе при 150°C , в — образец, прогретый на воздухе при 300°C .

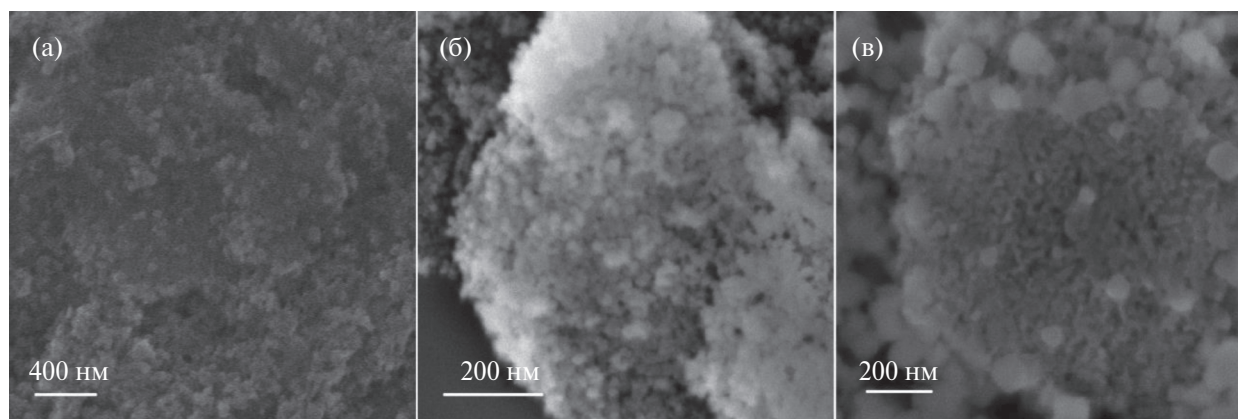


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии слоев, образующихся на поверхности раствора $\text{Mn}(\text{OAc})_2$: а — исходный образец, б — образец, прогретый на воздухе при 150°C , в — образец, прогретый на воздухе при 300°C .

и 615 см^{-1} обусловлены различного типа валентными и деформационными колебаниями $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, $\alpha(\text{COO})$ и $\pi(\text{COO})$ в карбоксильной группе ацетат-аниона, а широкие полосы с максимумами при 3470 и 3380 см^{-1} — валентными колебаниями связей O—H в молекулах воды и Zn—OH -группах, их низкочастотное плечо, возможно, соответствует валентным колебаниям связей N—H в адсорбированных молекулах аммиака. Слабые по интенсивности на фоне поглощения от широких полос в области $3600\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения при 2900 см^{-1} и более заметные полосы с максимумами при 1393 , 1328 и 1015 см^{-1} можно отнести соответственно к валентным и деформационным колебаниям связей C—H в —CH_3 -группах. Полоса поглощения с максимумом при $460\text{—}420\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания Zn—OH в гидроксиде цинка. После прогрева на воздухе спектр существенно изменяется. Наиболее значительные изменения наблюдаются в области полос поглощения, характерных для ацетат-анионов и молекул воды, интенсивность которых уменьшается после обработки при температуре 150°C , а после

прогрева образца до 450°C эти полосы уже не наблюдаются в его спектре. При этом начиная с температуры 150°C в спектре в области 400 см^{-1} появляются полосы, относящиеся к поглощению связей Zn—O в оксиде.

Довольно информативными являются и ИК-спектры Mn -содержащих слоев (рис. 56). Так, в спектре исходного образца можно идентифицировать полосы поглощения с максимумами при 3400 , 3163 , 943 , 804 , 642 и 502 см^{-1} . Первые две полосы следует отнести соответственно к валентным колебаниям OH -групп в молекулах воды и NH -групп в молекулах аммиака, полосы с максимумами при 943 и 804 см^{-1} — к валентным колебаниям связей Mn=O , а полосы при 642 и 502 см^{-1} — к валентным колебаниям связей Mn—O в составе металлоокислородных полиэдров с тетрагональной и октаэдрической координацией [28] оксида марганца Mn_3O_4 с кристаллической структурой, подобной таковой для гаусманита. После прогрева образца в его спектре остаются только полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей Mn—O .

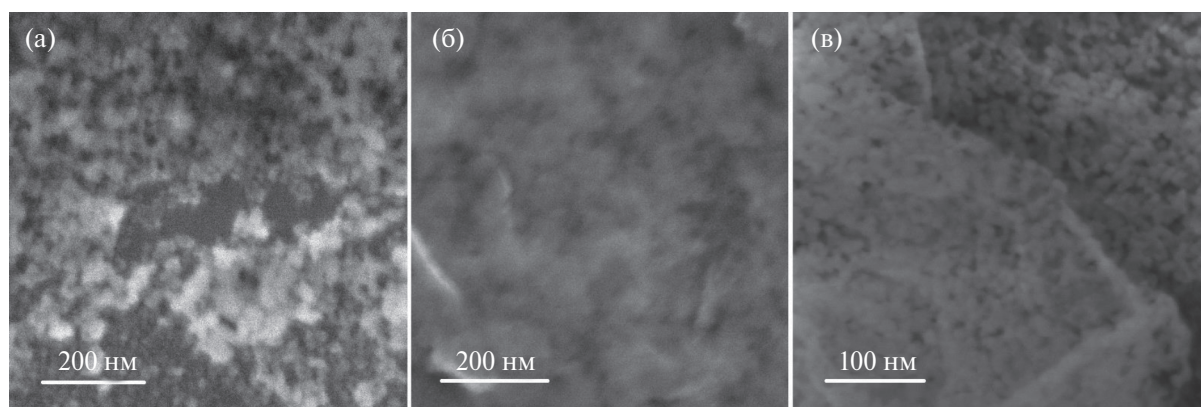


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии слоев, образующихся на поверхности раствора смеси $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ и $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, взятых в соотношении 4:1: а – исходный образец, б – образец, прогретый на воздухе при 150°C , в – образец, прогретый на воздухе при 300°C .

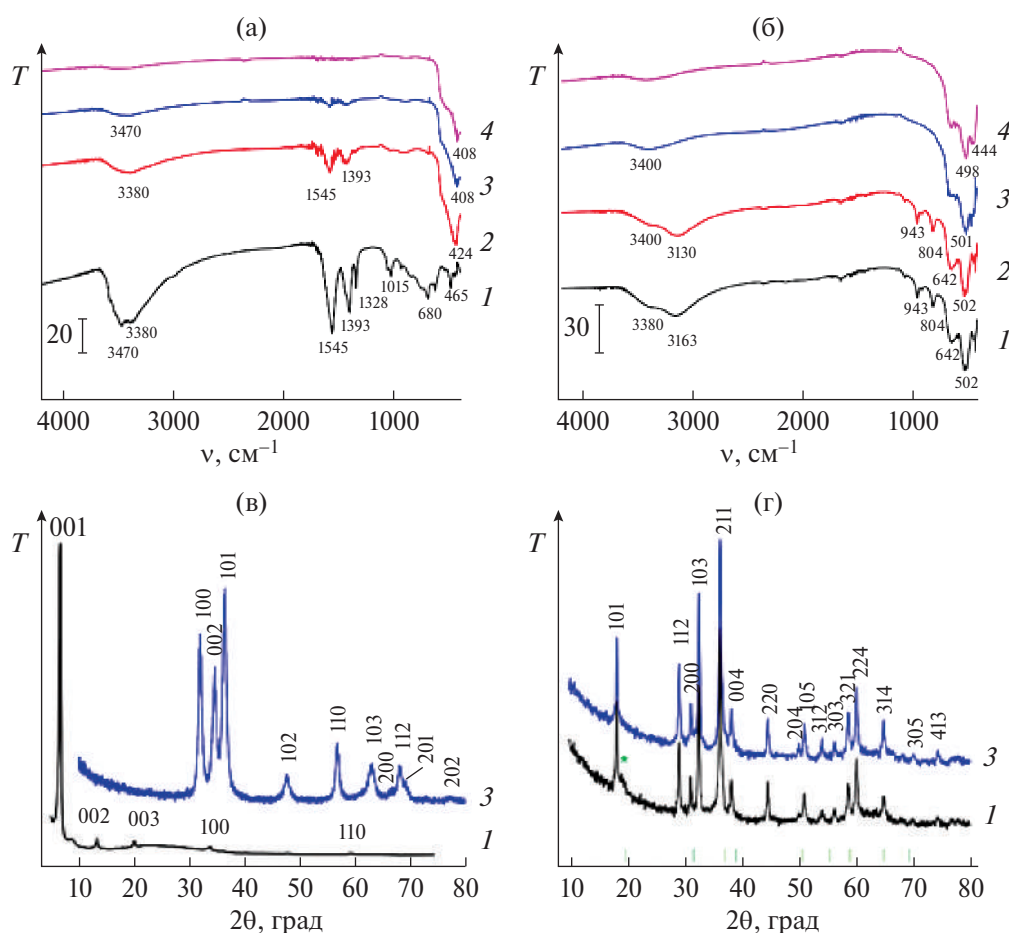


Рис. 5. ИК-Фурье-спектры (а, б) и рентгеновские дифрактограммы (в, г) слоев, полученных на поверхности растворов $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (а, в) и $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (б, г): 1 – исходные образцы, 2–4 – образцы, прогретые на воздухе при 150, 300 и 450°C соответственно.

Результаты РФА, приведенные на рис. 5в, подтверждают данные ИК-Фурье-спектроскопии о формировании на поверхности раствора $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ слоя $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со слоистой структурой [29], изоструктурной основному карбонату

цинка $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Обращает на себя внимание тот факт, что на дифрактограмме образца после термообработки при 300°C (синяя линия на рис. 5в) присутствуют интенсивные максимумы при $2\theta = 36.4^\circ, 32.0^\circ, 34.6^\circ$ и др., однозначно свидетель-

ствующие о формировании ZnO с кристаллической структурой вюрцита (*P63mc*) [30].

Рентгенограммы соединений марганца приведены на рис. 5г, из которого видно, что в составе синтезированного слоя присутствует оксид марганца Mn_3O_4 со структурой, подобной гаусманиту (пр. гр. *I41/amd*) [31]. Однако на рентгенограмме наблюдается также малоинтенсивный пик при $2\theta = 19.0^\circ$, который можно отнести к нанокристаллам со структурой, подобной пирохроиту $Mn(OH)_2$ [32]. После термообработки образца на его дифрактограмме остаются только максимумы, относящиеся к кристаллической решетке гаусманита Mn_3O_4 .

При обсуждении полученных результатов в первую очередь следует отметить, что образование на поверхности раствора $Zn(OAc)_2$ произвольно ориентированных нанолистов $Zn(OH)_{2-x}(CH_3COO)_x \cdot nH_2O$ можно объяснить в рамках развитой в работе [33] модели о различных стадиях формирования нанолистов с учетом их роста как вдоль границы раздела, так и в глубь раствора. По нашему мнению, при образовании Zn-содержащего слоя наблюдается именно такая ситуация. В то же время, как показывает опыт, при синтезе Mn_3O_4 образуются слои, состоящие из нанолистов, расположенных преимущественно вдоль границы раздела. Очевидно, на первом этапе синтеза при гидролизе ацетатных аквакомплексов Mn(II) на поверхности раствора образуется слой $Mn(OH)_2$, состоящий из нанокристаллов с морфологией нанолистов, и только потом под влиянием кислорода воздуха в слабощелочной среде образуются нанокристаллы Mn_3O_4 , которые повторяют данную морфологию. При этом изменение степени окисления катионов марганца приводит к разрыву части марганец-кислородных связей и затем к образованию в этих нанолистах наноразмерных отверстий. Характерно, что такие отверстия наблюдаются и в нанолистах основного ацетата цинка, допированных катионами марганца. По-видимому, допирование приводит к разрыву части химических связей $Zn-O-Zn$ и этот эффект не дает возможности сформироваться сплошной сетке химических связей.

Как показали наши эксперименты, образование таких наноразмерных отверстий в нанолистах существенно изменяет их смачиваемость водой (рис. 6). Например, если слой $Zn(OH)_{2-x}(CH_3COO)_x \cdot nH_2O$ на поверхности кремния задает угол смачивания 113° , свидетельствующий о достижении эффекта гидрофобности, то слой Mn_3O_4 имеет контактный угол 28° , что указывает на высокую гидрофильность поверхности. Для объяснения этого явления можно высказать предположение об определяющей роли

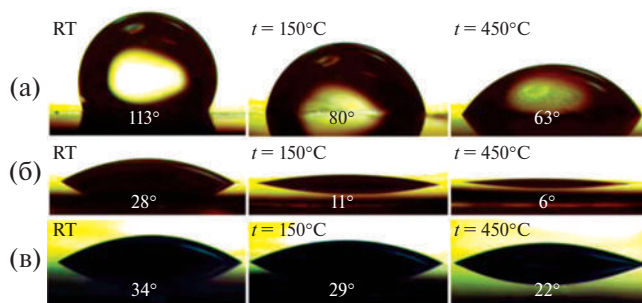


Рис. 6. Микрофотографии капель воды, нанесенных на поверхность исследуемых слоев на кремнии: а – слои получены на поверхности раствора $Zn(OAc)_2$; б – на поверхности раствора $Mn(OAc)_2$; в – на поверхности раствора смеси $Zn(OAc)_2$ и $Mn(OAc)_2$, взятых в соотношении 4 : 1. Температура обработки образцов после синтеза и значения углов смачивания в градусах указаны на каждой из микрофотографий (RT – комнатная температура).

ориентации нанолистов по отношению к подложке. Подобный эффект наблюдался ранее, например, в работах [34–36], и к настоящему времени является уже общепризнанным отмеченный нами факт влияния ориентации нанолистов на поверхности подложки на степень ее гидрофобности.

Среди приведенных на рис. 6 результатов обращает на себя внимание уменьшение углов смачивания в ряду термически обработанных на воздухе образцов. Так, после прогрева образцов при $450^\circ C$ для Zn-содержащего слоя угол смачивания становится равным 63° , а для Mn-содержащего – 6° . Последнее значение, несомненно, свидетельствует о достижении эффекта супергидрофильности. Это можно объяснить тем, что прогрев образцов приводит к появлению в них большего числа отверстий, за счет чего при смачивании водой на поверхности образуется больше OH-групп, которые и задают меньшие углы смачивания.

Важно, что углы смачивания образцов с мультислоями, полученными при последовательном нанесении на кремний слоя $Zn(OH)_{2-x}(CH_3COO)_x \cdot nH_2O$, а затем слоя Mn_3O_4 , отличаются от углов смачивания образцов, полученных при последовательном нанесении на первой стадии слоя Mn_3O_4 , а потом $Zn(OH)_{2-x}(CH_3COO)_x \cdot nH_2O$. В первом случае такие углы равны 27° , во втором – 61° (на рис. 6 не показаны). Не вызывает сомнения, что эти результаты открывают новые возможности по “химическому конструированию” новых наноразмерных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При обработке поверхности водных растворов $Mn(OAc)_2$ и $Zn(OAc)_2$ в атмосфере воздуха газо-

образным NH_3 на их поверхности формируются соответственно слои нанокристаллов Mn_3O_4 и $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что Mn-содержащий слой состоит из совокупности перфорированных наноллистов, ориентированных вдоль границы раздела, а слой $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — из произвольно ориентированных наноллистов, в том числе вертикально по отношению к поверхности подложки. Прогрев последних слоев в атмосфере воздуха приводит к образованию ZnO с кристаллической структурой вюрцита и морфологией перфорированных наноллистов с отверстиями размером 5–20 нм и сравнительно плотным их расположением на поверхности (10–20 нм друг от друга). Допирование $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ катионами Mn(II) способствует получению перфорированных наноллистов с отверстиями на уровне 10–20 нм уже на стадии их синтеза. Слои наноллистов отмеченных составов, нанесенные на поверхность кремния, существенно изменяют углы его смачивания водой, и для образца со слоем Mn_3O_4 после прогрева его на воздухе при температуре 450°C может быть достигнут эффект супергидрофильности. Впервые показано, что при использовании этого метода возможно последовательное многократное нанесение синтезированных слоев на поверхность подложки и данные “мультислои” могут проявлять новые свойства.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам “Нанотехнологии” и “Рентгенодифракционные методы исследования” Санкт-Петербургского государственного университета за выполненные исследования экспериментальных образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Обоснование методики послойного синтеза мультислоев и изучение степени их гидрофильности выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-19-00566).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Osada M., Sasaki T. // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 2. P. 210.
<https://doi.org/10.1002/adma.201103241>
2. Yapyrintsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 6. P. 629.
<https://doi.org/10.1070/rcr4920>
3. Aslanov L.A., Dunaev S.F. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 9. P.
<https://doi.org/882.10.1070/rcr4806>
4. Khan K., Tareen A.K., Aslam M. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. № 45. P. 21622.
<https://doi.org/10.1039/c9nr05919a>
5. Tsukanov A.A., Turk B., Vasiljeva O. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 4. P. 650.
<https://doi.org/10.3390/nano12040650>
6. Mei L., Zhu S., Yin W. et al. // Theranostics. 2020. V. 10. № 2. P. 757.
<https://doi.org/10.7150/thno.39701>
7. Wang L., Takada K., Kajiyama A. et al. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 23. P. 4508.
<https://doi.org/10.1021/cm0217809>
8. Kaneva M.V., Tolstoy V.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 11. P. 2339.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222110184>
9. Wu G., Wu X., Zhu X. et al. // ACS Nano. 2022. V. 16. № 7. P. 10130.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.2c02841>
10. Zhou M., Lou X.W., Xie Y. // Nano Today. 2013. V. 8. № 6. P. 598.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.12.002>
11. Haque F., Daeneke T., Kalantar-zadeh K. et al. // Nano-Micro Lett. 2018. V. 10. № 2. P. 23.
<https://doi.org/10.1007/s40820-017-0176-y>
12. Tolstoy V.P., Gulina L.B., Golubeva A.A. et al. // J. Solid State Electrochem. 2019. V. 23. № 2. P. 573.
<https://doi.org/10.1007/s10008-018-04165-6>
13. Korotcenkov G., Tolstoy V.P. // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 2. P. 237.
<https://doi.org/10.3390/nano13020237>
14. Tolstoy V.P., Gulina L.B., Meleshko A.A. // Russ. Chem. Rev. 2023. V. 92. № 3. P. RCR5071.
<https://doi.org/10.57634/RCR5071>
15. Zhang Q., Chen D., Song Q. et al. // Surf. Interfaces. 2021. V. 23. P. 100979.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100979>
16. Peng L., Fang Z., Zhu Y. et al. // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. № 9. P. 1702179.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201702179>
17. Peng L., Xiong P., Ma L. et al. // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 15139.
<https://doi.org/10.1038/ncomms15139>
18. Gicha B.B., Tufa L.T., Kang S. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 6. P. 1388.
<https://doi.org/10.3390/nano11061388>
19. Nazarian-Samani M., Haghighat-Shishavan S., Nazarian-Samani M. et al. // Prog. Mater. Sci. 2021. V. 116. P. 100716.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100716>
20. Napi M.L.M., Sultan S.M., Ismail R. et al. // Materials. 2019. V. 12. № 18. P. 2985.
<https://doi.org/10.3390/ma12182985>

21. *Abinaya K., Sharvanti P., Rajeswari Yogamalar N.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2023. V. 14. № 4. P. 454.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2023-14-4-454-466>
22. *Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Smirnov D.V. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. № 6. P. 1560.
<https://doi.org/10.1134/S1070363223060282>
23. *Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 4. P. 539.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040143>
24. *Julien C.M., Mauger A.* // *Nanomaterials.* 2017. V. 7. № 11. P. 396.
<https://doi.org/10.3390/nano7110396>
25. *Makvandi P., Wang C., Zare E.N. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 22. P. 1910021.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201910021>
26. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Solovov A.A. et al.* // *Prog. Nat. Sci.* 2020. V. 30. № 3. P. 279.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.05.001>
27. *Ishioka T., Shibata Y., Takahashi M. et al.* // *Spectrochim. Acta, Part A.* 1998. V. 54. № 12. P. 1827.
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00063-8)
28. *Dubal D.P., Dhawale D.S., Salunkhe R.R. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. № 7. P. A812.
<https://doi.org/10.1149/1.3428675>
29. *Poul L., Jouini N., Fiévet F.* // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 10. P. 3123.
<https://doi.org/10.1021/cm991179j>
30. *Sabine T.M., Hogg S.* // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. № 11. P. 2254.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869005528>
31. *Aminoff G.* // *Z. Kristallogr.* 1926. V. 64. № 63. P. 222.
32. *Wyckoff R.W.G.* *Crystal Structures.* N.Y.: Interscience Publishers, 1963. 134 p.
33. *Strykanova V.V., Gulina L.B., Tolstoy V.P. et al.* // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 25. P. 15728.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02258>
34. *Su B., Li M., Shi Z. et al.* // *Langmuir.* 2009. V. 25. № 6. P. 3640.
<https://doi.org/10.1021/la803948m>
35. *Gulina L.B., Gurenko V.E., Tolstoy V.P. et al.* // *Langmuir.* 2019. V. 35. № 47. P. 14983.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02338>
36. *Masuda Y., Ohji T., Kato K.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. № 3. P. 1666.
<https://doi.org/10.1021/am201811x>

2D NANOCRYSTALS OF ZINC AND MANGANESE(II,III) OXIDES WITH MORPHOLOGY OF PERFORATED NANOFILAKES OBTAINED USING HYDROLYSIS REACTIONS OF $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ AND $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ BY GASEOUS AMMONIA ON THE SURFACE OF THEIR AQUEOUS SOLUTIONS

V. P. Tolstoy, L. B. Gulina, and E. E. Shilovskikh

Institute of Chemistry Saint Petersburg University, Saint Petersburg, 198504 Russia

The paper shows for the first time that 2D ZnO nanocrystals with the structure of wurtzite and Mn_3O_4 hausmanite and morphology of perforated nanofilakes can be obtained on the basis of compounds that are formed as a result of reactions occurring on the surface of aqueous solutions of acetates of the corresponding metals when it is treated in air atmosphere with gaseous NH_3 . Application of the marked nanocrystals on the silicon surface makes it hydrophobic in the case of ZnO and superhydrophilic in the case of Mn_3O_4 . Using the proposed synthesis technique, sequential and multiple deposition of these compounds on the substrate surface can be performed and such “multilayers” can exhibit new properties.

Keywords: hausmanite, basic zinc acetate, wurtzite, perforated nanofilakes, layer-by-layer deposition

УДК 544.4+548.3+538.9

РЕЛАКСАЦИЯ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ КРЕМНИЕМ В ПРОЦЕССЕ СОГЛАСОВАННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ

© 2024 г. С. А. Кукушкин^{а, *}, А. В. Осипов^а^аИнститут проблем машиноведения РАН, Большой пр-т, 61, Санкт-Петербург, 198905 Россия

*e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 08.11.2023 г.

Дано микроскопическое описание химического превращения кристалла кремния в кристалл карбида кремния в результате реакции с газом монооксида углерода через поверхность (111). Для этого использован метод функционала плотности в спин-поляризованном приближении PBE. Методом NEB установлены все промежуточные (адсорбционные) состояния и единственное переходное состояние. Показано, что переходное состояние представляет собой треугольник Si–O–C со связями длиной 1.94, 1.24, 2.29 Å. Рассчитан энергетический профиль данного химического превращения. Обнаружено, что оборванные связи приводят в процессе превращения к появлению как электрических, так и магнитных полей. Установлено, что релаксация упругой энергии обеспечивает эффективное упорядочивание растущего кристалла вследствие ослабления связей у нужных атомов. Именно поэтому поверхность (111) является оптимальной для роста карбида кремния данным методом для полупроводниковых приложений.

Ключевые слова: химическая эпитаксия, карбид кремния, метод функционала плотности, метод упругих лент, широкозонные полупроводники, химическая конверсия

DOI: 10.31857/S0044457X24030065 EDN: YE0UXE

ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей интеграции в кремниевую электронику новых полупроводниковых материалов, таких как карбид кремния (SiC), нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия (AlN), нитрид бора (BN), оксид галлия (Ga₂O₃), оксид цинка (ZnO), является синтез эпитаксиальных пленок этих материалов на кремнии [1]. Поскольку кристаллические решетки указанных материалов не соответствуют кремнию, вырастить их качественные слои непосредственно на кремнии традиционными методами невозможно. Поэтому вначале на кремний наносят тонкий буферный слой какого-либо материала с подходящей кристаллической решеткой и лишь затем основную пленку. Практика показала, что одним из лучших и универсальных буферных слоев на кремнии является карбид кремния, решетка которого вполне соответствует всем перечисленным материалам [2]. Однако если вырастить буферный слой карбида кремния на кремнии стандартными методами MBE или MOCVD, он будет содержать слишком большое количество дислокаций несоответствия, так как параметр несоответствия решеток SiC и Si равен ~20%. Несколько лет назад был разработан новый метод эпитаксии пленок SiC на Si за счет химиче-

ской реакции монооксида углерода (CO) с самой кристаллической подложкой Si [3, 4], т.е. за счет химической конверсии кристалла Si в кристалл SiC. В этом методе, который называется методом согласованного замещения атомов (MCSA), кристаллическая пленка SiC растет не на поверхности подложки, как обычно, а изнутри. Было показано, что дислокаций несоответствия решеток в тонких пленках SiC практически нет, а пленки других полупроводниковых материалов очень хорошо растут на гибридных подложках Si с полученным таким образом буферным слоем SiC [3, 4].

В работах [5, 6] было дано термодинамическое и кинетическое объяснение гетерогенного синтеза SiC из Si за счет взаимодействия с CO. В частности, было показано, что если давление CO ниже критического (в условиях равновесия при температуре 1250°C оно равно 70 Па), то SiO₂ не образуется, а реакция между Si и CO идет по следующему пути:



Результаты Оже- и ИК-спектроскопии полученных образцов полностью подтвердили отсутствие атомов кислорода как внутри образцов, так и на их поверхности [5, 6].

Анализ показал, что упорядочивание SiC идет совершенно по-разному на разных поверхностях Si. В частности, дифракция рентгеновских лучей однозначно показывает, что наиболее качественные пленки SiC растут на поверхности Si(111) [7], так как в этом случае имеются только пики кубического поли типа SiC-3C, соответствующие направлениям (111) и (222). Для других ориентаций подложки Si, например (001) и (011), пик (111) кубического поли типа SiC-3C также достаточно заметен и выделяется на рентгеновских дифрактограммах как один из основных пиков. Это связано с тем, что плоскости (001) и (011) Si конвертируются при росте именно в плоскости (111) SiC-3C, а плоскости (001) и (011) образуются как дефекты этих плоскостей [8, 9]. Данное обстоятельство объясняется тем, что именно в направлении (111) релаксация упругой энергии, возникающей в кремнии при протекании химической реакции замещения (1), наиболее эффективна, так как атом углерода, замесивший атом кремния в кристалле, смещается под действием упругой энергии в направлении (111) [8]. Такая конструкция атома углерода и кремниевой вакансии получила название дилатационного диполя [10] из-за сильной дилатации в кристалле, вызванной этими точечными дефектами. Подробная теория упругих полей, возникающих в таких системах, была создана в работах [10, 11]. При этом не учитывались квантово-механические эффекты, эффекты, связанные с магнитным полем (и атомы, и вакансии в некоторых случаях приобретают спин), а также симметричные эффекты, возникающие из-за конкретных групп симметрий исходного кристалла, переходного состояния и продукта реакции.

Необходимо подчеркнуть, что если модели протекания химических реакций в газах и жидкостях достаточно хорошо разработаны [12], то теоретические модели, описывающие химические превращения одного кристалла в другой, практически отсутствуют [13]. В данной работе методом функционала плотности дано микроскопическое описание химической реакции (1) согласованного замещения атомов, протекающей на поверхности Si(111), т.е. превращения слоя Si(111) в слой SiC-3C(111). Вычислен энергетический профиль данного превращения, найдены все промежуточные адсорбционные состояния, переходное состояние и рассчитана их энергия. Показано, как именно и почему поверхность (111) ориентирует растущий карбид кремния кубического поли типа SiC-3C.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследуемая система была построена следующим образом. Вначале из элементарной ячейки кремния с кубической симметрией $Fd\bar{3}m$ создали поверхность с направлением (111) по оси z и толщиной $\sim 15 \text{ \AA}$. Затем из нее сделали суперъячейку размером 4×4 по осям x и y , т.е. размером $15.36 \times 15.36 \text{ \AA}$. После этого над поверхностью добавили слой вакуума толщиной $\sim 15 \text{ \AA}$. Нижняя часть поверхности была терминирована атомами водорода, чтобы частично экранировать нежелательное взаимодействие по оси z через граничные условия [14]. Полученная таким образом суперъячейка размером $15.36 \times 15.36 \times 30 \text{ \AA}$, содержащая 160 атомов кремния и 16 атомов водорода, представлена на рис. 1. Все атомы зациклены через периодические граничные условия по всем трем направлениям. В дальнейшем для простоты изображения атомы водорода, играющие вспомогательную роль, на рисунках не показаны. Приведенная техника создания поверхности кристалла является стандартной [14].

Для описания состояния исходных реагентов, т.е. поверхности Si(111) и молекулы CO, в середину слоя вакуума исследуемой системы помещали молекулу CO, центр тяжести которой оставался неподвижным, после чего геометрию системы оптимизировали, т.е. находили минимум полной энергии системы в зависимости от координат всех атомов при постоянстве размеров самой суперъячейки. Подчеркнем, что искусственно поверхность Si(111) не подвергали реконструкции, так как при указанных условиях в экспериментах реконструкцию поверхности никогда не наблюдали ни для Si(111), ни для SiC-3C(111). Процедуру оптимизации геометрии выполняли методом функционала плотности (Density Functional Theory (DFT)) в обобщенном градиентном приближении (Generalized Gradient Approximation (GGA)) с использованием псевдопотенциалов, использующих метод проекционных присоединенных волн (PAW) [15]. Для вычисления обменно-корреляционной энергии использовали функционал PBE [16]. Расчеты проводили в программном пакете Medea-Vasp [16] в базисе плоских волн и в спин-поляризованном приближении [15]. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах составляла 400 эВ. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовали сетку k -точек, генерируемую по схеме Монхорста–Пака, расстояние между которыми было $\sim 0.24^{-1}$, что соответствовало разбиению $2 \times 2 \times 1$ [15]. Функционал PBE был выбран потому, что он адекватно учитывает обменно-корреляционные эффекты, очень хорошо оптимизирует геометрию и лучше всех рассчитывает магнитные

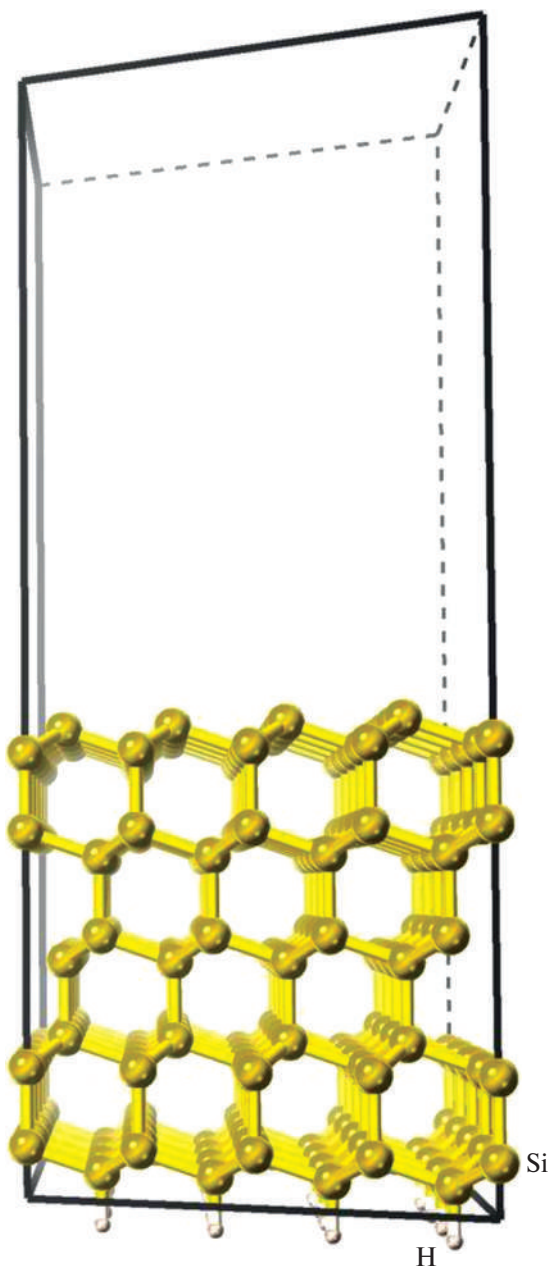


Рис. 1. Исследуемая суперъячейка с периодическими граничными условиями, описывающая поверхность Si(111).

моменты в кристаллах, которые в данном случае очень важны. Аналогично описывали продукты реакции, т.е. поверхность Si(111) с одним атомом Si, замещенным на атом C, и молекулу SiO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты оптимизации геометрии для реагентов R и продуктов реакции P приведены на рис. 2 (здесь и далее показана лишь часть суперъячейки, для того чтобы дать более крупный план). Важно подчеркнуть, что поверхность Si(111) оказалась очень “мягкой” по отношению к замещению атома Si на атом C. Следует

отметить, что отнюдь не произвольный атом Si может быть замещен на атом C, а только тот атом поверхности, у которого не хватает одной связи. Тот факт, что именно эти атомы поверхности подвержены химическому воздействию, отмечался еще в монографии [17]. Замещение других атомов C менее выгодно на величину порядка ≥ 1 эВ. После того как произошло замещение, атом C смещается вниз по оси z, т.е. в направлении (111), в полном соответствии с концепцией дилатационных диполей [10]. Кроме того, шесть других атомов Si поверхности, наоборот, поднимаются по оси z, чтобы уменьшить упругую энергию, возникшую из-за того, что укоротились три химические связи (Si–Si заменились на Si–C) (рис. 2). После этого сразу шесть атомов Si оказываются еще более слабо связанными с поверхностью, и именно они будут замещены на атомы C следующими. Энергетическая выгода при этом также составляет >1 эВ. Полученная при этом “предкарбидная” структура поверхности представлена на рис. 3. Ее характерной особенностью является почти плоская структура верхнего слоя атомов Si и C. Теперь ослаблена часть атомов Si уже во втором ряду сверху, так как длина их связей Si–Si равна ~ 2.45 Å вместо 2.35 Å. И следующими будут замещены именно они. Далее окажутся ослабленными уже другие атомы Si, в частности незамещенные атомы Si в верхнем ряду, и именно они будут вступать в химическую реакцию. Во всех случаях разница в энергии замещения между ослабленными и неослабленными атомами Si составляет 1.0–1.5 эВ, т.е. эта разница очень велика и “неправильные” атомы не могут вступить в реакцию замещения. Таким образом, релаксация упругой энергии в кристалле после замещения очередного атома определяет, какие атомы будут замещены следующими. Самое главное, что тем самым определяется ориентация кристалла SiC, растущего в направлении (111), т.е. ориентация исходной подложки обеспечивает ориентированный рост пленки продукта реакции, сводя к минимуму количество ориентационных дефектов.

После того как в “предкарбидной” структуре заместятся оставшиеся атомы Si, она превращается в собственно слой карбида кремния. На этой стадии (стадия “усадки”) все атомы согласованно смещаются таким образом, что каждая пятая ячейка карбида кремния точно “стыкуется” с каждой четвертой ячейкой кремния (различия в их параметрах не более 0.1%). Именно это свойство и позволяет получить упорядоченную, без дислокаций несоответствия пленку SiC. Химические связи в остальных ячейках разрываются, и на их месте образуются поры. В результате формируется эпитаксиальный слой SiC, висящий над порами, как “мост на сваях” [18]. При

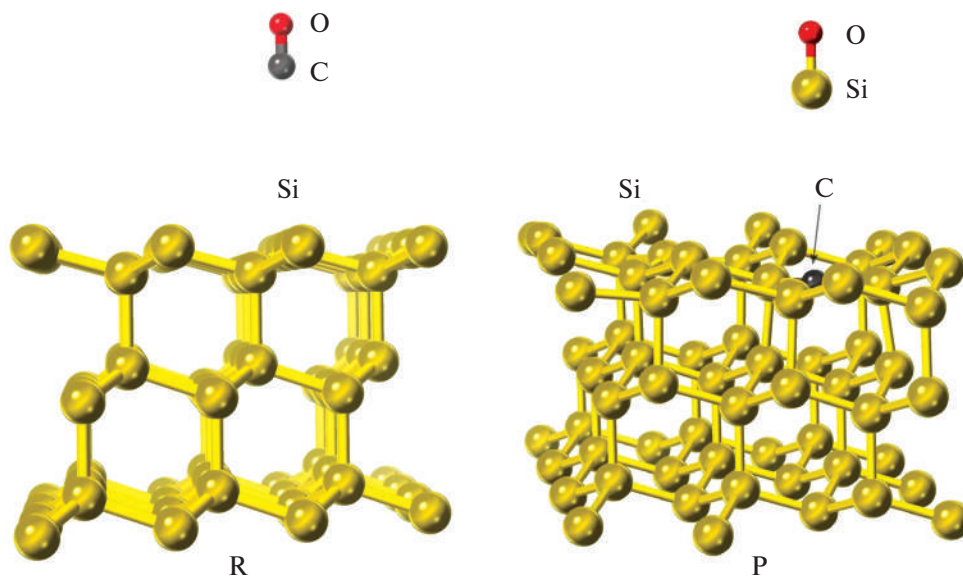


Рис. 2. Исходные реагенты R и конечные продукты реакции P после оптимизации геометрии.

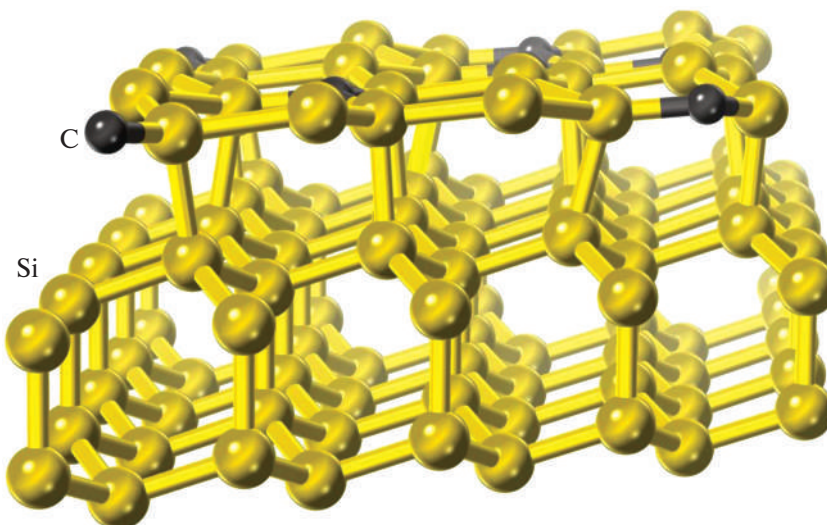


Рис. 3. “Предкарбидная” структура поверхности Si после замещения половины возможных атомов верхнего слоя на атомы C.

этом площадь контакта пленки карбида кремния с поверхностью кремния становится меньше на величину площади пор, над поверхностью которых лежит пленка карбида кремния. Часть атомов Si на гранях (111) на межфазной границе подвергается кратковременному сжатию с давлением порядка 100 ГПа, возникающему в процессе усадки материала. Отделяясь от кремниевой матрицы, кремний подвергается аномально сильному сжатию со стороны карбида кремния. “Схлопывание” соответствует фазовому переходу из метастабильного состояния с растянутыми связями, в котором четыре ячейки SiC согласуются с четырьмя ячейками Si, в стабильную фазу SiC, в которой уже пять ячеек SiC согласуются с четырьмя ячейками Si, а связи Si–C искажены го-

раздо меньше ($\sim 0.1\%$). В результате подобной усадки каждая пятая химическая связь SiC полностью согласуется с каждой четвертой связью Si, остальные связи либо рвутся (отсюда и возникают кремниевые вакансии), либо подвергаются сжатию [19].

Важную роль в релаксации энергии системы в данном случае играют электрические и магнитные поля. Расчеты методом функционала плотности показывают, что атомы углерода, участвовавшие в замещении, приобретают положительный заряд. На рис. 4 в “предкарбидной” структуре кремния красным цветом выделены зоны положительного заряда с плотностью $\sim 0.6 e/\text{\AA}^3$, где e — заряд электрона. Поэтому легирование исходного кремния бором или фосфором может сильно повлиять на рас-

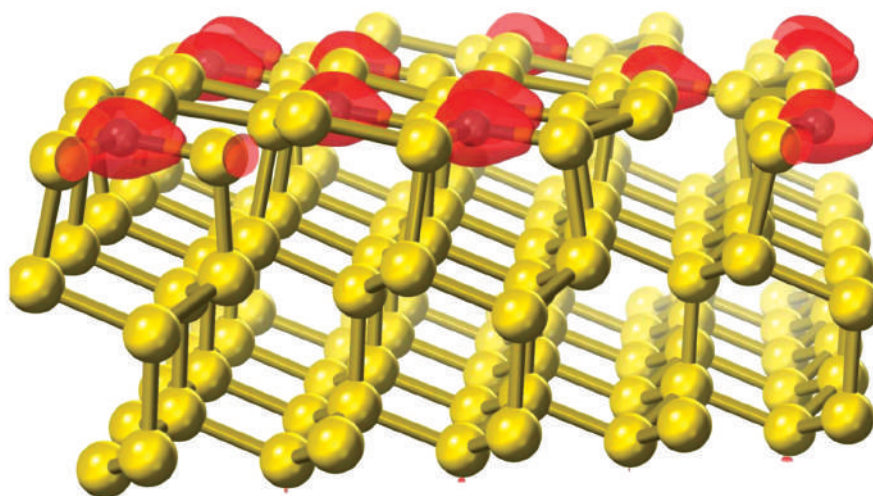


Рис. 4. Зоны положительного заряда в “предкарбидной” структуре кремния с плотностью $>0.6 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

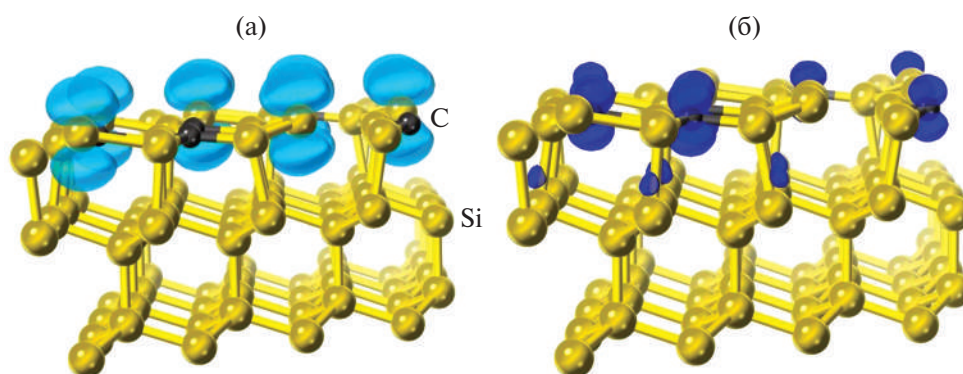


Рис. 5. Разница в плотности электронов со спином вверх и спином вниз в “предкарбидной” структуре кремния. Граница области светло-синего цвета соответствует разности $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (а), граница области темно-синего цвета – разности $-0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (б).

пределение электрических полей в зоне реакции замещения и, следовательно, на ориентацию пленки SiC и скорость ее роста [19].

Во многих случаях магнитный момент веществу обеспечивают лишь d -электроны. Но данный случай является редчайшим исключением. Неспаренные p -электроны как атомов Si, так и атомов C с оборванными связями обеспечивают достаточно сильный магнитный момент в процессе реакции замещения. На рис. 5 представлена разница в плотности электронов со спином вверх и спином вниз в “предкарбидной” структуре кремния, рассчитанная методом функционала плотности в спин-поляризованном приближении. Граница области светло-синего цвета соответствует разности $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$, граница области темно-синего цвета – разности $-0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Общий магнитный момент суперъядейки в данном случае равен $2.5 \mu_B$, где μ_B – магнетон Бора, т.е. магнитный момент электронов кремния сильнее. Уже по форме областей со спином можно заключить, что они в основном связаны с p -электронами соот-

ветствующих атомов, которые имеют оборванные связи. Таким образом, релаксация полной энергии системы, которая прежде всего определяется упругой энергией кристалла, приводит к появлению оборванных связей и нарушению sp^3 -гибридизации, характерной для чистых Si и SiC. В свою очередь, нарушение sp^3 -гибридизации приводит к появлению дополнительных электрических полей, магнитного момента и электрической проводимости (чистые Si и SiC являются диэлектриками). В работе [20] показано, что похожими аномальными электрическими и магнитными свойствами обладает также и граница раздела между Si(111) и SiC(111).

Перейдем теперь к описанию реакции замещения. Сближение молекулы CO с поверхностью Si(111) приводит к химическому взаимодействию между ними. В результате молекула CO поглощается кристаллом Si, после чего продукт реакции SiO выталкивается из кристалла. В настоящей работе рассмотрено взаимодействие CO лишь с первым атомом Si, наименее связанным с поверхностью. Для вычисления пути

реакции и ее энергетического профиля был применен метод упругих лент (Nudged Elastic Band (NEB)) [21]. Данный метод позволяет определить так называемый путь с минимальным перепадом энергии (Minimal Energy Pathway (MEP)) [21]. Это такой путь реакции, при котором любое локальное изменение пути приводит к увеличению энергии системы в окрестности данной точки пути. Иными словами, это путь наискорейшего спуска из исходной конфигурации реагентов в конечную конфигурацию продуктов реакции, т.е. наиболее вероятный путь реакции. В теории фазовых переходов первого рода координата вдоль такого пути из исходной фазы в конечную является параметром порядка данного фазового перехода. Соответственно, сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути реакции является энергетическим профилем реакции. В физике фазовых переходов первого рода это соответствует зависимости энергии системы от параметра порядка [22].

Достоинством метода NEB является то, что он уверенно выявляет промежуточные минимумы и переходные состояния на пути реакции от реагентов к продуктам реакции. Применение метода NEB к оптимизированным реагентам и продуктам реакции (рис. 2) позволяет определить все промежуточные и переходные состояния на пути реакции замещения (1). Расчет методом NEB с использованием функционала PBE [15] в тех же приближениях, что и ранее, дает энергетический профиль реакции (1), изображенный на рис. 6, где буквами обозначены основные состояния системы. Для того чтобы силы, действующие на атомы, были меньше $0.5 \text{ эВ/\text{Å}}$, потребовалось 40 итераций при 10 изображениях. Затем для увеличения точности геометрию каждого экстремума оптимизировали отдельно. Как видно из рис. 6, реагенты и продукты реакции не отвечают локальным минимумам энергии из-за того, что они притягиваются к поверхности Si(111), так как энергия кристаллической поверхности весьма велика. После адсорбции молекул поверхностная энергия уменьшается и общая энергия понижается. Это типичная ситуация для химических реакций с участием поверхности кристалла. Стоит еще раз отметить, что столь большая величина $0.5 \text{ эВ/\text{Å}}$ (обычно для похожих систем удается достичь значения $0.1 \text{ эВ/\text{Å}}$) обусловлена тем, что данная система является очень “мягкой”, т.е. незначительное перемещение атома С приводит к весьма значительным перемещениям большого количества атомов Si. В частности, шесть атомов Si довольно сильно перемещаются вверх, что вызвано сложной релаксацией упругой энергии кристаллической поверхности (111). Такая ситуация характерна только для поверхности (111), поверхности (001) и (011) таким свойством “мягкости” не обладают.

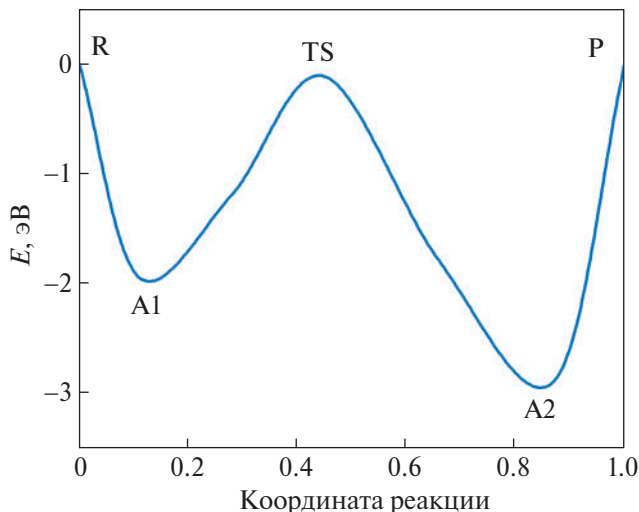


Рис. 6. Энергетический профиль реакции замещения (1) на поверхности (111). R – реагенты, P – продукты реакции, TS – переходное состояние, A1 и A2 – состояния адсорбции молекул CO и SiO на поверхности соответственно.

Из рис. 6 видно, что метод NEB обнаруживает два дополнительных энергетических минимума, которые соответствуют состояниям адсорбции молекул CO и SiO на поверхности. Эти состояния представлены на рис. 7.

Состояние A2 обеспечивает более глубокий минимум, так как в этом случае образуется большее количество связей по сравнению с A1. Переходное состояние реакции (1) на поверхности (111), т.е. барьер, который нужно преодолеть, представлено на рис. 8. Характерной особенностью данной реакции на поверхности (111) оказалось то, что с точки зрения термодинамики она протекает полностью безбарьерно, так как энергия промежуточного состояния равна -0.1 эВ . За нулевой уровень энергии принята энергия исходного состояния реагентов R. На самом деле кинетика протекания химической реакции определяется не только термодинамикой, т.е. внутренней энергией, но и кинетикой, в данном случае процессами диффузии, которые в кристалле протекают по вакансиям. Основной барьер – это энергия образования вакансии в исходном кристалле кремния, которая по порядку величины равна 3 эВ (или $\sim 290 \text{ кДж/моль}$). Поэтому с заметной скоростью данная реакция идет начиная только с температуры $\sim 1100^\circ\text{C}$. Энергия продуктов реакции P равна -0.02 эВ (или $\sim 1.9 \text{ кДж/моль}$), что вполне достаточно для протекания этой реакции. Аналогичные расчеты показывают, что энергетические барьеры этой же реакции на поверхностях (001) и (011) несопоставимо больше и равны ~ 1.2 и $\sim 1.0 \text{ эВ}$ соответственно. Это связано с тем, что данные поверх-

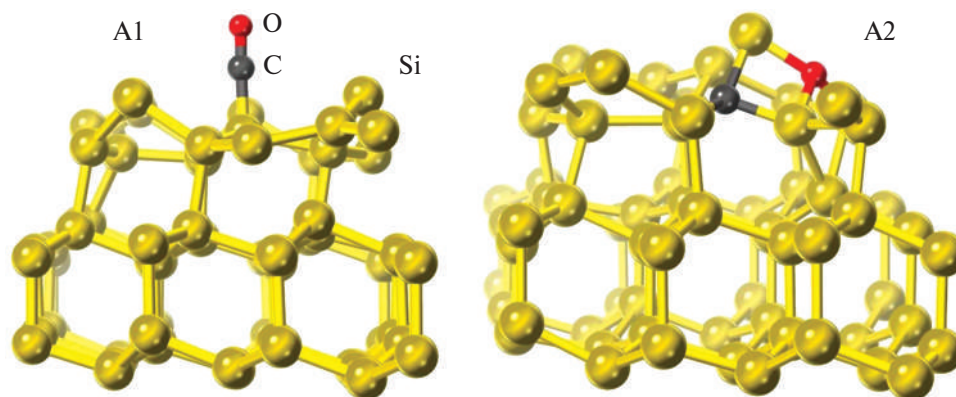


Рис. 7. Адсорбционные состояния A1 и A2 молекул CO и SiO на поверхности (111).

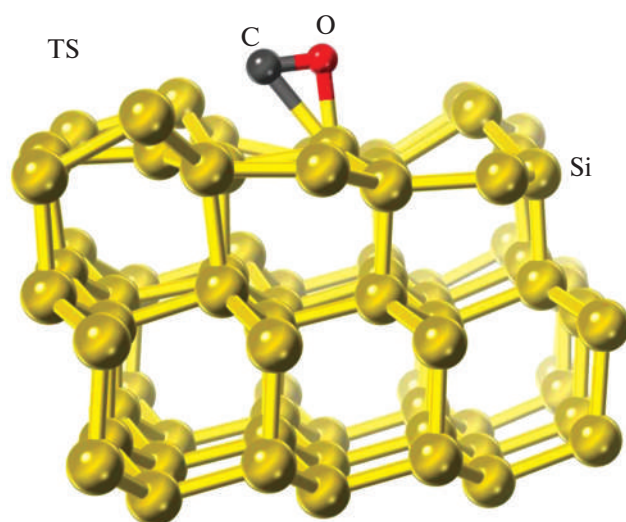


Рис. 8. Переходное состояние реакции (1) на поверхности (111).

ности заметно жестче, и релаксация упругой энергии там протекает не так эффективно, т.е. атомы кремния перемещаются меньше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе разработана микроскопическая модель, описывающая химическое превращение кристалла Si в кристалл SiC-3C через поверхность (111). С помощью методов функционала плотности показано, что релаксация упругих напряжений, которая протекает после замещения очередного атома Si на атом C, приводит к значительному перемещению большого числа атомов Si того же слоя, в том числе и тех атомов, которые находятся довольно далеко, до ~ 10 Å (поэтому приходится рассматривать большое количество атомов в суперъячейке). Это является характерной особенностью поверхности (111), очевидно, из-за слабой связи между двойными слоями и сильной связи внутри одного двойного слоя атомов. Другие поверхности, в частности (001) и

(011), такими особенностями не обладают. Таким образом, релаксация упругой энергии при замещении атома происходит весьма эффективно, что обеспечивает очень хорошее упорядочивание растущего кристалла. Упорядочивание происходит следующим образом. Замещение очередного атома приводит к существенному ослаблению связей определенных атомов (атомы выталкиваются вверх), которые только и могут заместиться следующими в полном соответствии с группой симметрии растущего кристалла, т.е. “неправильные атомы” вообще не могут заместиться. В результате различные участки поверхности Si(111) превращаются в SiC(111) согласованным образом. Когда они встречаются, на границах не образуются дефекты упаковки, в частности двойники. На практике их количество сводится к минимуму. Основные дефекты (дефекты упаковки) возникают на стадии усадки, поскольку именно на этой стадии происходит разрыв всех основных связей с “материнской” фазой. В любом случае экспериментальные данные показывают, что при росте на поверхности (111) степень кристалличности SiC-3C гораздо выше, чем на поверхностях (001) и (011).

Рассчитан энергетический профиль данного химического превращения. Рассчитаны два промежуточных адсорбционных состояния и единственное переходное состояние. Показано, что оно представляет собой треугольник Si–O–C с длинами связей 1.94 Å (Si–O), 1.24 Å (C–O), 2.29 Å (Si–C). Таким образом, установлено, что поверхность (111) приводит к наиболее качественному росту кристалла SiC-3C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в ИПМаш РАН. Номер учредителя № FFNF-2021-0001. Регистрационный номер темы: 121112500383-9.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferro G.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2015. V. 40. № 1. P. 56.
<https://doi.org/10.1080/10408436.2014.940440>
2. *Severino A., Locke C., Anzalone R. et al.* // ECS Trans. 2011. V. 35. № 6. P. 99.
<https://doi.org/10.1149/1.3570851>
3. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 2. <https://doi.org/10.1063/1.4773343>
4. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 4. P. 584.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222040028>
5. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Phys. Solid State. 2016. V. 58. № 4. P. 747.
<https://doi.org/10.1134/S1063783416040120>
6. *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Feoktistov N.A.* // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 3. P. 456.
<https://doi.org/10.1134/S1063783419030193>
7. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Materials (Basel). 2022. V. 15. № 13. P. 4653.
<https://doi.org/10.3390/ma15134653>
8. *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Soshnikov I.P.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 1–2. P. 29.
9. *Koryakin A.A., Kukushkin S.A., Osipov A.V. et al.* // Materials (Basel). 2022. V. 15. № 18. P. 6202.
<https://doi.org/10.3390/ma15186202>
10. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Mech. Solids. 2013. V. 48. № 2. P. 216.
<https://doi.org/10.3103/S0025654413020143>
11. *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Telyatnik R.S.* // Phys. Solid State. 2016. V. 58. № 5. P. 971.
<https://doi.org/10.1134/S1063783416050140>
12. *Ермакова Е.Н., Максимовский Е.А., Юшина И.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 256.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601547>
13. *Воронцов Е.С.* // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 11. С. 2020.
14. *Dovesi R., Civalieri B., Roetti C. et al.* Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry in Rev. Comput. // ChemInform. V. 36. № 48. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/0471720895.ch1>
15. *Tuan Hung N., Nugraha A.R.T., Saito R.* Quantum ESPRESSO Course for Solid State Physics. N.Y.: Jenny Stanford Publishing, 2022. 372 p.
<https://doi.org/10.1201/9781003290964>
16. *Lee J.G.* Computational Materials Science: An Introduction, Boca Raton: CRC Press, 2016. 376 p.
<https://doi.org/10.1201/9781315368429>
17. *Сангвал К.* Травление кристаллов: Теория. Эксперимент. Применение: Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 492 с.
18. *Kukushkin S., Osipov A., Redkov A.* // Adv. Struct. Mater. 2022. V. 164. P. 335.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-93076-9_18
19. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. № 31.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>
20. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Materials (Basel). 2021. V. 14. № 1. P. 78.
<https://doi.org/10.3390/ma14010078>
21. *Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 22. P. 9901.
<https://doi.org/10.1063/1.1329672>
22. *Tolédano P., Dmitriev V.* Reconstructive Phase Transitions, World Scientific, 1996. 416 p.
<https://doi.org/10.1142/2848>

ELASTIC ENERGY RELAXATION DURING THE CHEMICAL REACTION OF CO WITH SINGLE-CRYSTALLINE SILICON IN THE PROCESS OF COORDINATED SUBSTITUTION OF ATOMS

S. A. Kukushkin*, and A. V. Osipov

IPMe RAS, St. Petersburg, 198905 Russia

*e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

This study focuses on providing a detailed microscopic description of the chemical transformation of a silicon crystal into a silicon carbide crystal through reaction with carbon monoxide gas on the (111) surface. To achieve this, we utilized the density functional theory in the spin-polarized PBE approximation. By employing the NEB method, we successfully established all intermediate (adsorption) states as well as a single transition state. Our results reveal that the transition state takes the form of a Si-O-C triangle, with bond lengths measuring 1.94 Å, 1.24 Å, and 2.29 Å. Additionally, we calculated the energy profile of this chemical transformation. Interestingly, we discovered that the formation of broken bonds generates both electric and magnetic fields during the transformation process. Furthermore, our findings indicate that the relaxation of elastic energy plays a significant role in facilitating the epitaxial growth of the crystal by weakening the bonds of necessary atoms. Consequently, we conclude that the (111) surface is highly suitable for silicon carbide growth via this method, particularly for semiconductor applications.

Keywords chemical epitaxy, silicon carbide, density functional theory, nudged elastic bands, wide-gap semiconductors, chemical conversion

УДК 546.26

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ИЗ БИОПОЛИМЕРОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР)

© 2024 г. А. П. Возняковский^a, А. А. Возняковский^b, С. В. Кидалов^{b, *}

^aНаучно-исследовательский институт синтетического

каучука им. С.В. Лебедева, ул. Гапсальская, 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия

^bФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: kidalov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 04.11.2023 г.

Принята к публикации 07.11.2023 г.

Обзор посвящен получению 2D-графеновых наноструктур (малослойного графена) по разработанной авторами методике карбонизации биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В работе выполнен анализ и обобщение полученных экспериментальных и некоторых теоретических результатов, на основе которых предложена феноменологическая модель синтеза 2D-графеновых структур в условиях СВС. Основное внимание сфокусировано на результатах, полученных за последние 10 лет. Рассмотрены перспективы проводимых исследований по карбонизации биополимеров. Особое внимание уделено областям исследований, которые, как ожидается, будут наиболее интересными для практического применения малослойного графена в ближайшем будущем.

Ключевые слова: графеновые наноструктуры, малослойный графен, биополимеры, лигнин, кора

DOI: 10.31857/S0044457X24030075 **EDN:** YEKYUO

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что первая работа по получению графеновых 2D-наноструктур опубликована еще в 1958 г. [1], т.е. задолго до открытия других аллотропных форм наноуглерода, исследователи еще долго не проявляли значительного интереса к данному классу материалов. Однако все изменилось после того, как пионерская работа А. Гейма и К. Новоселова, посвященная выделению графена механической эксфолиацией из графита, была отмечена Нобелевской премией. Это побудило множество научных групп к постановке работ по синтезу и изучению свойств графена, а также поиску областей его практического применения. В ходе проведенных в мире исследований было установлено, что графен обладает рекордными физическими характеристиками: его теплопроводность составляет ~5000 Вт/(м К) [2], модуль Юнга достигает 1 ТПа [3], а удельная поверхность оценивается величиной порядка 2630 м²/г [4]. Побочным результатом развития и совершенствования методик синтеза графена явилось получение семейства графеновых наноструктур (ГНС) – углеродных наноматериалов, состоящих из двух и более слоев графена. В свою очередь, наличие доступных для межабораторных исследований ГНС, различаю-

щихся по своим морфометрическим параметрам, что является следствием разнообразных подходов к их синтезу, привело к необходимости классификации таких материалов. В результате в 2019 г. был выпущен первый стандарт ISO [5], который к графеновыми наноструктурам отнес материалы, состоящие не более чем из 10 слоев графена. Согласно этому стандарту, различают однослойный графен (single layer graphene), малослойный графен, содержащий не более 5 слоев (few-layer graphene), и многослойный графен, имеющий не более 10 слоев (multi-layer graphene). Если материал содержит более 10 слоев графена, то его характеристики уже сравнимы со свойствами обычных макроматериалов, что было показано экспериментально в работе [6]. Помимо количества слоев к основным характеристикам графеновых наноструктур были отнесены латеральные размеры частиц, элементный состав (в первую очередь соотношение атомов углерода и кислорода), наличие/отсутствие поверхностных групп, а также дефектность (рис. 1).

Все методики синтеза ГНС можно разделить на две основные группы: “сверху-вниз” (“top-down”) и “снизу-вверх” (“bottom-up”). В первом случае (“сверху-вниз”) синтез ГНС проводят из материала,

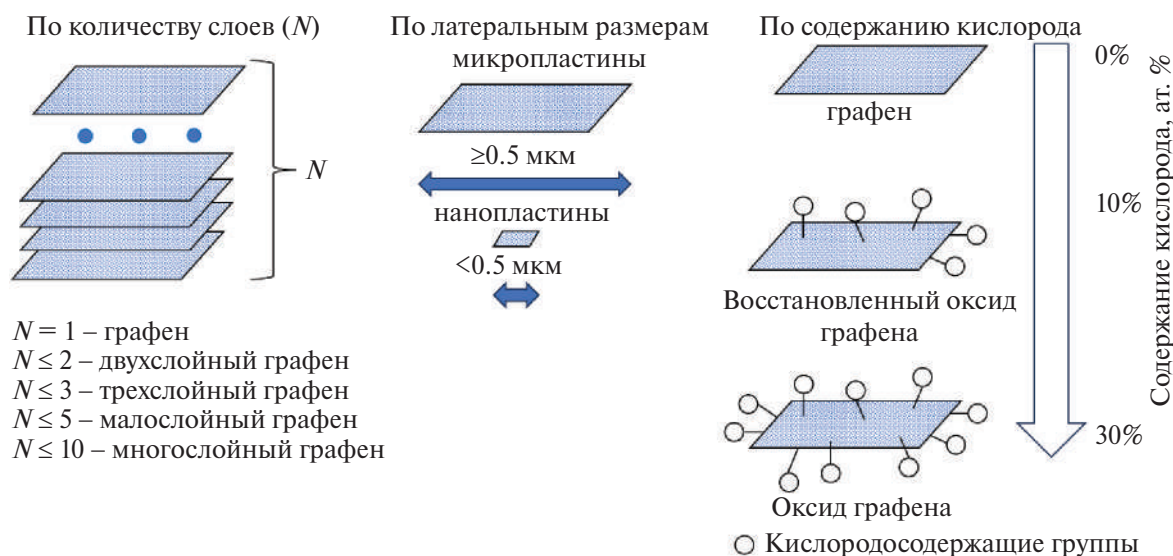


Рис. 1. Основные характеристики графеновых наноструктур.

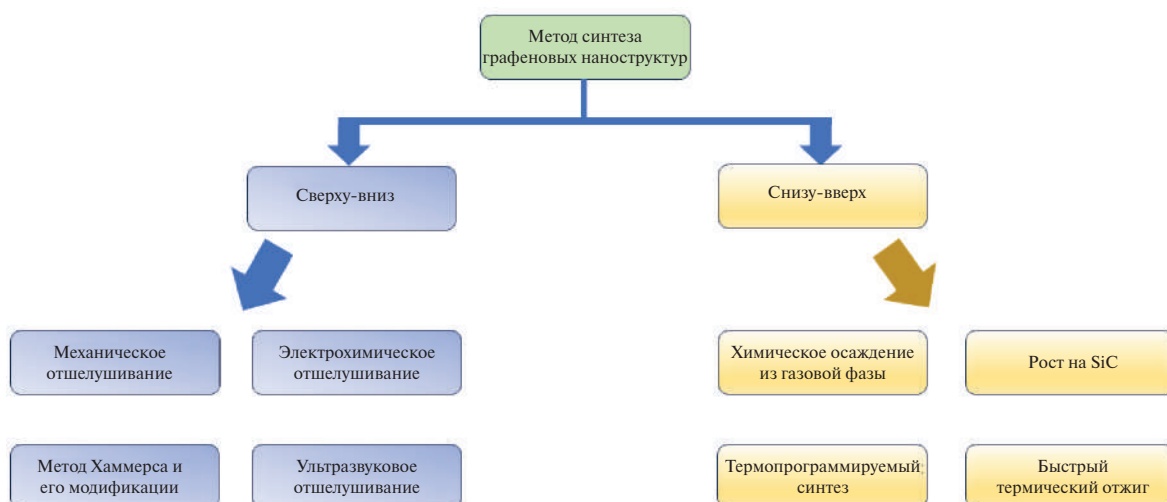


Рис. 2. Методы синтеза графеновых наноструктур.

который изначально содержит ГНС, в первую очередь из графита. Наиболее известными методами данного способа синтеза ГНС являются метод Хаммера и его модификации [7], метод ультразвукового отщепления с использованием ПАВ [8], метод электрохимического отшелушивания [9], а также метод механического отшелушивания [10].

Во втором случае (“снизу-вверх”) ГНС получают из углеродсодержащего материала, не содержащего ГНС. Наиболее распространенными методами данного способа синтеза ГНС являются метод химического осаждения из газовой фазы (Chemical vapor deposition (CVD)) [11], метод роста графена на поверхности неорганического соединения кремния с углеродом – монокристаллической подложки карбида кремния (SiC) [12, 13], метод термопрограммируемого синтеза графена [14], а также синтез

тонких пленок графена методом быстрого термического отжига [15]. На рис. 2 представлены основные методики синтеза ГНС.

Ключевым достоинством подхода “сверху-вниз” является возможность синтеза относительно больших объемов материала в виде порошка с приемлемой для практического применения себестоимостью. Например, одна из наиболее популярных методик синтеза, основанная на ультразвуковом отщеплении слоев графена от графита с использованием ПАВ, позволяет получать килограммы ГНС. Однако полученные этим способом ГНС часто имеют высокую дефектность, что негативно сказывается на их свойствах и конечной эффективности практического применения. Кроме того, свойства конечных ГНС в заметной мере зависят от конкретных особенностей структуры используемого в качестве прекурсора

природного графита, что приводит к плохой воспроизводимости свойств полученных в результате синтеза ГНС. Следует учитывать, что часть методик синтеза ГНС требует использования высокотоксичных реагентов, от которых ГНС необходимо отмывать после синтеза, а полученные сточные воды утилизировать. Следовательно, эти методики не отвечают современным жестким требованиям к экологической безопасности технологий.

Существующие методики, основанные на подходе “снизу-вверх”, позволяют получать ГНС, характеризующиеся низкой дефектностью и высокой воспроизводимостью. По этим методикам ГНС могут быть получены как в виде пленок на различных подложках, так и в виде отдельных частиц. Однако производительность данных методик является невысокой, а сами методики требуют дорогостоящего специального оборудования. Дополнительной трудностью является необходимость отделять графен от подложки без нарушения его структуры.

В результате, несмотря на множество работ, в которых была продемонстрирована высокая эффективность использования ГНС в различных областях практического применения, таких, например, как полимерные композиты [16], металлокомпозиты [17], керамические композиты [18], суперконденсаторы [19], каталитические системы [20], его внедрение в реальное промышленное производство новых материалов до настоящего времени остается под вопросом.

Для устранения недостатков известных методик получения графена, негативно влияющих на качество продукта и его свойства, была разработана методика, позволяющая синтезировать большие объемы малослойного графена (МГ) и при этом обеспечивающая необходимый уровень качественных показателей. Метод основан на карбонизации биополимеров циклического строения в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Поскольку этот метод находится в постоянном развитии и, несмотря на свою перспективность, еще мало распространен, рассмотрим его более подробно.

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Накопленный опыт исследователей показывает, что, используя экстремальные условия синтеза (высокие давление и температуру), можно получать различные углеродные наноматериалы. Например,

еще в 1962 г. российскими учеными К.В. Волковым, В.В. Даниленко и В.И. Елиным был разработан метод синтеза наноуглеродного материала — наноалмазов детонационного синтеза — за счет высоких давления и температуры, получаемых в условиях детонации [21]. Было показано, что вследствие огромного давления (до 30 ГПа) и высокой температуры (до 4000 К) происходит разрушение структуры исходных взрывчатых веществ до углеродных остовов или даже отдельных атомов углерода с последующей конденсацией углерода в наноалмаз при спаде давления и падении температуры во взрывной камере [22].

Разработанная методика получения порошков МГ, описанию которой посвящена данная статья, основана на методе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Под методом СВС понимают процесс перемещения спиновой волны сильной экзотермической реакции по смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи по механизму разветвленно-цепного воспламенения [23]. Разветвленно-цепное воспламенение, в отличие от теплового, вызвано лавинным размножением активных промежуточных продуктов (свободных атомов, радикалов и иногда также возбужденных частиц) в их быстрых реакциях с исходными реагентами и между собой [24]. Такой механизм обеспечивает протекание реакции в узкой зоне, перемещающейся по веществу за счет теплопередачи после локального инициирования реакции в слое холодной смеси реагентов, не подвергающейся нагреву по объему вещества.

В частности, известно несколько работ, в которых используется методика СВС для получения 2D-графеновых наноструктур [25–29]. В качестве прекурсоров авторы этих работ использовали неорганические соли (сульфат и карбонат магния, карбонат кальция), некоторые органические соединения (карбамид ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), глюкоза), а также использовали прием восстановления газообразных оксидов углерода (CO , CO_2).

Согласно разработанной авторами этой статьи методике СВС, в качестве исходного сырья для синтеза МГ можно применять различные биополимеры циклического строения (глюкозу, целлюлозу, крахмал и т.д.), а также различные отходы, такие как лигнин, кору деревьев, стебли борщевика [30], поскольку в своем составе они также имеют циклические биополимеры. На рис. 3 представлена общая схема получения МГ в условиях СВС.

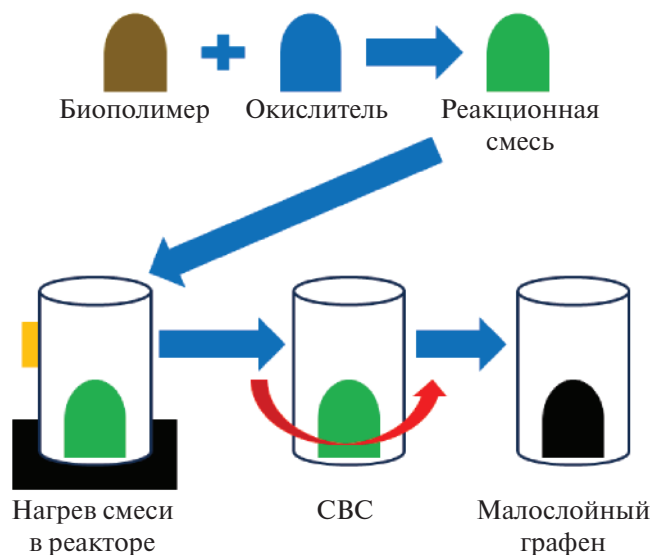


Рис. 3. Принципиальная схема синтеза МГ методом СВС.

Далее полученный по указанной методике СВС МГ для удобства будет обозначаться как SHSG. Рассмотрим механизм синтеза SHSG в условиях процесса СВС [31]. За счет воздействия высокотемпературной волны, возникающей в результате СВС,

происходит деструкция молекул биополимера до углеродных примитивов, в том числе до углеродных гексагонов с раскрытыми связями, с последующей самоорганизацией в графеновые плоскости. На рис. 4 представлена модель синтеза SHSG в условиях СВС из глюкозы.

ИССЛЕДОВАНИЕ SHSG

Наиболее наглядным методом исследования углеродных наноматериалов является электронная микроскопия. На рис. 5 представлены электронные фотографии синтезированного SHSG. Видно, что полученный SHSG представляет собой плоские частицы нанометровой толщины.

Согласно стандарту ISO, ключевым параметром ГНС является количество слоев, из которых они состоят. Для определения количества слоев в ГНС используют ряд взаимодополняющих методик исследования: электронную и атомно-силовую микроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света. Однако данные методики позволяют охарактеризовать отдельные частицы, а не весь объем материала, что приемлемо для ГНС в виде пленок и отдельных частиц нанесенных, например,

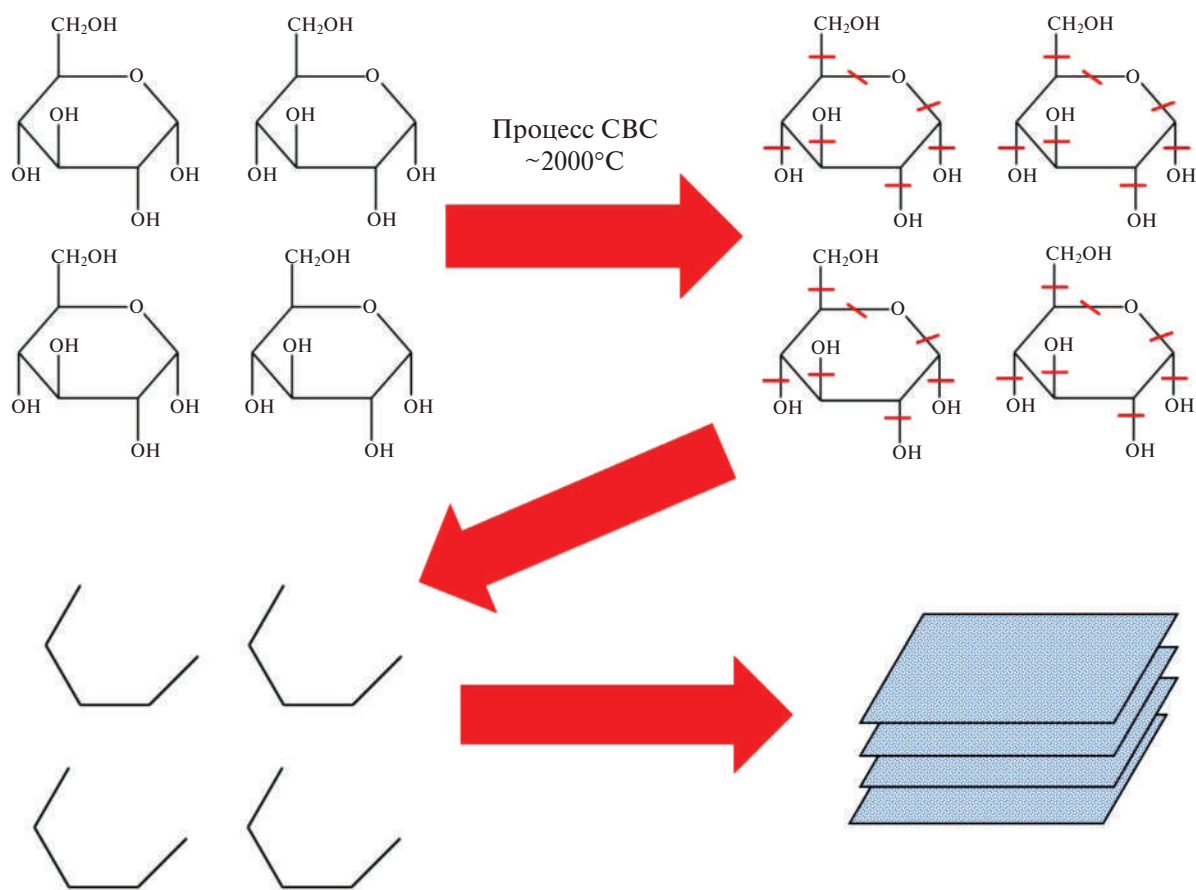


Рис. 4. Схема синтеза SHSG методом СВС из глюкозы.

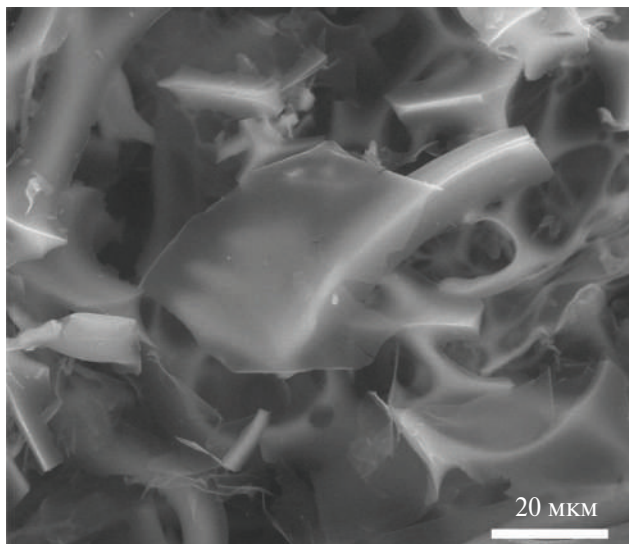


Рис. 5. Электронное изображение МГ, синтезированного методом СВС из глюкозы.

Таблица 1. Сводные характеристики SHSG

Характеристика	Метод	Значение	Ссылка
Элементный состав	SEM-EDAX	Углерод 95–97% Кислород 3–5%	[33]
Количество слоев	Рентгеноструктурный анализ	Не более 5	[32]
Латеральные размеры	Метод лазерной дифракции	1–10 мкм	[33]
Состав функциональных групп	ИК-Фурье-спектрометрия	–ОН, С=О	[33]
Удельная площадь поверхности	Метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ)	200–680 м ² /г	[33]

на какую-либо подложку, но не в виде порошка, который состоит из миллионов отдельных частиц. Для характеристики всего ансамбля частиц ключевую роль играют усредненные параметры. Поэтому для исследования ГНС в виде порошка оптимально использовать рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Определяя содержание различных фаз в порошке, размер кристаллита, а также межплоскостное расстояние для слоев графена, можно получить информацию об усредненном количестве слоев ансамбля частиц ГНС в пробе с высокой точностью. Этими методами анализа было показано, что синтезированный с использованием методики

СВС из различных биополимеров SHSG состоит не более чем из 5 слоев графена [32].

Для оценки латеральных размеров частиц SHSG может быть использован метод лазерной дифракции. В табл. 1 представлены основные характеристики SHSG.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ СТОУНА–УЭЛЬСА В SHSG

Одним из наиболее важных параметров любого углеродного наноматериала является его дефектность, т.е. нарушение базовой структуры, которая значительно влияет на физические и физико-химические свойства материала и, соответственно, на эффективность его использования в различных областях. Не стали исключением и графеновые наноструктуры, которые в зависимости от методики синтеза могут содержать различные структурные дефекты: вакансии, атомы внедрения, атомы замещения и т.д. [34]. Одним из таких дефектов являются дефекты Стоуна–Уэльса (С–У). Дефект С–У, представляющий собой соединенные углеродные кольца с пятью и семью атомами углерода, возникает благодаря повороту на 90° соседних атомов углерода относительно их центра (рис. S1).

Дефекты С–У, как и дефекты других типов, могут значительно ухудшать свойства ГНС [35], что напрямую снижает эффективность их использования в различных областях [36].

Обычно для оценки дефектности ГНС применяют спектроскопию комбинационного рассеяния света. Анализируя комбинационное рассеяние спектра ГНС, а именно интенсивность и положение полос, можно оценить дефектность ГНС. Однако данная методика не позволяет количественно определить концентрацию дефектов С–У во всем объеме материала. Для решения этой проблемы авторами данной статьи была разработана химическая методика определения концентрации дефектов С–У в 2D-углеродных наноматериалах, основанная на рассмотрении дефектов С–У как диенофилов [37]. Методика основана на реакции [4+2]-циклоприсоединения (реакция Дильса–Альдера). В ходе эксперимента к заранее приготовленной суспензии/взвеси углеродного наноматериала при перемешивании добавляют известный объем метилстирола. Измеряя убыль метилстирола в полученном растворе (за счет прохождения реакции Дильса–Альдера по дефектам С–У), можно количественно определить концентрацию дефектов С–У. Точность определения концентрации дефектов С–У зависит от точности методики определения убыли метилстирола. Так, при использова-

нии метода жидкостной хроматографии точность определения достигает 10^{-5} моль/г. В случае, если известна удельная поверхность исследуемого углеродного наноматериала, можно оценить концентрацию дефектов C—У на единицу поверхности.

В ходе разработки данной методики было установлено, что SHSG, в отличие от других углеродных наноматериалов, таких как одностенные углеродные нанотрубки и восстановленный оксид графена, не содержит дефекты C—У в пределах чувствительности использованной для экспериментов газожидкостной хроматографии (табл. S1).

ПРИМЕНЕНИЕ SHSG

Одним из самых перспективных направлений использования ГНС является очистка пресной воды от высокотоксичных веществ, в частности от радионуклидов [38] и микотоксинов [39].

В работе [40] было показано, что SHSG способен эффективно очищать воду от таких радионуклидов, как уран-238 и торий-232 (сорбция до 100%). Важным достоинством материала SHSG оказалось практически полное отсутствие десорбции радионуклидов с поверхности SHSG даже при промывке растворами слабых кислот.

Не меньшую эффективность SHSG показал и в отношении очистки воды от микотоксина Т-2. Было установлено, что SHSG может сорбировать до 100% микотоксина из практически важной среды, имитирующей среду желудочно-кишечного тракта, в то время как десорбция не превышает 1% [41].

Не меньший интерес представляет использование ГНС как матрицы, для создания высокоэффективных каталитических систем путем нанесения катализатора на поверхность ГНС [42, 43]. В работе [44] было показано, что катализатор Спайера ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), нанесенный на SHSG, сохраняет свою каталитическую активность в течение пяти циклов использования, а также может храниться без снижения каталитических характеристик не менее 1 года.

ГНС также могут быть использованы для создания новых высокоэффективных электронных компонентов, в частности суперконденсаторов [45, 46]. В работе [47] было показано, что суперконденсаторы на основе SHSG имеют удельную емкость 65 Ф/г для скорости 200 мВ/с и 170 Ф/г для скорости 5 мВ/с, что значительно выше удельной емкости суперконденсатора на основе коммерческого активированного угля (35 и 65 Ф/г для таких же скоростей соответственно). Суперконденсаторы на основе SHSG показали также высокую циклическую стабильность — снижение емкости после 1000 циклов составило всего 4%.

Перспективным применением ГНС в электронике является создание высокоэффективных холодных полевых эмиттеров за счет использования эффекта низкопороговой полевой эмиссии [48, 49]. В работе [50] было показано, что при использовании электрического поля в 1 В/мкм наблюдается полевая эмиссия электронов из катода, покрытого SHSG, в то время как для катода без покрытия эта величина составляет 10^3 В/мкм.

ГНС могут использоваться также для повышения характеристик пиротехнических составов (создание эффективных лазерных детонаторов [51, 52]). В работе [53] было показано, что добавление 2.5 мас. % SHSG к пиротехническому составу позволило инициировать его горение с помощью лазера существенно меньшей мощности (1 Вт, 450 нм, время импульса 10 мс), чем для запуска горения в немодифицированном пиротехническом составе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методика синтеза малослойного графена из циклических биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволяет решить одну из основных проблем, затрудняющих внедрение графеновых наноструктур в промышленность, а именно — позволяет синтезировать большие объемы материала высокого качества с низкой себестоимостью. Проведенные испытания синтезированного методом СВС МГ показали высокую эффективность его использования в различных областях техники.

Таким образом, разработанная методика синтеза МГ в условиях процесса СВС может стать технологией, которая позволит сделать применение графеновых наноструктур рентабельным и проложит путь к практической реализации потенциала графеновых наноструктур в массовом производстве.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-79-10254.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24030075>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hummers W.S., Offeman R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
2. Balandin A.A., Ghosh S., Bao S. et al. // Nano Lett. 2008. V. 8. № 3. P. 902.
<https://doi.org/10.1021/nl0731872>
3. Lee C., Wei X., Kysar J.W. et al. // Science. 2008. V. 321. № 5887. P. 385.
<https://doi.org/10.1126/science.1157996>
4. Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 35. P. 3906.
<https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
5. ISO/TR 19733:2019 Nanotechnologies — Matrix of properties and measurement techniques for graphene and related two-dimensional (2D) materials, <https://www.iso.org/standard/66188.html>
6. Eletsii A.V. // Physchem. 2022. V. 2. P. 18.
<https://doi.org/10.3390/physchem2010003>
7. Таратайко А.В., Мамонтов Г.В. // Вестник Томск. гос. ун-та. Сер. Химия. 2023. № 30. С. 67.
<https://doi.org/10.17223/24135542/30/6>
8. Gu X., Zhao Y., Sun K. et al. // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 58. P. 104630.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104630>
9. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666.
<https://doi.org/10.1126/science.1102896>
10. Huang Y., Pan Y.H., Yang R. et al. // Nat. Commun. 2020. V. 11. № 1. P. 2453.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-16266-w>
11. Deng B., Liu Z., Peng H. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 9. P. 1800996.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.0>
12. Давыдов В.Ю., Усачев Д.Ю., Лебедев С.П. и др. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 8. С. 1116.
13. Лебедев С.П., Елисеев И.А., Давыдов В.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 18. С. 64.
14. Коваленко С.Л., Павлова Т.В., Андрющенки Б.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. № 3. С. 170.
15. Prekodravac J., Marković Z., Jovanović S. et al. // Synth. Met. 2015. V. 209. P. 461.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.08.015>
16. Kumar A., Sharma K., Dixit A.R. // Carbon Lett. 2021. V. 31. № 2. P. 149.
<https://doi.org/10.1007/s42823-020-00161-x>
17. Ширинкина И.Г., Бродова И.Г., Распоиенко Д.Ю. и др. // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 12. С. 1297.
18. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1839.
19. Горшков Н.В., Яковлева Е.В., Краснов В.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 3. С. 388.
20. Шаповалов С.С., Попова А.С., Иони Ю.В. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1519.
21. Даниленко В.В. // Физика тв. тела. 2004. Т. 46. № 4. С. 581.
22. Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 375.
23. Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокине-тику. М.: Физматлит, 2012. 400 с.
24. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 291.
25. Miao Q., Wang L., Liu Z. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 21832.
<https://doi.org/10.1038/srep21832>
26. Miao Q., Wang L., Liu Z. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 5877.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-06224-w>
27. Dabrowska A., Huczko A. // Phys. Status Solidi B. 2018. V. 255. P. 1800194.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201800194>
28. Huczko A., Łabędź O., Dabrowska A. et al. // Phys. Status Solidi B. 2015. V. 252. P. 2412.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201552233>
29. Wang L., Wei B., Dong P. et al. // Mater. Des. 2016. V. 92. P. 462.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.075>
30. Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Возняков-ский А.А. и др. // Экологическая химия. Т. 29. № 4. С. 190.
31. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. // Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct. 2022. V. 30. № 1. P. 59.
<https://doi.org/10.1080/1536383x.2021.1993831>
32. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 4. P. 657.
<https://doi.org/10.3390/nano12040657>
33. Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В. и др. // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 869.
34. Bhatt M.D., Kim H., Kim G. // RSC Adv. 2022. V. 12. № 33. P. 21520.
<https://doi.org/10.1039/d2ra01436j>
35. Malekpour H., Ramnani P., Srinivasan S. et al. // Nanoscale. 2016. V. 8. № 30. P. 14608.
<https://doi.org/10.1039/c6nr03470e>
36. Haghighi M., Khodadadi A., Golestanian H. et al. // Polym. Polym. Compos. 2021. V. 29. № 6. P. 629.
<https://doi.org/10.1177/0967391120929075>
37. Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Vozniakovskii A.A. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 5. P. 883. <https://doi.org/10.3390/nano12050883>
38. Wang X., Yu S., Jin J. et al. // Sci. Bull. 2016. V. 61. № 20. P. 1583.
<https://doi.org/10.1007/s11434-016-1168-x>

39. Bytesnikova Z., Adam V., Richtera L. // Food Control. 2021. V. 121. P. 107611.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107611>
40. Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V., Vozniakovskii A.A. et al. // Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct. 2020. V. 28. № 3. P. 238.
<https://doi.org/10.1080/1536383x.2019.1686627>
41. Возняковский А.П., Карманов А.П., Кочева Л.С. и др. // Журн. тех. физики. 2022. Т. 92. № 7. С. 805.
42. Чесноков В.В., Лисицын А.С., Соболев В.И. и др. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 472.
43. Ye D., Huang R., Zhu H. et al. // Org. Chem. Front. 2019. V. 6. № 1. P. 62.
<https://doi.org/10.1039/c8qo00941d>
44. Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Калинин А.В. и др. // Экологическая химия. 2020. Т. 90. № 10. С. 1627.
45. Lakra R., Kumar R., Sahoo P.K. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 133. P. 108929.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108929>
46. Мианкушки Х.Н., Седги А., Багшахи С. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 5. С. 599.
<https://doi.org/10.1134/s0424857019050098>
47. Vozniakovskii A.A., Smirnova E.A., Apraksin R.V. et al. // Nanomaterials. 2023. V. 13. P. 2368.
<https://doi.org/10.3390/nano13162368>
48. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 20. С. 44.
49. Lepetit B. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. № 14. P. 144302.
<https://doi.org/10.1063/5.0047771>
50. Voznyakovskii A.P., Fursei G., Vozniakovskii A. et al. // Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct. 2022. V. 30. № 1. P. 53.
<https://doi.org/10.1080/1536383x.2021.1995366>
51. Ar G., Dhas A.M., Pawar R.B. et al. // Propellants, Explos., Pyrotech. 2022. V. 47. № 11. P. e202200098.
<https://doi.org/10.1002/prep.202200098>
52. Илюшин М.А., Ведерников Ю.Н., Возняковский А.П. и др. // Российский хим. журнал. 2021. Т. 65. № 3. С. 19.
<https://doi.org/10.6060/rcj.2021653.2>
53. Ilyushin M.A., Voznyakovskii A.P., Shugalei I. et al. // Nanomanufacturing. 2023. V. 3. № 2. P. 167.
<https://doi.org/10.3390/nanomanufacturing3020011>

PRODUCTION OF FEW-LAYER GRAPHENE BY SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS FROM BIOPOLYMERS: SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION

A. P. Voznyakovskii^a, A. A. Vozniakovskii^b, and S. V. Kidalov^{b,*}

^a Research Institute of Synthetic Rubber, Saint Petersburg, 198035 Russia

^b Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021 Russia

* e-mail: Kidalov@mail.ioffe.ru

The review is devoted to the production of 2D graphene nanostructures (few-layer graphene) using the method of carbonization of biopolymers developed by the authors by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The work analyzed and generalized the experimental and some theoretical results obtained, on the basis of which a phenomenological model for the synthesis of 2D graphene structures by SHS process was proposed. The main focus is on results obtained over the past 10 years. Finally, the prospects for ongoing research on the carbonization of biopolymers are discussed. Particular attention is paid to areas of research that are expected to be of most interest for the practical use of few-layer graphene in the near future.

Keywords: graphene nanostructures, few-layer graphene, biopolymers, lignin, bark

УДК 548

ТЕРМОКРИСТАЛЛОХИМИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ (ОБЗОР)

© 2024 г. Р. С. Бубнова^{а, *}, Я. П. Бирюков^а, С. К. Филатов^б

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 08.12.2023 г.

Представлен краткий обзор, посвященный комплексным исследованиям синтетических и природных боратов, обладающих нетривиальными температурно-зависимыми магнитными свойствами. Особое внимание уделено выявлению корреляций между кристаллическим строением, химическим составом, термическим поведением и магнитными фазовыми переходами.

Ключевые слова: бораты, магнитные свойства, мультиферроики, фазовые переходы, кристаллическая структура, термическое расширение, терморентгенография, термомессбауэровская спектроскопия, магнитометрия

DOI: 10.31857/S0044457X24030087 EDN: YEKSNN

ВВЕДЕНИЕ

Возросший за последнее десятилетие интерес к боратам, содержащим переходные металлы, обусловлен сочетанием богатой кристаллохимии этих соединений с проявлением ими множества полезных функциональных свойств, таких как мультиферроидные, ферроэлектрические, электрохимические, магнитные, резонансные, оптические и др. [1–6]. Особый интерес вызывают и недавно обнаруженные в боратах переходных металлов экзотические явления: каскады магнитных переходов, протекающие в независимых магнитных подсистемах, состояние спиновых жидкости, стекла и льда, геометрические фрустрации, высокие температуры сохранения магнитного порядка. Благодаря такому комплексу полезных свойств и явлений на основе этих соединений разработаны незаменимые коммерческие монокристаллические материалы для мессбауэровских источников гамма-излучения на синхротронных установках [7], катодные и анодные элементы для металл-ионных аккумуляторов [8], перспективные элементы магниторезистивной памяти MRAM для приложений спинтроники [9].

Магнитные свойства материалов являются температурно-зависимыми, в частности, с повышением температуры происходят переходы, обусловленные процессами магнитного разупорядочения. Одними из наиболее простых примеров являются переходы типа ферромагнетик $\leftrightarrow$ парамагнетик и антиферромагнетик $\leftrightarrow$ парамагнетик. Оказалось неожиданным,

что до недавнего времени терموкристаллохимия боратов переходных металлов была малоизученной, а термическое расширение не было исследовано совсем. Например, в период с 1980 по 2018 гг. было опубликовано, по данным Springer и Science Direct (Scopus), более 50 и 100 статей соответственно, посвященных всесторонним исследованиям кальцитоподобного FeBO_3 , при этом не было ни одной работы по изучению термического расширения этого бората. Аналогичная ситуация наблюдалась и для других боратов переходных металлов.

В настоящей работе представлены результаты исследования боратов переходных металлов, для которых получены рентгеноструктурные данные и изучены магнитные и термические свойства. Среди боратов систем $\text{MO}-\text{M}'_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) их набирается не очень много. Так, на настоящий момент взаимосвязь между термическим расширением, магнитными свойствами и кристаллическим строением выявлена для синтетических FeBO_3 и $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$ [10–12], природных вонсенита и халсита $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ [9, 13], азопроита $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti})\text{O}_2(\text{BO}_3)$ [14] и людвигита $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ [15], варвикита $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ [16]. Бораты групп котоита $\text{M}_3^{2+}(\text{BO}_3)_2$ и суанита $\text{M}_2^{2+}\text{B}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) с позиций термокристаллохимии изучались научными группами Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН [17–20]. Данные по боратам группы хантита $\text{R}^{3+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$,

Sm, Gd, Tb, Ho, Er) представлены здесь по результатам монокристалльных рентгеноструктурных исследований при варьируемых температурах, выполненных исследователями ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН [21–23].

Известные сверхструктуры и разупорядоченные структуры, производные или сходные с людвицитом, такие как $\text{Co}_3\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{BO}_5)_2$ и др., а также бораты, содержащие дополнительные анионы F^- и OH^- -группы, например группы ноцерита $\text{M}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), в настоящем обзоре не рассматриваются в виду наличия публикаций, посвященных только синтезу и расшифровке структур. К таким относятся и высокобарические полиморфные модификации боратов семейств $\text{M}^{2+}\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{M}^{2+}\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{M}_2^{2+}\text{B}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{2+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) и др., полученные группой профессора Х. Хуппертца (Инсбрукский университет им. Леопольда и Франца, Австрия), о которых, однако, нельзя не упомянуть по причине значительного вклада в структурную химию боратов [24–26]. Оказалось примечательным, что подавляющее число работ по термоструктурной химии боратов переходных металлов выполнено отечественными исследователями.

Представленные в работе данные по термическим свойствам боратов получены благодаря разработке оригинальных авторских подходов и методик, которые заключаются в применении нескольких взаимодополняющих *in situ* методов, в основном терморентгенодифракционных и термомессбауэровской спектроскопии, что позволяет комплексно исследовать как локальные структурные, так и объемные явления, протекающие в магнетиках. Развиваемый авторами настоящей работы подход был успешно апробирован на примере изучения термического поведения ряда синтетических и природных боратов-магнетиков [9–16], а также перовскитоподобных фаз $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ [27] и может быть рекомендован для исследования других магнитных материалов.

В настоящем кратком обзоре впервые подведены итоги авторских, а также известных на сегодняшний день исследовательских работ в области термоструктурной химии синтетических и природных боратов, содержащих переходные металлы. Показано, что анизотропия магнитных и термических свойств помимо химического состава в значительной мере обусловлена и особенностями кристаллического строения. Комплексное исследование таких соединений позволяет внести существенный вклад в основы кристаллохимического предсказания и конструирования перспективных магнитных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наибольшее число публикаций, посвященных боратам переходных металлов, где описаны исследования при переменных температурах, отводится FeBO_3 , людвицитоподобным $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, $\text{Co}_2^{2+}\text{Co}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ и $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ групп варвикита и искаженного варвикита, а также боратам группы хантита $\text{R}^{3+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$). В основном эти соединения получают методами кристаллизации из раствора в расплаве (метод флюса) и твердофазного синтеза (традиционный и ампульный). Поскольку эти бораты являются в основном магнетиками, наиболее часто используемыми методами исследования являются магнитометрия (измерение температурных и полевых зависимостей намагниченности, магнитной восприимчивости, определение магнитных порядка и анизотропии и др.), термомессбауэровская спектроскопия (определение степени окисления, координационного окружения, спинового состояния и соотношения атомов переходных металлов, выявление локальных магнитных эффектов), рентгеновская дифракция и дифракция нейтронов (расшифровка и уточнение кристаллической и магнитной структуры, анализ изменения длин связей и геометрических параметров полиэдров с температурой, а также расчет параметров тензора термического расширения). Дополнительно обычно привлекается термический анализ, а также спектроскопические, электрохимические и некоторые другие методы.

Комплексный подход к изучению термоиндуцированных магнитных свойств. При изучении магнитных свойств материалов в условиях переменных температур метод терморентгенографии применяют достаточно редко вследствие низкой чувствительности к магнитным фазовым переходам, обусловленным магнитным упорядочением. Многие немагнитные и магнитные модификации не различаются по симметрии и кристаллической структуре классическими рентгенодифракционными методами. Строго говоря, чтобы выявить магнитную симметрию и магнитную структуру требуется дифракция нейтронов.

Однако, как следует из опыта авторов [9–16, 27], при детальном подходе к планированию экспериментов и обработке данных метод терморентгенографии позволяет зафиксировать и такие переходы. Так, критические температуры (температуры Кюри, Нееля, магнитного упорядочения–разупорядочения, окисления) определяли прямыми методами – мессбауэровской спектроскопией и магнитометрией и методом терморентгенографии по обнаружению особых точек на температурных зависимостях

параметров элементарной ячейки. В случае появления особых точек на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки наблюдали плохую сходимость аппроксимации полиномами (или степенными функциями) с экспериментальными значениями во всем интервале исследования, соответственно, эти зависимости аппроксимируются независимо на нескольких температурных интервалах (до и после особой точки). С использованием полученных коэффициентов уравнений аппроксимации рассчитывают главные значения тензора термического расширения кристаллической решетки по разработанному алгоритму [28], реализованному в программном обеспечении (ПО) RietveldToTensor [29]. В случае аппроксимации зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры на нескольких интервалах фиксируется скачок главных значений тензора термического расширения, что согласуется с термодинамикой фазовых переходов второго рода [30]. Ярким примером исследования обратимых переходов антиферромагнетик—парамагнетик, проявляющихся на температурных зависимостях параметров мессбауэровских спектров и элементарной ячейки, служит определение температуры Нееля (T_N) в антиферромагнетиках FeBO_3 и Fe_3BO_6 по излому на температурных зависимостях параметров (см. следующий параграф и рис. 3, а также [11]). Несмотря на разные условия выполнения экспериментов, температуры магнитных переходов, определенные по данным прямых методов и терморентгенографии, обычно близки и различаются примерно на ± 5 К. На заключительном этапе дается детальная трактовка термического расширения соединения как с позиций вклада катионных, так и оксоцентрированных полиэдров.

Для исследования процесса окисления методом терморентгенографии был развит методический прием, по-видимому, впервые предложенный [28, 31] при исследовании термического расширения Fe-содержащих турмалинов $\text{AD}_3\text{G}_6(\text{T}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3\text{X}_3\text{Z}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Pb}$; $\text{D}=\text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Li}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ti}$; $\text{G}=\text{Al}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}$; $\text{T}=\text{Si}$; $\text{X}=\text{O}$ и/или OH ; $\text{Z}=\text{F}, \text{O}$ и/или OH). Наблюдаемое резкое уменьшение параметра a элементарной ячейки с повышением температуры, по мнению авторов, обусловлено окислением $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ вследствие меньшего размера Fe^{3+} ($r_{\text{ion}} = 0.55 \text{ \AA}$) по сравнению с Fe^{2+} ($r_{\text{ion}} = 0.61 \text{ \AA}$) [32]. В случае турмалинов при окислении $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ сохранение валентного баланса может быть достигнуто одновременным замещением OH^- -групп ионами O^{2-} , что позволяет сохраняться соединению в широком интервале температур (400–800°C). Если таких групп нет, то с дальнейшим по-

вышением температуры структура разлагается, как правило в твердом состоянии, нередко с выделением Fe_2O_3 . Таким образом, окисление железа приводит к уменьшению структурно-чувствительных параметров и объема решетки, а дальнейшее повышение температуры — к разложению исходной фазы. Такие твердофазные превращения протекают медленно, и определяемая температура окисления зависит от скорости нагревания. Примерами комплексных *in situ* исследований процесса окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в боратах, протекающего в воздушной атмосфере, являются природные вонсенит и халсит $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)_3$, азопроит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti})\text{O}_2(\text{BO}_3)_3$ и людвигит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)_3$ [9, 13–15]. В связи с различным временем выполнения экспериментов (термический анализ — часы, терморентгенография — сутки, термомессбауэровская спектроскопия — недели) температура начала окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ вследствие кинетики связанных с окислением процессов (твердофазным разложением и образованием новых фаз), по данным термомессбауэровской спектроскопии, обычно на 20–100 К ниже, чем установленная по данным терморентгенографии. В работах [9, 13–15] температуру начала процесса окисления железа ($T_{\text{ок}}$) авторы оценивали по данным термомессбауэровской спектроскопии, считая ее значение ближе к равновесной. Следовательно, для вычисления параметров тензора термического расширения с применением ПО RietveldToTensor [29] последующую аппроксимацию температурных зависимостей параметров элементарной ячейки проводили до температур, определенных по данным термомессбауэровской спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термокристаллохимия боратов переходных металлов

В настоящем разделе кратко изложены результаты термокристаллохимических исследований боратов переходных металлов. Температуры структурных T_s и магнитных фазовых переходов T_{ord} (Нееля T_N , Кюри T_C или образования спинового стекла T_f) и окисления $T_{\text{ок}}$ рассматриваемых боратов, по данным разных методов, представлены в табл. 1, кристаллохимические характеристики и параметры тензора термического расширения, вычисленные по данным порошковой и монокристалльной терморентгенографии — в табл. 2. Также в табл. 2 приведена количественная оценка анизотропии термического расширения Δ_{max} из работы [28] — степень анизотропии плоскости сечения фигуры тензора расширения с

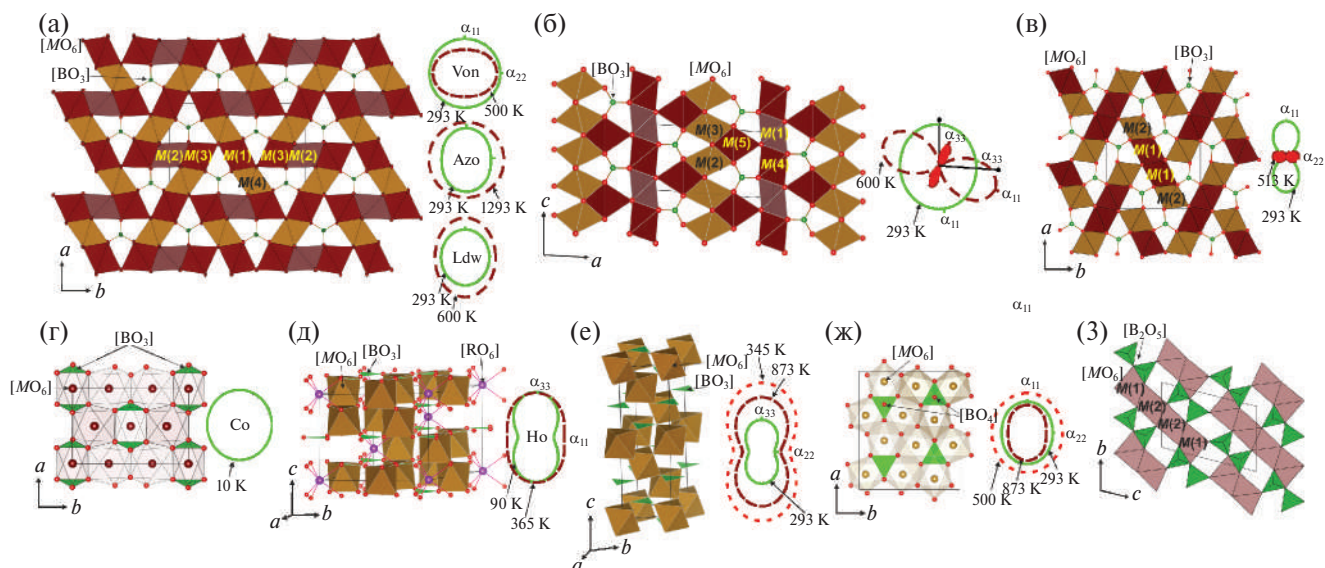


Рис. 1. Разнообразие кристаллических структур рассматриваемых боратов и фигуры поверхности тензора термического расширения: $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$ (а – людвигиты (*Pbam*), б – пинакиолиты), $M^{2+}M^{3+}BO_4$ (*Pnma*) (в), $M_3^{3+}(BO_3)_2$ (г), $R^{3+}M_3^{3+}(BO_3)_4$ (*R32*) (д), $M^{3+}BO_3$ (е), $M_3^{3+}BO_6$ (ж), $M^{2+}_2B_2O_5$ (*PI*) (з).

наиболее сильно различающимися значениями $\alpha_{\max}$ и $\alpha_{\min}$: $\Delta_{\max} = (\alpha_{\max} - \alpha_{\min}) / (\alpha_{\max} + \alpha_{\min})$.

Данные об аппроксимации температурных зависимостей параметров элементарной ячейки полиномами большинства изученных объектов приведены в цитируемых работах; для нескольких боратов, параметры тензора термического расширения которых вычислены в настоящей работе с применением ПО RietveldToTensor [29] по монокристалльным структурным данным при нескольких температурах (обычно 4–6), взятым из публикаций (табл. 2), аппроксимированы первой степенью.

Подавляющее число боратов переходных металлов (>100 соединений) относится по размерности аниона к островным (0D), из которых ~94% – к структурам с изолированными полиэдрами (рис. 1а–1ж), в основном с треугольниками $[BO_3]^{3-}$ (91%) и значительно реже с тетраэдрами $[BO_4]^{5-}$ (3%), а также с изолированными группировками из двух вершинносвязанных треугольников $[B_2O_5]^{4-}$ (6%) (рис. 1з). В единичных случаях встречаются бораты другой размерности. При описании структур рассматриваемых боратов мы придерживались структурной иерархии, разработанной еще Брэггом–Махачки для систематики силикатов и впервые предложенной для боратов С. Теннисон в 1963 г. Эта современная структурная систематика, развитая для боратов, изложена в работах [1, 4, 33]: сначала деление происходит по размерности боратного аниона (0D, 1D, 2D, 3D), затем по количеству атомов бора в группировке и далее внутри каждого сета по мере возрастания содержания B_2O_3 .

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1Δ : Δ, группа людвигита $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$ (MO : M_2O_3 : B_2O_3 = 4 : 1 : 1), M = Mg, Ti, Mn, Fe, Co; четыре катионные позиции M^{n+} . Большинство соединений группы людвигита кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pbam*), известны и другие установки (# 2004063-ICSD [74]), однако Cu-содержащие бораты $Cu_2M^{3+}BO_5$ (M = Al, Cr, Mn, Fe, Ga) за счет искажений, вызванных эффектом Яна–Теллера, кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр. гр. *P2₁/c* (# 401469-ICSD [74]). В обоих случаях в структуре формируется катионный каркас, сложенный зигзагообразными лентами из связанных по вершинам и ребрам октаэдров $[MO_6]^{n-}$, в пустотах которого располагаются изолированные треугольники $[BO_3]^{3-}$ (рис. 1а). За счет наличия двух свободных атомов кислорода, не связанных с бором и образующих с переходными металлами оксоцентрированные тетраэдры $[OM_4]^{n+}$ и пирамиды $[OM_5]^{n+}$, формула в терминах оксоцентрической кристаллохимии может быть записана как $M_2^{2+}M^{3+}O_2(BO_3)$.

В структуре $Cu_2GaO_2(BO_3)$ [34, 35] атомы меди полностью заселяют позиции M1 и M2, а позиции M3 и M4 заселены атомами меди и галлия в разных соотношениях. В $Cu_2AlO_2(BO_3)$ [34, 35] все четыре позиции статистически заселены атомами алюминия и меди. Оба бората упорядочиваются антиферромагнитно вблизи первых градусов Кельвина, при этом магнитные свойства обеспечены вкладом меди. В борате $Cu_2CrO_2(BO_3)$ при температурах >100 К обнаружены мультиферроидные свойства, что связано с сильными магнитными взаимодействиями

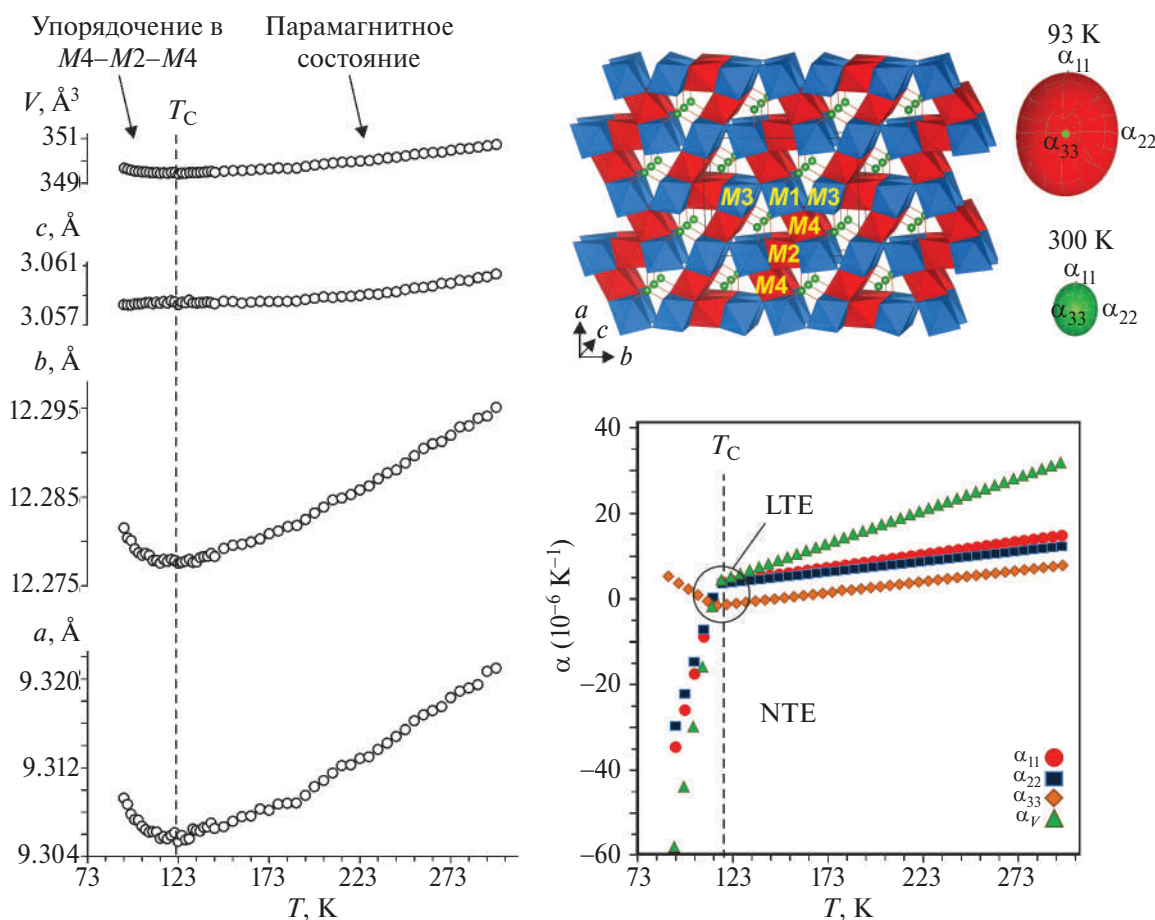


Рис. 2. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и главных значений тензора термического расширения вонсенита.

Cu—O—Cu [36]. В $\text{Cu}_2\text{FeO}_2(\text{VO}_3)$ с изменением температуры обнаруживается несколько эффектов, а именно: с понижением температуры до 38 К Cu-подрешетка упорядочивается антиферромагнитно, а при 20 К Fe- и Cu-подрешетки упорядочиваются ферромагнитно; температура замораживания спинового стекла Fe-подрешетки определена как 63 К [40]. При исследовании монокристаллов $\text{Cu}_2\text{MnO}_2(\text{VO}_3)$ [37–39] в интервале температур 60–350 К установлено, что при $T_C \sim 92$ К соединение обладает ферромагнитными свойствами, при этом магнитные моменты ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} антипараллельны и не совпадают ни с одной кристаллографической осью.

Наиболее изученными с позиций термоструктурной химии являются Fe- и Co-содержащие ромбические людовигиты (рис. 1а, табл. 1). Так, температура Нееля T_N в $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{O}_2(\text{VO}_3)$ составляет 42 К [44], при этом магнетизм проявляется главным образом за счет ионов $^{\text{LS}}\text{Co}^{3+}$, а при 470 и 500 К на температурных зависимостях параметров ячейки наблюдаются аномалии, связанные с электронными переходами, обусловленными делокализацией ионов

Co^{3+} [45]. На монокристаллах $\text{Co}_2^{2+}\text{Co}^{3+}\text{O}_2(\text{VO}_3)$ [46] было показано, что смешановалентный характер ионов Co сохраняется до 873 К, хотя перераспределение заряда и катионное разупорядочение имеют место при ~ 370 К. В кристаллической структуре синтетического людовигита $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{VO}_3)\text{O}_2$ представлены два типа одномерных (1D) магнитных подрешеток, образованных тройками атомных позиций Fe(3)—Fe(1)—Fe(3) и Fe(4)—Fe(2)—Fe(4), которые образуют вытянутые вдоль оси *c* ленты [41, 42]. При 283 К был обнаружен структурный фазовый переход от низкотемпературной (*Pbnm*) к высокотемпературной модификации (*Pbam*) [42, 43], при этом первая характеризуется как сверхструктура с удвоенным параметром *c*. Следует отметить, что в природных соединениях группы людовигита какие-либо структурные переходы не обнаруживаются, вероятно, за счет стабилизации примесными катионами [9, 13–15]. По данным нейтронной дифракции, при понижении температуры в синтетическом $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{VO}_3)\text{O}_2$ фиксируется каскад магнитных фазовых переходов. Так, при температуре 112 К подрешетка из Fe(4)—Fe(2)—Fe(4) упорядочивается антиферромагнитно, при этом

Таблица 1. Критические температуры T_{ord} магнитных переходов (температура Нееля T_N , Кюри T_C и замораживания спинового стекла T_f), температуры структурных переходов T_s и окисления T_{ox} в боратах $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$, $M^{2+}M^{3+}BO_4$, $M_3^{2+}(BO_3)_2$, $R^{3+}M_3^{3+}(BO_3)_4$, $M^{3+}BO_3$, $M_3^{3+}BO_6$, $M_2^{2+}B_2O_5$

Соединение, минерал	T_{ord} , К	T_s , К	T_{ox} , К	Ссылка
Группа людвигита $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$				
$Cu_2AlO_2(BO_3)$	$T_N \sim 3$	Не обнаружен*	Нет данных	[34, 35]
$Cu_2CrO_2(BO_3)$	$T_N 119$	Не обнаружен	Нет данных	[36]
$Cu_2MnO_2(BO_3)$	$T_C \sim 92$	Не обнаружен	Нет данных	[37–39]
$Cu_2FeO_2(BO_3)$	$T_N^{Cu} 20$, $T_N^{Fe} 38$, $T_f^{Fe} 63$	Не обнаружен	Нет данных	[40]
$Cu_2GaO_2(BO_3)$	$T_N 4.1$	Не обнаружен	Нет данных	[34, 35]
$Fe^{2+}_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$	$T_C^{Co} \sim 40$, $T_C^{Fe} 70$, $T_N 112$	283	Нет данных	[41–43]
$Co^{2+}_2Co^{3+}O_2(BO_3)$	$T_C 42$	Не обнаружен	873	[44–46]
Вонсенит $Fe^{2+}_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$	ТМС*: 70, 113 ТР**: 120	Не обнаружен	500 ~600	[9, 13]
Азопроит (Mg, Fe^{2+}) ₂ (Fe^{3+} , Ti) $O_2(BO_3)$	Не обнаружен	Не обнаружен	ТМС: >800 ТР: 873	[14]
Людвигит (Mg, Fe^{2+}) ₂ $Fe^{3+}O_2(BO_3)$	Не обнаружен	Не обнаружен	ТМС: 600 ТР: ~700	[15]
Группа пинакиолита $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$				
Халсит $Fe^{2+}_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$	ТМС: 70, 125, 383* ТР: 120, 390**	Не обнаружен	ТМС: 600 ТР: ~620	[9, 13]
Группа варвикита $M^{2+}M^{3+}BO_4$				
$V^{2+}V^{3+}O(BO_3)$	35	Не обнаружен	Нет данных	[47]
$Mn^{2+}Mn^{3+}O(BO_3)$	$T_N 26$, $T_N 114$	Не обнаружен	Нет данных	[48–52]
$Fe^{2+}Fe^{3+}O(BO_3) P2_1/n$	$T_C 155$	327–347	Нет данных	[53–56]
$Fe^{2+}Fe^{3+}O(BO_3) Pnma$	Нет данных		Нет данных	[56]
Варвикит (Fe^{2+} , Mg) $Fe^{3+}O(BO_3)$	Нет данных	Не обнаружен	400–500	[16]
Группа котоита $M_3^{2+}(BO_3)_2$				
$Mn_3^{2+}(BO_3)_2$	3, $T_N 35$, 55	Не обнаружен	Нет данных	[57]
$Co_3(BO_3)_2$	10, $T_N 30$, $T_C 63$	Не обнаружен	Нет данных	[17, 18, 20]
$Ni_3(BO_3)_2$	$T_C 5$, $T_N 46$	Не обнаружен	Нет данных	[17, 19]
Группа хантита $R^{3+}M_3^{3+}(BO_3)_4$				
$YFe_3(BO_3)_4$	$T_N 37$	370	Нет данных	[58]
$PrFe_3(BO_3)_4$	Нет данных	Не обнаружен	Нет данных	[59]
$NdFe_3(BO_3)_4$	$T_N 31$	Не обнаружен	Нет данных	[22]
$SmFe_3^{3+}(BO_3)_4$	$T_N 32$	Не обнаружен	Нет данных	[21]
$EuFe_3(BO_3)_4$	$T_N 34$	58	Нет данных	[60, 61]
$GdFe_3(BO_3)_4$	$T_N 32$	155	Нет данных	[62]
$TbFe_3(BO_3)_4$	$T_N 40$	200	Нет данных	[63]
$DyFe_3(BO_3)_4$	$T_N 39$	340	Нет данных	[64]
$HoFe_3(BO_3)_4$	$T_{SR} 5$, $T_N 38$	365	Нет данных	[58]
$ErFe_3(BO_3)_4$	Не обнаружен	Не обнаружен	Нет данных	[59]
Группа кальцита $M^{3+}BO_3$				
VBO_3	$T_C 32.5$	Не обнаружен	Не обнаружен	[65, 66]
$CrBO_3$	$T_N 15$	Не обнаружен	Не обнаружен	[65–67]
$FeBO_3$	ТМС: $T_N 351$	Не обнаружен	Не обнаружен	[11, 12, 68]
	ТР: $T_N 353$			[11, 12]

Соединение, минерал	T_{ord} , К	T_{s} , К	T_{ox} , К	Ссылка
Fe_3BO_6	Группа норбергита $\text{M}_3^{3+}\text{BO}_6$			
	ТМС: T_{N} 510	Не обнаружен	Не обнаружен	[10–12, 69]
	ТР: T_{N} 513			
$\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$	Группа суанита $\text{M}_2^{2+}\text{B}_2\text{O}_5$			
	24, T_{N} 70	Не обнаружен	Нет данных	[70, 71]
	T_{N} 45	Не обнаружен	Нет данных	[72, 73]

*Не обнаружены какие-либо переходы.

**ТМС (по данным термомессбауэровской спектроскопии).

***ТР (по данным терморентгенографии).

ионы $\text{Fe}(3)$ и $\text{Fe}(1)$ находятся в парамагнитном состоянии. При температуре 70 К подрешетка, образованная тройками $\text{Fe}(3)$ – $\text{Fe}(1)$ – $\text{Fe}(3)$, упорядочивается ферромагнитно, ниже 70 К все ионы железа упорядочены ферримангнитно [42]. В структуре исследованного нами природного вонсенита ($\text{Fe}_{1.86}^{2+}\text{Mg}_{0.13}^{2+}\text{Fe}_{0.92}^{3+}\text{Mn}_{0.05}^{2+}\text{Sn}_{0.02}^{4+}\text{Al}_{0.02}^{4+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$) (идеализированная формула $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$) выделены такие же типы магнитных подрешеток (рис. 2), в которых, по данным магнитометрии и термомессбауэровской спектроскопии, происходит аналогичный каскад магнитных переходов [9]. При температуре 113 К подрешетка из M4 – M2 – M4 упорядочивается антиферромагнитно, а ниже 70 К ферромагнитное упорядочение реализуется в тройках M3 – M1 – M3 . Таким образом, разница в критических температурах в синтетическом $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2$ и природном вонсените не превышает ± 2 К, несмотря на наличие примесных катионов в составе последнего. По данным терморентгенографии, магнитный переход сопровождается аномалиями на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки и скачкообразным изменением коэффициентов термического расширения (рис. 2). Особая точка на температурных зависимостях параметров ячейки была определена как 120 К. До температуры 120 К вонсенит демонстрирует резко отрицательное (NTE) объемное термическое расширение. Обогащенные магнием изоструктурные людвигит и азопроит, напротив, не испытывают в широком интервале температур магнитных фазовых переходов, поскольку дальний магнитный порядок не реализуется за счет доминирующего над железом количества немагнитных ионов [14, 15].

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1A : A, группа пинакиолита $\text{M}^{2+}_2\text{M}^{3+}\text{BO}_5$ (МО : M_2O_3 : $\text{B}_2\text{O}_3 = 4 : 1 : 1$), $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Sn}$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/m$; пять катионных позиций M^{n+} (# 2116500-ICSD [74]). Близкие по химическому составу к людвигитам бораты группы пинакиолита имеют сходный мотив

кристаллического строения. В структуре этих боратов имеется пять независимых позиций для катионов переходных металлов, координированных шестью атомами кислорода. Связываясь между собой, эти октаэдры образуют прямые и зигзагообразные цепи, вытянутые вдоль оси c (рис. 16). Синтетических Fe-содержащих аналогов минералов этой группы на настоящий момент не выявлено. В структуре пинакиолитоподобного Fe-содержащего халсита ($\text{Fe}_{1.90}^{2+}\text{Mg}_{0.11}^{2+}\text{Fe}_{0.88}^{3+}\text{Mn}_{0.06}^{2+}\text{Sn}_{0.05}^{4+}\text{Al}_{0.01}^{4+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$) ($\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2$) впервые выделены две магнитные подрешетки – M1 – M2 и M3 – M4 , в которых с повышением температуры происходит каскад магнитных переходов. Так, до 70 К соединение находится в объемном ферриупорядоченном состоянии, в диапазоне температур 120–383 К подрешетка M1 – M2 упорядочена антиферромагнитно, а подрешетка M3 – M4 находится в парамагнитном состоянии. Выше 383 К соединение парамагнитно. Указанные переходы, как и в вонсените, сопровождаются аномалиями на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки (особые точки отмечены при 120 и 390 К) и главных значений тензора термического расширения. Поскольку Fe-содержащий пинакиолит был исследован впервые, а его синтетические аналоги на настоящий момент неизвестны, можно предположить, что полученный в дальнейшем синтетический аналог будет проявлять схожие магнитные свойства.

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1A : A, $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}\text{BO}_4$ (МО : M_2O_3 : $\text{B}_2\text{O}_3 = 2 : 1 : 1$), $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$, группа “искаженного” варвикита при низких и комнатной температурах; две катионные позиции M^{n+} (# 88453-ICSD [74]). С повышением температуры происходит полиморфный переход к структурному типу варвикита, ромбическая сингония, пр. гр. $Pnma$ (# 88454-ICSD [74]). Природные соединения этой группы кристаллизуются только в ромбической сингонии.

В кристаллической структуре варвикита атомы переходных металлов координированы шестью атомами кислорода с образованием октаэдров. Такие октаэдры слагают разнонаправленные ленты, лежащие в плоскости *bc*. Ленты связываются в каркас треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$ (рис. 1в). За счет наличия не связанного с бором кислорода, образующего оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OM}_4]^{n+}$, структурная формула может быть записана как $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$.

Сложное термическое поведение гомометаллических варвикитов $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}\text{BO}_4$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mn}$ и Fe) обусловлено магнитными и структурными фазовыми переходами. При комнатной температуре $\text{V}^{2+}\text{V}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ обладает ромбической сингонией (пр. гр. *Pnma*), а с понижением температуры, по-видимому, происходит несколько структурных переходов, хотя их существование на настоящий момент не подтверждено [47]. Ниже ~ 35 К в $\text{V}^{2+}\text{V}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ происходит переход в ферримагнитное состояние. В моноклинном $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ ($P2_1/n$) были обнаружены антиферромагнитный переход при $T_N = 104$ К и слабый ферромагнетизм ниже 70 К [48], однако в последующих работах было показано, что T_N составляет 26 К [49]. Магнитные измерения на кристаллах $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ [50] для двух направлений приложенного поля относительно оси *c* позволили выявить одноосную анизотропию. Монокристаллы $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ в [51] исследовали спектроскопическими методами в интервале 7–295 К, где было показано, что дальний магнитный порядок устанавливается при температурах ниже $T_N = 23$ К. Согласно [52], $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ сохраняет моноклинную симметрию до 773 К. Обнаруженная большая разница в значениях суммы валентных усилий для двух позиций Mn позволила предположить наличие зарядового упорядочения Mn^{2+} и Mn^{3+} , возникающего за счет укладки ян–теллеровских искаженных октаэдров $[\text{MnO}_6]$ по двухцепочечной схеме, предпочтительной для моноклинной структуры. Fe-содержащий варвикит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ является наиболее изученным объектом данного семейства. Помимо ферромагнитного перехода ($T_C = 155$ К) обнаружена область существования соразмерно и несоразмерно модулированных ($P2_1/c$) $2a \times b \times c$ фаз с зарядовым упорядочением катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} эквивалентно по обеим кристаллографическим позициям до $T_{CO} = 317$ К, выше которой железо находится в промежуточной степени окисления из-за перераспределения электронов $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ [53–56]. Методом терморентгенографии [56] был обнаружен полиморфный переход от моноклинной к ромбической модификации при температурах 327–347 К, который может быть опре-

делен по изменению угла моноклинности β , значения которого с температурой изменялись от 90.2° (моноклинная модификация) до 90° (ромбическая модификация).

Природный варвикит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ был исследован методом порошковой терморентгенографии в интервале температур от 93 до 513 К [16]. При уточнении экспериментальных данных методом Ритвелда в качестве структурных моделей были взяты моноклинная ($P2_1/c$) и ромбическая (*Pnma*) модификации в интервале температур 93–513 К (шаг по температуре 5–20 К). Однако при использовании моноклинной модели угол β , равный $90.22(2)^\circ$, изменялся в пределах ошибки (вариации $\beta \sim 0.01^\circ$) во всем интервале температур, что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии структурного перехода в исследуемом природном варвиките. На температурной зависимости параметров элементарной ячейки вблизи 170 К наблюдался слабый излом, что может быть связано с магнитным переходом при 155 К [53]. В интервале температур 93–400 К основной вклад в анизотропию расширения варвикита вносит предпочтительная ориентировка борокислородных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ [4, 33, 75, 76]: термическое расширение в плоскости их нахождения *bc* минимально, а вдоль перпендикулярной им оси *a* максимально (табл. 2). Кроме того, выше 270 К начинает проявляться отрицательное расширение вдоль оси *b*. Выше 400 К, вероятно, в связи с частичным окислением ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} в термическом расширении начинает преобладать затухающий характер по параметрам *a* и *b* вплоть до отрицательного линейного и объемного расширения (рис. 1в).

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1Δ : Δ, $\text{M}^{2+}_3(\text{BO}_3)_2$ ($\text{MO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 2 : 1$), $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$, группа котоита, ромбическая сингония, пр. гр. *Pnmm*; две катионные позиции M^{n+} (# 34561-ICSD [74]). Структура представлена в виде плотноупакованного катионного каркаса, сложенного из октаэдров $[\text{MO}_6]^{10-}$ и изолированных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ (рис. 1ж).

Методом магнитометрии были установлены температуры Нееля для $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$ (3, 35 и 55 К), $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ (30 К) и $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ (49 К) [57]. Исследования полевых и температурных зависимостей намагниченности монокристаллов $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ [17] показали, что для первого соединения аномалии на кривых намагниченности имеют место при 10 К, это связано с возможным спин-переориентационным переходом. В случае $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ [18] обнаружены две магнитные аномалии при 10 и 33 К, а также показано, что при повышении температуры металлокислородные октаэдры сжимаются в направлении

длинных связей и удлиняются в направлении коротких. Методами ИК- и КР-спектроскопии, а также терморентгенографии исследованы механизмы динамики решетки в $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ [20] и показано, что структурные переходы отсутствуют в интервале температур 10–300 К. Для $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, вероятно, за счет плотноупакованного катионного каркаса и лежащих под разным углом друг к другу борокислородных треугольников характерна слабая анизотропия расширения (табл. 2, рис. 1г). $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ [19] претерпевает структурный фазовый переход ниже $T_N = 46$ К, связанный с антиферромагнитным упорядочением.

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1Δ : Δ, $\text{R}^{3+}\text{M}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R}_2\text{O}_3 : \text{M}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 3 : 4$), группа хантита, тригональная сингония, пр. гр. $P3_121$, $\text{R} = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y}$, $\text{M} = \text{Fe}$ (# 170828-ICSD [74]) и $\text{R}32$, $\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$, $\text{M} = \text{Fe}$; одна катионная позиция M^{n+} (# 170829-ICSD [74]). Каркас структуры этих боратов сложен из металл-кислородных октаэдров, атомы бора координированы атомами кислорода с образованием изолированных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ (рис. 1д).

Большой интерес к боратам данного семейства, особенно с $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, вызван проявляемыми ими мультиферроидными и магнитными свойствами, а также структурными фазовыми переходами, происходящими с понижением температуры, от высокотемпературной тригональной модификации $\text{R}32$ к низкотемпературной $P3_121$, которые были обнаружены для боратов-хантитов с $\text{R} = \text{Y}$ ($T_s \sim 370$ К), Eu ($T_s \sim 58$ К), Gd ($T_s \sim 155$ К), Tb ($T_s \sim 200$ К), Dy ($T_s \sim 340$ К), Ho ($T_s \sim 365$ К). Температура структурных переходов (табл. 1) увеличивается с ростом ионного радиуса редкоземельного элемента [23]. Магнитное упорядочение в этих боратах обнаруживается при температурах <40 К, спин-переориентационные фазовые переходы – при температурах <10 К. В $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ температура Нееля составляет 34 К, это связано с магнитным упорядочением Fe-подрешетки [60, 61]. В Gd- и Tb-аналогах температура Нееля составляет 32 и 40 К соответственно [62]. В работе [63] показано, что квадрупольное приближение удовлетворительно описывает данные продольной магнитострикции в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вдоль оси третьего порядка. По данным метода дифракции нейтронов, в $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ антиферромагнитное упорядочение наблюдается при температурах ниже 39 К, а вблизи 27 К обнаруживаются незначительные аномалии в поведении параметра ячейки a [64]. Температуры Нееля для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (оба имеют пр. гр. $P3_121$)

[58], равные 37 и 38 К, были установлены методами магнитометрии и дифракции нейтронов в функции от температуры. Сильное поляризационное воздействие Fe-подрешетки на ионы Ho^{3+} приводит к одновременному упорядочению обеих подрешеток в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, температура спин-переориентационного перехода в котором равна 5 К. В $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ структурный и спин-переориентационный переходы в диапазоне температур 1.5–520 К не обнаружены [59]. Монокристаллы $(\text{Nd}_{0.91}\text{Bi}_{0.09})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с пр. гр. $\text{R}32$ ($T_N = 31$ К) были исследованы методом терморентгеновской дифракции в интервале 20–500 К [22], где структурный переход не обнаружен. При охлаждении в интервале температур 500–90 К параметры ячейки монотонно уменьшаются, но ниже 90 К наблюдается аномальное увеличение параметра c , аналогичное обнаруженному авторами ранее для Gd-, Ho- и Y-аналогов. При понижении температуры связи (Nd,Bi)–O, (Nd,Bi)–B, (Nd,Bi)–Fe, Fe–O, Fe–B и Fe–Fe внутри и между Fe-цепочек сокращаются, в то время как связи B1–O остаются практически неизменными, а B2–O незначительно возрастают, что также сходно с изученными ранее Ho- и Y-аналогами. Авторы предположили, что обнаруженное отрицательное расширение вдоль направления c характерно для Nd-, Gd-, Ho- и Y-хантитов [22]. Деформации полиэдров $[(\text{R,Bi})\text{O}_6]^{9-}$ и $[\text{FeO}_6]^{9-}$ вызваны геометрическими искажениями треугольников $[\text{B}_2\text{O}_3]^{3-}$, связанных с октаэдрами через общие атомы кислорода O₂. $\text{SmFe}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ был исследован в интервале температур 11–400 К в работе [21], где не выявлено структурных переходов в интервале 90–400 К, но обнаружено отрицательное термическое расширение вдоль направления c при температурах ниже 80 К. Механизм изменения длин связей похож на обнаруженный ранее для Nd-, Ho- и Y-аналогов. Температура Нееля в $\text{SmFe}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ составляет 32 К. Методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии были исследованы монокристаллы $\text{R}^{3+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Nd, Sm, Gd, Ho}$ и Y) [23] при 25 К, данные сопоставлены с ранее полученными в диапазоне температур 90–500 К. Показано [23], что в указанном интервале температур длины связей B–O, являясь самыми жесткими, практически не изменяются с температурой, а изменения других длин связей аналогичны описанным выше. Исключением являются связи Fe–Fe и углы FeOFe, которые увеличиваются с понижением температуры и, будучи вытянутыми вдоль оси c , объясняют аномальное увеличение соответствующего параметра ячейки. Интересной является и обнаруженная тенденция разворота треугольников $[\text{B}_2\text{O}_3]^{3-}$ к редкоземельным ионам с изменением температуры [23].

Таблица 2. Главные значения тензора термического расширения боратов $M^{2+}_2M^{3+}BO_5$, $M^{2+}M^{3+}BO_4$, $M^{2+}_3(BO_3)_2$, $R^{3+}M^{3+}_3(BO_3)_4$, $M^{3+}BO_3$ и $M^{3+}_3BO_6$

Соединение, минерал	Пр. гр.	$\alpha \ (\times 10^6 \text{ K}^{-1})^*$					$\Delta T \text{ (K)}^{**}$	Ссылка
		α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_V	Δ_{max}		
Группа людовигита $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$ (MO : M_2O_3 : $B_2O_3 = 4 : 1 : 1$)								
Вонсенит $Fe^{2+}_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$	<i>Pbam</i>	−34.6	−29.1	−5.3	−58.3	−0.73	93–115	[9]
		11.9	12.8	8.3	33.1	0.21	293–500	
Азопроит $(Mg, Fe^{2+})_2(Fe^{3+}, Ti)O_2(BO_3)$	<i>Pbam</i>	9.5	5.7	13.1	28.4	0.39	293–1373	[14]
Людовигит $Mg, Fe^{2+})_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$	<i>Pbam</i>	8.6	7.6	9.1	25.2	0.09	293–600	[15]
Группа пинакиолита $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$ (MO : M_2O_3 : $B_2O_3 = 4 : 1 : 1$)								
Халсит $Fe^{2+}_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$	<i>P2/m</i>	−24.4	−17.1	−9.3	−50.8	−0.45	93–120	[9]
		14.8	7.4	12.3	35.5	0.33	293–600	
Группа варвикита $M^{2+}M^{3+}BO_4$ (MO : M_2O_3 : $B_2O_3 = 2 : 1 : 1$)								
Варвикит	<i>Pnma</i>	12.2	−0.3	3.9	15.8	1.05	293–513	[16]
	<i>P2₁/n</i>	11.1	2.1	−2.6	10.6	1.61	3–337	Расчет по данным [53]
Группа котоита $M_3^{2+}(BO_3)_2$ (MO : $B_2O_3 = 2 : 1$)								
$Co_3(BO_3)_2$	<i>Pnnm</i>	12.2	11.3	7.5	31	0.24	10–300	Расчет по данным [20]
Группа хантита $R^{3+}M_3^{3+}(BO_3)_4$ (R_2O_3 : M_2O_3 : $B_2O_3 = 1 : 3 : 4$)								
$Nd_{0.91}Bi_{0.09}Fe_3(BO_3)_4$	<i>R32</i>	0.5	0.5	9.4	10.4	0.90	90–500	Расчет по данным [22]
$Sm_{0.93}Bi_{0.07}Fe_3(BO_3)_4$	<i>R32</i>	0.4	0.4	7.8	8.7	0.90	90–400	Расчет по данным [23]
$Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$	<i>P3₁21</i>	4.4	4.4	11.1	19.8	0.43	90–360	Расчет по данным [23]
	<i>R32</i>	5.7	5.7	23.3	34.8	0.61	365–500	
$Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$	<i>P3₁21</i>	3.1	3.1	7.0	13	0.39	90–370	Расчет по данным [23]
	<i>R32</i>	10.7	10.7	18.3	40	0.26	375–500	
Группа кальцита $M^{3+}BO_3$ (M_2O_3 : $B_2O_3 = 1 : 1$)								
$FeBO_3$	$\bar{R}3c$	4.1	4.1	10.3	18.4	0.43	293–353	[11,12]
		5.6	5.6	13.1	24.3	0.40	353–873	
Группа норбергита $M_3^{3+}BO_6$ (M_2O_3 : $B_2O_3 = 3 : 1$)								
Fe_3BO_6	<i>Pnma</i>	10.4	7.4	5.6	23.4	0.30	293–513	[10–12]
		12.3	10.1	9.9	32.3	0.11	513–873	

*Значения даны для начальной температуры интервала аппроксимации.

**Интервал аппроксимации.

Коэффициенты термического расширения хантитоподобных боратов были рассчитаны по данным монокристаллических исследований [22, 23] в диапазоне температур от 80–90 до 500 К (табл. 2), в области с отрицательным расширением вдоль оси *c* вычисления не проводили из-за малого числа точек. В целом, для этих боратов независимо от симметрии полиморфов (*P3₁21* и *R32*) характерна резкая анизотропия расширения, т.е. в плоскости расположения треугольников *ab* расширение минимально, а

в перпендикулярном направлении вдоль оси *c* максимально (рис. 1д, табл. 2). При этом более резко анизотропно расширяются бораты (*R32*) с крупными редкоземельными элементами: с уменьшением размера редкоземельного элемента отчетливо прослеживается тенденция к понижению степени анизотропии от $\Delta_{max} = 0.9$ (Nd, Sm) до 0.26 (Y) (табл. 2).

0D–1B-бораты (*n* = 1), 1B : 1Δ : Δ, $M^{3+}BO_3$ ($M_2O_3 : B_2O_3 = 1 : 1$), *M* = V, Cr, Fe, группа кальцита, тригональная сингония, пр. гр. *R3c*; катионная позиция

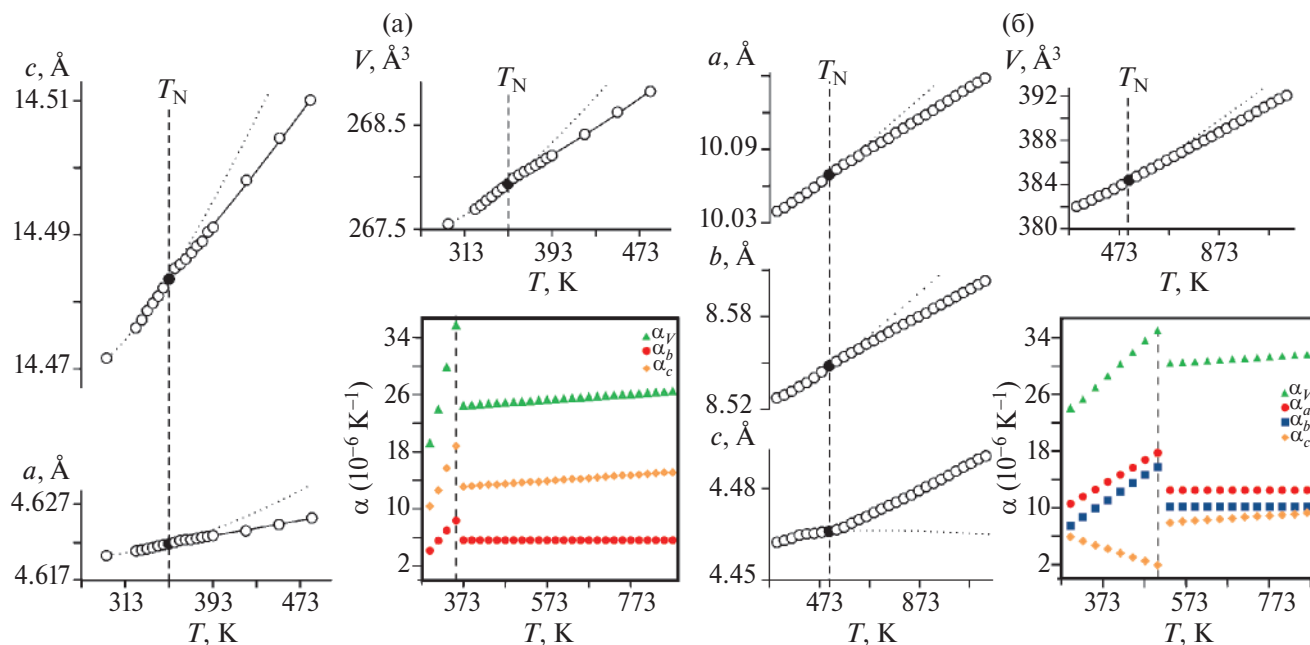


Рис. 3. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициентов термического расширения FeBO₃ (a) и Fe₃BO₆ (б).

Mⁿ⁺ (# 34474-ICSD [74]). Кристаллическая структура построена из изолированных плоских треугольников [BO₃]³⁻ и октаэдров [MO₆]⁹⁻ (рис. 1e). Среди кальцитоподобных боратов изучено термическое поведение CrBO₃, VBO₃ и FeBO₃. С изменением температуры ни в одном из них не были обнаружены структурные фазовые переходы. В работе [65], посвященной измерению магнитных и электрических свойств монокристаллов CrBO₃ и VBO₃, было показано, что первый является коллинеарным двухподрешеточным антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 15$ K, магнитные моменты в котором лежат вдоль оси третьего порядка L_3 , а второй — коллинеарным ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C = 32.5$ K. В твердых растворах V_{1-x}Cr_xBO₃ увеличение концентрации хрома относительно ванадия приводит к постепенному понижению T_C . На монокристаллах VBO₃ и CrBO₃ [66, 67] исследовали анизотропию магнитных свойств при наложении поля параллельно и перпендикулярно базисной плоскости (111). В VBO₃ обнаружена одноосная анизотропия, в CrBO₃ — сосуществование одноосной и гексагональной анизотропии. Как говорилось ранее, FeBO₃ — наиболее изученный борат семейства MBO₃ — является слабым высокотемпературным ферромагнетиком с $T_N = 348$ K, в магнитной структуре которого выделяются две антиферромагнитные подрешетки [68]. Данный борат в настоящее время занимает особое место среди модельных объектов для изучения и объяснения ряда магнитных свойств и явлений. Полученный твердофазным методом

синтеза FeBO₃ исследован впервые методом терморентгенографии в интервале температур 93–1173 K в работах [11, 12], где показано, что борат стабилен до ~900 K, после чего претерпевает твердофазное разложение с образованием гематита α -Fe₂O₃ (900 K) и Fe₃BO₆ (1080 K). На графиках зависимости параметров ячейки FeBO₃ от температуры (рис. 3a) видно, что они изменяют свой характер вблизи T_N (особенно хорошо это прослеживается на зависимостях параметра c и объема ячейки V). Представляется возможным выделить точки излома или особые точки, учет которых при аппроксимации параметров ячейки приводит к обнаружению скачкообразного изменения коэффициентов термического расширения (вставка на рис. 3a).

Во всем интервале температур термическое расширение бората резко анизотропно: максимальное расширение наблюдается вдоль оси c ($\alpha_c = 10.3(7) \times 10^{-6}$ K⁻¹ при 293 K), т.е. перпендикулярно плоскости изолированных треугольников [BO₃]³⁻, а минимальное — в плоскости ab ($\alpha_a = 4.1(4) \times 10^{-6}$ K⁻¹ при 293 K) (табл. 2), где лежат треугольники (рис. 1e), что характерно для кальцитоподобных соединений [75]. С ростом температуры характер расширения сохраняется, однако после T_N интенсивность расширения уменьшается, происходит его затухание по всем кристаллографическим направлениям, т.е. наблюдается сжатие структуры. Подобное поведение можно объяснить сокращением длин связей Fe—O и изменением геометрических пара-

метров соответствующих полиэдров, углов между ними, что сказывается на изменении метрики решетки и, в свою очередь, происходит за счет протекающих магнитоэлектрических эффектов.

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1Δ : Δ, $M_3^{3+}BO_6$ (M_2O_3 : $B_2O_3 = 3 : 1$), $M = Fe$, группа норбергита, ромбическая сингония, пр. гр. $Pnma$; две катионные позиции M^{n+} (# 1910-ICSD [74]). Структура может быть охарактеризована как плотноупакованный катионный каркас, состоящий из искаженных октаэдров $[FeO_6]^{9-}$. Атомы бора координируются атомами кислорода с образованием изолированных тетраэдров $[BO_4]^{5-}$ (рис. 1ж). Формула может быть представлена как $M_3^{3+}O_2(BO_4)$ за счет наличия двух не связанных с бором атомов кислорода, образующих треугольники $[OM_3]^{7+}$.

Среди боратов данной группы термическое поведение изучено только для Fe_3BO_6 или $Fe_3O_2(BO_4)$ [10–12]. По изменению на температурных зависимостях сверхтонких параметров мессбауэровских спектров было установлено, что T_N составляет ~510 К для обеих позиций Fe^{3+} , что близко к определенной впервые на монокристалле температуре 508 К [69]. Из данных терморентгенографии выявлено, что борат стабилен до ~930 К. При дальнейшем повышении температуры наблюдается появление дифракционных пиков Fe_2O_3 на дифрактограмме, что свидетельствует о начале разложения $Fe_3O_2(BO_4)$. Характер температурных зависимостей параметров ромбической ячейки соединения вблизи T_N изменяется (рис. 3б), это особенно заметно для параметра c . Такие изменения в зависимостях параметров элементарной ячейки могут быть связаны с магнитоэлектрическими и/или магнитоупругими эффектами. Магнитный фазовый переход сопровождается резким скачком коэффициентов термического расширения (вставка на рис. 3б). Соединение расширяется слабо анизотропно в направлениях a и b (табл. 2), это связано с тем, что в структуре имеются борокислородные тетраэдры, связи В–О в которых распределены практически равномерно во всех направлениях, обуславливая близкий к изотропному характер расширения [4, 75, 76]. Такой характер расширения обусловлен также плотноупакованным катионным каркасом, сложенным из связанных по ребрам октаэдров $[FeO_6]^{9-}$ (рис. 1ж). Данный борат является ярким примером вклада оксоцентрированных полиэдров в расширение. Вдоль направления a располагаются вытянутые цепочки из связанных по вершинам и ребрам треугольников $[OFe_3]^{7+}$, вдоль которых с приближением к температуре Нееля наблюдается сжатие, что может

быть вызвано изменением углов $FeFeFe$ в цепочках. С дальнейшим повышением температуры расширение становится близким к изотропному.

0D–2B-бораты ($n = 2$), 2B : 2Δ : ΔΔ, $M^{2+}_2B_2O_5$ ($MO : B_2O_3 = 2 : 1$), $M = Co, Fe$, группа суанита, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; две катионные позиции M^{n+} (# 96562-ICSD [74]). В структуре октаэдры $[MO_6]^{10-}$ образуют четырехрядные бесконечные ленты, вытянутые вдоль короткой диагонали параллелограмма bc , которые “сшиваются” борокислородными димерами $[B_2O_5]^{4-}$ (рис. 1з). Некоторые твердые растворы на основе пироборатов могут кристаллизоваться в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$), при этом мотив кристаллического строения сохраняется. Это семейство наименее изучено. $Fe_2B_2O_5$ является низкотемпературным антиферромагнетиком с $T_N \sim 24$ К [70]. Позднее при исследовании монокристаллов $Fe_2B_2O_5$ [71] в интервале температур 4–300 К было обнаружено, что ниже $T_N = 70$ К соединение упорядочивается антиферромагнитно. Недавно в $Co_2B_2O_5$ ($P\bar{1}$) обнаружен переход в антиферромагнитное состояние при $T_N = 45$ К и спин-переориентационный переход при наложении сильных магнитных полей [72, 73].

Хотя термическое расширение боратов переходных металлов $M^{2+}_2B_2O_5$ пока не изучено, многие пиробораты являются структурно суанитоподобными, в частности с $M^{2+} = Ca, Sr$, моноклинные структуры которых также построены из четырехрядных бесконечных лент CaO_6 - или SrO_7 -полиэдров. Для этих боратов обнаружены серии термических полиморфных переходов и изучено резко анизотропное расширение полиморфов [77, 78]. В их строении сохраняется практически параллельное расположение димеров B_2O_5 – структуры максимально расширяются перпендикулярно плоскостям димеров $[B_2O_5]^{4-}$. Учитывая сходное строение пироборатов, от суанитов переходных металлов следует ожидать подобного характера анизотропии расширения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая данные о кристаллическом строении, магнитных и термических свойствах боратов переходных металлов, изученных в широком интервале температур (преимущественно от 90 до 900 К), можно выделить некоторые закономерности магнитного и термического поведения этих боратов.

Практически все изученные в широком интервале температур бораты относятся к островным структурам, содержащим в подавляющем большинстве изолированные треугольные группы $[BO_3]^{3-}$, соответ-

ственно, содержание B_2O_3 не превышает 50 мол. %. Среди них около половины боратов имеют дополнительный кислород (46%). Термическое расширение изучено только для островных структур с изолированными полиэдрами $[\text{BO}_3]^{3-}$ и $[\text{BO}_4]^{5-}$. Объемное расширение α_V этих боратов при комнатной температуре варьирует в интервале от 10 до $40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что немного меньше, хотя и сопоставимо с расширением боратов двух- и трехвалентных металлов [4, 33, 79]. В интервале низких температур (20–100 К) наблюдается отрицательное объемное расширение (табл. 2), в частности для людвигитов и халсита. Степень анизотропии термического расширения (Δ_{max}) относительно невысока и, как правило, не превышает 0.5, исключение составляют варвикиты и хантитоподобные бораты с крупными редкоземельными элементами, резко расширяющиеся вплоть до сжатия по некоторым направлениям (табл. 2). Одной из причин относительно незначительной анизотропии боратов с изолированными треугольными группами, в частности людвигитов и халсита, является, по-видимому, малое содержание B_2O_3 (4 : 1 : 1) по сравнению, например, с хантитами (1 : 3 : 4). Анизотропия обусловлена главным образом термическими вибрациями борокислородных треугольных группировок, нередко она возрастает с повышением температуры [4, 33, 75, 76], что позволяет предсказать характер анизотропии термического расширения еще не изученных пироборатов с димерами $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$.

Причинами аномального термического поведения параметров решетки, проявляющегося в перегибах, изломах, термическом затухании, являются магнитные переходы и связанная с ними магнитострикция, а также процессы окисления переходных металлов, сопровождаемые изменением длин связей $\text{M}^{n+}-\text{M}^{n+}$, $\text{M}^{n+}-\text{O}$ и, следовательно, геометрических параметров соответствующих полиэдров. По изменению термической зависимости параметров элементарной ячейки довольно точно оценивается температура магнитного упорядочивания—разупорядочивания T_{ord} , к которой относятся T_{C} и T_{N} .

Окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ проявляется в уменьшении параметров и объема элементарной ячейки вследствие меньшего размера ионов Fe^{3+} по сравнению с ионами Fe^{2+} . При нагревании процесс окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ обнаружен в обогащенных Fe^{2+} -боратах: людвигитах, пинакиолитах и варвикитах. Окисление же ионов Co^{2+} в синтетическом Со-людвигите происходит при более высокой температуре по сравнению с Fe-содержащими людвигитами. Таким образом, согласно результатам ис-

следований, метод терморентгенографии с учетом развиваемого комплексного подхода может быть рекомендован для исследования термически индуцированных магнитных переходов и процессов окисления переходных металлов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы глубоко признательны рецензентам за уделенные работе внимание и время, ее оценку, а также за полезные комментарии, способствовавшие улучшению статьи. Работа посвящается 300-летию РАН, 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета и 75-летию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00317), <https://rscf.ru/project/22-13-00317/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D. // *Rev. Miner.* 1996. V. 33. P. 41.
2. Touboul M., Penin N., Nowogrocki G. // *Solid State Sci.* 2003. V. 5. P. 1327. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00173-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00173-0)
3. Yuan G., Xue D. // *Acta Cryst.* 2007. V. B63. P. 353. <https://doi.org/10.1107/S0108768107015583>
4. Bubnova R.S., Filatov S.K. // *Z. Kristallogr.* 2013. V. 228. P. 395. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646>
5. Huang C., Mutailipu M., Zhang F. et al. // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 2597. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22835-4>
6. Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S.L. // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 1130. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796>
7. Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V. et al. // *J. Synchrotron Rad.* 2012. V. 19. P. 559. <https://doi.org/10.1107/S0909049512015579>
8. Yang Si-Han, Xue H., Guo Sheng-Ping. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 427. P. 213551. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213551>
9. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A. et al. // *Acta Cryst.* 2021. V. B77. P. 1021. <https://doi.org/10.1107/S2052520621010866>
10. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K. et al. // *Glass Phys. Chem.* 2016. V. 42. P. 202. <https://doi.org/10.1134/S1087659616020048>

11. Biryukov Y.P., Filatov S.K., Vagizov F.G. et al. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 1980.
<https://doi.org/10.1134/S0022476618080309>
12. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Dmitrieva N.V. et al. // Glass Phys. Chem. 2019. V. 45. P. 147.
<https://doi.org/10.1134/S1087659619020032>
13. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S. et al. // Acta Cryst. 2020. V. B76. P. 543.
<https://doi.org/10.1107/S2052520620006538>
14. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O. et al. // Acta Cryst. 2022. V. B78. P. 809.
<https://doi.org/10.1107/S2052520622009349>
15. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O. et al. // Acta Cryst. 2023. V. B79. P. 368.
<https://doi.org/10.1107/S2052520623006455>
16. Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К. // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 5. С. 538.
<https://doi.org/10.31857/S0132665123600231>
17. Bezmaternykh L.N., Sofronova S.N., Volkov N.V. et al. // Phys. Status Solidi B. 2012. V. 249. № 8. P. 1628.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201147518>
18. Казак Н.В., Платунов М.С., Иванова Н.Б. и др. // ЖЭТФ. 2013. Т. 144. № 1. С. 109.
<https://doi.org/10.7868/S0044451013070122>
19. Pisarev R.V., Prosnikov M.A., Davydov V.Yu. et al. // Phys. Rev. 2016. V. B93. P. 134306.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.134306>
20. Molchanova A.D., Prosnikov M.A., Petrov V.P. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 865. P. 158797.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158797>
21. Smirnova E.S., Alekseeva O.A., Dudka A.P. et al. // Acta Cryst. 2022. V. B78. P. 546.
<https://doi.org/10.1107/S2052520622003948>
22. Smirnova E.S., Alekseeva O.A., Dudka A.P. et al. // Acta Cryst. 2022. V. B78. P. 1.
<https://doi.org/10.1107/S205252062101180X>
23. Alekseeva O.A., Smirnova E.S., Frolov K.V. et al. // Crystals. 2022. V. 12. P. 1203.
<https://doi.org/10.3390/cryst12091203>
24. Huppertz H. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 131.
<https://doi.org/10.1039/c0cc02715d>
25. Knyrim J.S., Roefner F., Jakob S. et al. // Angew. Chem. 2007. V. 119. P. 9256.
26. Neumair S.C., Kaindl R., Huppertz H. // Z. Naturforsch. B. 2014. V. 65. № 11. P. 1312.
<https://doi.org/10.1515/znB-2010-1104>
27. Chezina N., Korolev D., Bubnova R. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 274. P. 259.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.03.029>
28. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
29. Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N. et al. // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44(1). P. 33.
<https://doi.org/10.1134/S1087659618010054>
30. Ehrenfest P. // Proc. R. Acad. 1933. V. 36. P. 153.
31. Филатов С.К., Горская М.Г., Болотникова Н.И. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1987. Т. 23. № 4. С. 594.
32. Shannon R.D. // Acta Cryst. V. A32. 1976. P. 751.
33. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. Санкт-Петербург: Наука, 2008. 760 с.
34. Еремина Р.М., Мошкина Е.М., Гаврилова Т.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физическая. 2019. Т. 83. № 7. С. 999.
<https://doi.org/10.1134/S0367676519070147>
35. Eremina R.M., Gavrilova T.P., Moshkina E.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 515. P. 167262.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167262>
36. Damay F., Sottmann J., Fauth F. et al. // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. P. 192903.
<https://doi.org/10.1063/5.0049174>
37. Moshkina E., Ritter C., Eremin E. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 245801.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa7020>
38. Moshkina E.M., Eremin E.V., Velikanov D.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1389. P. 012130.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1389/1/012130>
39. Gamzatov A.G., Koshkid'ko Y.S., Freitas D.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. P. 232403.
<https://doi.org/10.1063/5.0012490>
40. Continentino M.A., Fernandes J.C., Guimaraes R.B. et al. // Eur. Phys. 1999. V. B9. P. 613.
<https://doi.org/10.1007/s100510050805>
41. Guimaraes R.B., Mir M., Fernandes J. C. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 6617.
42. Bordet P., Suard E. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 144408.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.144408>
43. Mir M., Guimaraes R.B., Fernandes J.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 147201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.147201>
44. Freitas D.C., Continentino M.A., Guimarães R.B. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 184422.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.184422>
45. Galdino C.W., Freitas D.C., Medrano C.P.C. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 165138.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.165138>
46. Galdino C.W., Freitas D.C., Medrano C.P.C. et al. // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 195151.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.195151>
47. Carnicom E.M., Górnicka K., Klimczuk T. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 265. P. 319.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.06.021>
48. Continentino M.A., Pedreira A.M., Guimaraes R.B. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 014406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.014406>
49. Goff R.J., Williams A.J., Attfield J.P. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 014426.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014426>
50. Kazak N.V., Platunov M.S., Knyazev Yu.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 393. P. 316.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.081>

51. Gnezdilov V., Pashkevich Yu., Kurnosov V. et al. // Low Temp. Phys. 2019. V. 45. P. 1046.
<https://doi.org/10.1063/1.5121280>
52. Kazak N.V., Platunov M.S., Knyazev Yu.V. et al. // Phys. B: Condens. 2019. V. 560. P. 228.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.02.019>
53. Atfield J.P., Bell A.M.T., Rodriguez-Martinez L.M. et al. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 205.
<https://doi.org/10.1039/A804642E>
54. Angst M., Hermann R.P., Schweika W. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 256402.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.0707.3127>
55. Akrap A., Angst M., Khalifah P. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 165106.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.165106>
56. Shimomura S., Nakamura S., Ikeda N. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 310. P. 793.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.184>
57. Newnham R.E., Santoro R.P., Seal P.F. // Phys. Status Solidi. 1966. V. 5. P. K17.
58. Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 365209.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/36/365209>
59. Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 206002.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/20/206002>
60. Dyakonov V.P., Szymczak R., Prokhorov A.D. et al. // Eur. Phys. J. 2010. V. B 78. P. 291.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-10059-3>
61. Boldyrev K.N., Stanislavchuk T.N., Klimin S.A. et al. // Phys. Lett. A. 2012. V. 376. P. 2562.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2012.06.028>
62. Klimin S.A., Kuzmenko A.B., Kashchenko M.A. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 054304.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.054304>
63. Demidov A.A., Kolmakova N.P., Volkov D.V. et al. // Phys. B: Condens. 2009. V. 404. P. 213.
64. Ritter C., Pankrats A., Gudim I. et al. // J. Physics: Conference Series. 2012. V. 340. P. 012065.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/340/1/012065>
65. Bither T.A., Frederick C.G., Gier T.E. et al. // Solid State Commun. 1970. V. 8. P. 109.
66. Балаев А.Д., Иванова Н.Б., Казак Н.В. и др. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 2. С. 273.
67. Eibschütz M., Pfeiffer L., Nielsen J.W. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 1276.
68. Овчинников С.Г., Руденко В.В., Казак Н.В. и др. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 1 (7). С. 184.
<https://doi.org/10.31857/S0044451020070160>
69. Wolfe R., Pierce R.D., Eibschütz M. et al. // Solid State Commun. 1969. V. 7. P. 949.
70. Fernandes J.C., Sarrat F.S., Guimaraes R.B. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 104413.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104413>
71. Kawano T., Morito H., Yamada T. et al. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.009>
72. Kawano T., Morito H., Yamane H. // Solid State Sci. 2010. V. 12. P. 1419.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.05.021>
73. Казак Н.В., Бельская Н.А., Мошквина Е.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. № 2. С. 89.
<https://doi.org/10.31857/S123456782114007X>
74. Zagorac D., Müller H. Ruehl S. et al. // Appl. Cryst. 2019. V. 52. P. 918.
<https://doi.org/10.1107/S160057671900997X>
75. Bubnova R.S., Filatov S.K. // Struct. Chem. 2016. V. 27(6). P. 1647.
<https://doi.org/10.1007/s11224-016-0807-9>
76. Filatov S.K., Bubnova R.S. // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. 2015. V. 56(1). P. 24.
77. Yukhno V., Volkov S., Bubnova R. et al. // Solid State Sci. 2021. V. 121. P. 106726.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106726>
78. Volkov S., Dušek M., Bubnova R. et al. // Acta Cryst. 2017. V. B73. P. 1056.
<https://doi.org/10.1107/S2052520617012689>
79. Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S. et al. // Struct. Chem. 2016. V. 27(6). P. 1663.
<https://doi.org/10.1007/s11224-016-0810-1>

THERMOCRYSTALLOCHEMISTRY OF MAGNETIC MATERIALS WITH MANAGED PROPERTIES (REVIEW)

R. S. Bubnova^{a,*}, Y. P. Biryukov^b, and S. K. Filatov^b

^a*Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS), Saint Petersburg, 199034 Russia*

^b*Institute of Earth Sciences, Department of Crystallography, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia*

*e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

This paper presents a short review of comprehensive studies of synthetic and natural borates possessing non-trivial temperature-dependent magnetic properties. Particular attention is paid to identifying correlations between crystal structure, chemical composition, thermal behavior and magnetic phase transitions.

Keywords: borates, magnetic properties, multiferroics, phase transitions, crystal structure, thermal expansion

УДК 54-31; 548.735.6; 548.735.7; 548.32

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАГНЕТИТ-МАГГЕМИТОВОГО РЯДА МЕТОДОМ МУРПН

© 2024 г. О. А. Шилова^{a, *}, А. С. Коваленко^a, А. М. Николаев^a,
Т. В. Хамова^a, И. Ю. Кручинина^a, Г. П. Копица^{a, b}

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
НИЦ “Курчатовский институт”, мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, 18830 Россия

*e-mail: olgashilova@bk.ru

Поступила в редакцию 04.10.2023 г.

После доработки 24.11.2023 г.

Принята к публикации 27.11.2023 г.

Осаждением из водных растворов и золь-гель методом синтезированы нанопорошки магнетит-маггемитового ряда и выполнено сравнительное комплексное исследование их структуры методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. Установлено, что полученные нанопорошки оксидов железа являются пористыми системами, обладающими в зависимости от метода синтеза одноуровневой, двухуровневой (для порошков, полученных водным синтезом) или трехуровневой (для порошков, полученных золь-гель методом) иерархической организацией структуры с разным масштабом и разным типом агрегации для каждого из структурных уровней, причем характерный размер для большего по размеру уровня в обоих случаях >45 нм. Выявлено, что магнитная структура полученных порошков оксидов железа независимо от метода синтеза состоит из суперпарамагнитных частиц с характерным радиусом магнитных $R_M \sim 4$ нм и магнитно-ядерных кросс-корреляций $R_{MN} \sim 3$ нм для порошков, полученных золь-гель методом, и $R_M \sim 5-11$ нм, $R_{MN} \sim 4-8$ нм для порошков, полученных водным синтезом, в зависимости от условий получения.

Ключевые слова: оксиды железа, магнитная структура, малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов, метод осаждения, золь-гель метод

DOI: 10.31857/S0044457X24030096 EDN: YDZPDI

ВВЕДЕНИЕ

Метод получения магнитных наночастиц посредством осаждения из водных растворов солей давно и широко используется на практике [1–6]. Его достоинства связаны прежде всего с простотой используемых технологических операций, доступностью исходных материалов и небольшим влиянием на окружающую среду [1]. Полученные наночастицы не требуются отмывать от органических растворителей, они не содержат вредных токсичных примесей. Это особенно важно при использовании порошков в медицине и сельском хозяйстве. Процесс также можно масштабировать, например, используя микрореакторы с интенсивно закрученными потоками [7]. Основным недостатком этого метода, как, впрочем, и других жидкофазных методов синтеза нанопорошков, является существенная зависимость их структуры и свойств от условий синтеза на всех этапах этого процесса (выбор и соотношение исходных компонентов,

режим осаждения, извлечение из маточного раствора, промывка, сушка, термообработка). Несмотря на большое число исследований по получению магнитных нанопорошков магнетита и маггемита, в научной литературе отсутствуют четкие указания для надежного управления их формой, размером, фазовым составом, надатомной структурой и магнитными свойствами. Следует отметить, что при синтезе осаждением из водных растворов солей железа(II, III) на воздухе без добавления реагентов окислителей или восстановителей сложно получить нанопорошки магнитных наночастиц, состав которых соответствует чистой фазе маггемита или магнетита. Как показали наши многолетние исследования, в этих условиях, как правило, образуются наночастицы, отвечающие фазовому составу твердых растворов магнетит-маггемитового ряда [8, 9].

Используя классические методы исследований (рентгенофазовый анализ, сканирующую и просве-

чивающую электронную микроскопию, ИК-спектроскопию, низкотемпературную адсорбцию азота), практически невозможно количественно охарактеризовать надатомную структуру нанопорошков и тип агрегации, что важно для их воспроизводимого синтеза и применения на практике. В то же время такую возможность предоставляют методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) и нейтронов (МУРН) [10–14]. Так, авторы [15] отмечают прорывную роль метода МУРН для золь-гель синтеза и исследования композитов с заданными морфологическими особенностями.

Еще бóльшие трудности возникают при необходимости охарактеризовать магнитную надатомную структуру нанопорошков. Для исследования структуры наноразмерных порошков, в том числе оксидов железа, как правило, используют методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии. Однако они не дают информацию о пространственном распределении и характере спиновых корреляций в исследуемом материале, хотя она важна для характеристики структуры. В то же время данную информацию можно получить, используя метод МУРН, в первую очередь метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (МУРПН) [16–18], в том числе определяя вклад магнитно-ядерной интерференции в образце нанопорошка [19–24].

Для магнитных нанопорошков, соответствующих составу твердых растворов магнетит-маггемитового ряда с различным соотношением катионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, нам удалось обнаружить лишь несколько аналогичных исследований [25–27], посвященных изучению их ядерной и магнитной мезоструктуры, в том числе с учетом оценки магнитно-ядерной составляющей. В то же время именно особенности строения магнитной надатомной структуры и ее связь с фазовым составом и морфологией наночастиц, их текстурой и магнитными свойствами представляют интерес для целевого использования наночастиц, например в медицине и агротехнологиях [28–36].

Целью данного исследования было методом МУРПН количественно охарактеризовать ядерные и магнитные надатомные структуры нанопорошков магнетит-маггемитового ряда, сопоставить эти данные с характеристиками, полученными ранее классическими методами исследования, проанализировать влияние условий синтеза (соосаждение из водных растворов, золь-гель метод) нанопорошков и

сравнить их с характеристиками нанопорошков природного и коммерческого магнетита.

Для решения указанной задачи мы опирались на массив данных, полученных нами ранее в результате исследования структуры и свойств нанопорошков оксидов железа маггемит-магнетитового ряда, синтезированных осаждением из водных растворов и золь-гель методом, а также образцов сравнения — коммерческого нанопорошка магнетита и диспергированного природного минерала магнетита [8, 13, 23, 31].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание объектов исследования. Нами синтезированы и исследованы магнитные нанопорошки оксидов железа, полученные двумя способами: совместным осаждением из водных растворов и золь-гель методом. В процессе синтеза как осаждением из водных растворов хлоридов железа(II, III) водным раствором аммиака, так и по золь-гель технологии из раствора нитрата железа(III) в этиленгликоле использовали различные технологические приемы, чтобы сдвинуть процесс синтеза в сторону получения магнитного нанопорошка одной из фаз — магнетита или маггемита (табл. 1) [8, 9, 23, 30, 31]. Так, в процессе осаждения из водных растворов применяли несколько разных технологических приемов воздействия на формирующиеся наночастицы: гомогенизацию реакционной смеси с помощью ультразвука, барботирование аргоном при небольшом нагреве, модификацию осадка олеиновой кислотой и длительное выдерживание осадка в маточном растворе. В двух случаях синтез нанопорошков золь-гель методом осуществляли в одинаковых условиях, но термообработку при высокой температуре проводили как в вакууме, так и на воздухе.

Было выполнено комплексное исследование физико-химических свойств этих нанопорошков. Основные характеристики нанопорошков представлены в табл. 2.

РФА параметров кристаллических решеток оксидов показал, что все синтезированные нанопорошки оксидов железа имеют фазовый состав магнетит-маггемитового ряда. При этом порошки, полученные методом водного химического осаждения, имеют состав твердых растворов магнетит-маггемитового ряда с различным соотношением в них Fe^{2+} и Fe^{3+} , в то время как полученные золь-гель методом нанопорошки оксидов железа имеют состав, наиболее близкий к магнетиту или к маггемиту.

Аналогичный вывод можно сделать и по результатам ИК-спектроскопии. В спектрах обнаружены

Таблица 1. Описание особенностей синтеза магнитных нанопорошков оксидов железа, полученных разными методами

Марки- ровка	Осаждение из водных растворов солей FeCl ₂ и FeCl ₃ водным раствором аммиака			Состав	
	этап: осаждение	этап: извлечение из маточного раствора, сушка	цвет порошка		
С/О 1	Ультразвук 240 Вт, 40 кГц, 30 мин [8, 9, 30, 31]	Магнитная сепарация, сушка на воздухе, 100°C [8, 9, 30, 31]	Оранжево-коричневый	γ-Fe ₂ O ₃	
С/О 2	Барботирование аргоном, t = 60°C [8, 9, 30, 31]	Магнитная сепарация, сушка на воздухе, 100°C [8, 9, 30, 31]	Коричневый	Твердый раствор γ-Fe ₂ O ₃ –Fe ₃ O ₄	
С/О 3	Барботирование аргоном, t = 60°C плюс: олеиновая к-та, мешалка, 1 ч [8, 9, 30, 31]	Декантация, сушка на воздухе, 100°C [8, 9, 30, 31]	Коричневый	Твердый раствор γ-Fe ₂ O ₃ –Fe ₃ O ₄ @OleicAcid	
С/О 4	Магнитная мешалка, созревание в маточном растворе в течение 16 ч [8, 9, 30, 31]	Магнитная сепарация, сушка на воздухе, 100°C [8, 9, 30, 31]	Темно-коричневый	Твердый раствор Fe ₃ O ₄ –γ-Fe ₂ O ₃	
Марки- ровка	Золь-гель синтез из раствора Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O в этиленгликоле C ₂ H ₄ (OH) ₂			Состав	
	этап: получение золя	этап: золь-гель переход	этап: сушка и термообработка		цвет порошка
З/Г 5	Магнитная мешалка, t = 40°C, 2 ч [23]	t = 80°C, ~30 мин [23]	Сушка, t = 120°C, 4 ч, термообработка в вакууме, t = 300°C, 2 ч [23]	Черный	Fe ₃ O ₄
З/Г 6	Магнитная мешалка, t = 40°C, 2 ч [23]	t = 80°C, ~30 мин [23]	Сушка, t = 120°C, 4 ч, термообработка в вакууме, t = 300°C, 2 ч, термообработка на воздухе, t = 300°C, 30 мин [23]	Красно-коричневый	g-Fe ₂ O ₃ с примесью гематита

Примечание. Объектами сравнения служили коммерческий нанопорошок магнетита (SigmaAldrich, CAS № 1317-61) и природный минерал магнетит из Койкарского месторождения (Карелия, Россия), предварительно измельченный до нанометрового уровня дисперсности.

полосы, характерные как для магнетита (580 см^{-1}), так и для маггемита ($559, 632\text{ см}^{-1}$) [35]. Для нанопорошка с поверхностью, модифицированной олеиновой кислотой, дополнительно обнаружены полосы, по которым можно судить о ее наличии: 2927 см^{-1} – CH_2 (асимметричные колебания), 2852 см^{-1} – CH_2 (симметричные колебания), 1706 см^{-1} – C=O , 1409 см^{-1} – CH_3 [36].

Для сравнения и интерпретации данных был также изучен коммерческий порошок и предварительно измельченный порошок из природного минерала. Оба порошка отвечают фазовому составу магнетита (табл. 2).

Видно, что нанопорошки, полученные по золь-гель технологии, имеют меньший размер наночастиц ($D_{\text{ОКР}} \sim 8\text{--}12\text{ нм}$) по сравнению с порошками, полученными методом совместного осаждения ($D_{\text{ОКР}} \sim 12\text{--}19\text{ нм}$), и с образцами сравнения ($D_{\text{ОКР}} \sim 61\text{--}63\text{ нм}$).

Порошки, синтезированные обоими методами, являются магнито-мягкими материалами, при этом

значение удельной остаточной намагниченности увеличивается с ростом размеров частиц (табл. 2).

Все синтезированные нанопорошки оксидов железа, независимо от метода синтеза, обладают развитой поверхностью ($S_{\text{ВЕТ}} \sim 52\text{--}88\text{ м}^2/\text{г}$) и достаточно большим удельным объемом мезопор ($V_{\text{P/P0} \rightarrow 0.99} = 0.26\text{--}0.43\text{ см}^3/\text{г}$) по сравнению с коммерческим и природным порошками магнетита ($S_{\text{ВЕТ}} \sim 12\text{ и } 2\text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{P/P0} \rightarrow 0.99} = 0.03\text{ и } 0.005\text{ см}^3/\text{г}$ соответственно). При этом различие в методиках синтеза по-разному сказывается на форме и размере пор, что косвенно указывает на различие в надатомной структуре, морфологии и типе агрегации наночастиц исследуемых порошков.

Методика эксперимента. Измерения методом МУРПН проводили на установке KWS-1 (реактор FRM-II, Гархинг, Германия), которая является классическим малоугловым дифрактометром, работающим в геометрии, близкой к точечной. В эксперименте использовали пучок поляризованных нейтронов с начальной поляризацией $P_0 \sim 0.95$ и длиной

Таблица 2. Характеристики нанопорошков оксидов железа, полученных осаждением из водных растворов солей железа и золь-гель методом, в сравнении с коммерческим и природным магнетитом и литературными данными

Маркировка (см. табл. 1)	Наименование методов исследования					
	РФА		СЭМ, ПЭМ	Низкотемпературная адсорбция азота		
	параметр элементарной ячейки a^* , Å	ОКР, нм	размер частиц/размер агломератов, нм	удельная площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	удельный объем пор $V_{\text{P/P0} \rightarrow 0.995}$, см ³ /г	форма и средний диаметр пор, нм
C/O 1	8.341(4)	14	~10–20/150	80.9 ± 1.4	0.29	Цилиндрические, 13.4
C/O 2	8.355(4)	19	~15–20/50	51.7 ± 1.1	0.34	Шелевидные, 24.2
C/O 3	8.359(4)	12	~5–10/50	75.0 ± 11.0	0.43	Шелевидные, 1.9; 7.9
C/O 4	8.367(3)	13	~10–20/200	87.5 ± 1.6	0.26	Цилиндрические, 11
З/Г 5	8.402(3)	8	–/~100–400	63.5 ± 1.2	0.26	Бутылкообразные, 3.9
З/Г 6	8.352(4)	12	–/~100–600	57.5 ± 0.6	0.26	Бутылкообразные, 6.3
Магнетит (природный минерал)	8.3840(3)	61	~100–500**	2.5 ± 0.5	0.005	Шелевидные, 2.4
Магнетит коммерческий	8.3855(2)	63	~100/1000	12 ± 3	0.03	Шелевидные, 2

* По литературным данным, параметр элементарной ячейки (a) маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) составляет 8.336–8.339 Å [37, 38], магнетита (Fe_3O_4) – 8.396–8.397 Å [37, 39].

** Приведен размер частиц после диспергирования природного минерала.

волны $\lambda = 0.5$ нм с $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$. Расстояние образец–детектор $SD = 8$ м позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $0.08 < q < 1$ нм^{–1}. Регистрацию рассеянных нейтронов осуществляли двумерным сцинтилляционным позиционно-чувствительным детектором на основе ⁶Li (128×128 ячеек с пространственным разрешением 5×5 мм²).

Исследуемые порошки оксидов железа помещали в кварцевую кювету толщиной 1 мм. Измерения проводили в “нулевом” поле ($H \sim 0$) и внешнем магнитном поле $H = 1$ Т, которое прикладывали в горизонтальном направлении перпендикулярно падающему пучку нейтронов. В эксперименте измеряли зависимость интенсивности рассеяния нейтронов от q при поляризации нейтронов P_0 , направленной параллельно $I^+(q, P_0^+)$ и антипараллельно $I^-(q, P_0^-)$ внешнему магнитному полю H . Исходные спектры корректировали с помощью стандартной процедуры с учетом рассеяния арматурой установки и кварцевой кюветы, а также фона зала. Для разделения изотропной и анизотропной компонент рассеяния проводили радиальное усреднение интенсивности в окрестности углов $\alpha = 0$ и $\pi/2$ на плоскости детектора (сектор усреднения $\pm 2^\circ$), которые соответствовали направлениям вдоль и поперек приложенного

магнитного поля H . Такое усреднение привело к системе уравнений:

$$\begin{cases} I^+(q, 0) = I_{\parallel}^+(q) = F_N^2(q); \\ I^+\left(q, \frac{\pi}{2}\right) = I_{\perp}^+(q) = F_N^2(q) + F_M^2(q) - \\ - 2PF_N(q)F_M(q); \\ I^-(q, 0) = I_{\parallel}^-(q) = F_N^2(q); \\ I^-\left(q, \frac{\pi}{2}\right) = I_{\perp}^-(q) = F_N^2(q) + F_M^2(q) + \\ + 2PF_N(q)F_M(q), \end{cases} \quad (1)$$

с помощью которой были определены ядерный $\langle F_N^2(q) \rangle$, магнитный $\langle F_M^2(q) \rangle$ и интерференционный $\langle F_N(q)F_M(q) \rangle$ вклады в суммарную интенсивность рассеяния $I(q) = (I^+(q, P_0^+) + I^-(q, P_0^-))/2$.

Предполагая, что ядерное рассеяние не зависит от магнитного поля, магнитный вклад в интенсивность рассеяния при $H \sim 0$ определяли как:

$$\langle F_M^2(q) \rangle_{H \sim 0} = \frac{3}{2} \left(I_{H \sim 0}(q) - \langle F_N^2 \rangle_{H=1\text{Т}} \right). \quad (2)$$

Полученные интенсивности рассеяния были приведены к абсолютным значениям путем нормировки

на сечение некогерентного рассеяния плексигласа с учетом эффективности детектора и насыпной плотности ρ_n для каждого порошка. Для предварительной обработки данных использовали программу QtiKWS [40].

Измерение магнитных свойств порошков оксидов железа проводили на экспериментальной установке, основанной на методе ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**), по методике, подробно описанной в работе [41]. Определение намагниченности осуществляли по разнице измеренных значений индукции и напряженности постоянного и однородного магнитного поля в соответствии с классическим уравнением:

$$M = \frac{B}{\mu_0} - H, \quad (3)$$

где B — индукция магнитного поля; μ_0 — магнитная постоянная; H — напряженность магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены двумерные интенсивности рассеяния на образцах оксидов железа, полученные для двух поляризационных состояний нейтронного пучка ($I^-(q, \alpha)$ и $I^+(q, \alpha)$) при измерениях в “нулевом” ($H \sim 0$) и горизонтальном магнитных полях ($H = 1$ Т) соответственно, а также их разность $\Delta I_{MN}(q, \alpha) = I^-(q, \alpha) - I^+(q, \alpha)$ (магнитно-ядерный интерференционный член) при проведении измерений во внешнем магнитном поле. Видно (рис. 1), что для спектров, измеренных в магнитном поле $H = 1$ Т, наблюдаемая картина рассеяния анизотропна со значительным изменением соотношений сторон для двух состояний поляризации. Разностный сигнал $\Delta I_{MN}(q, \alpha)$, где все фоновые вклады вычтены, показывает угловую зависимость от α с незначительной интенсивностью вдоль направления приложенного магнитного поля H . Разделенные вклады в рассеяние (ядерный $F_N^2(q)$, магнитный $F_M^2(q)$ и интерференционный $\langle F_N(q)F_M(q) \rangle_{H=1\text{ Т}}$) представлены на рис. 2а–2е. Из приведенных данных видно, что ядерное рассеяние $\langle F_N^2(q) \rangle$ для всех нанопорошков оксидов железа, за исключением природного и коммерческого образцов Fe_3O_4 , значительно (практически на порядок) превышает магнитное рассеяние $\langle F_M^2(q) \rangle_{H=1\text{ Т}}$.

Ядерное сечение $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ МУРПН ($H = 1$ Т)

Картина рассеяния, наблюдаемая для ядерной компоненты сечения рассеяния $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ МУРПН (рис. 2), характерна для пористых систем (твердая фаза—пора), имеющих неупорядоченную структуру [10–14, 42–44]. В то же время поведение $d\Sigma_N(q)/d\Omega$

зависит от условий синтеза нанопорошков оксидов железа.

Так, для нанопорошков состава твердого раствора из середины магнетит-маггемитового ряда $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$ (С/О 2, рис. 2б), в том числе после модификации поверхности олеиновой кислотой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (С/О 3) (рис. 2в), общим является наличие на кривых рассеяния двух диапазонов q , где поведение $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ подчиняется степенным законам $q^{-\Delta}$ с разными значениями показателей степени $\Delta = n_1$ и n_2 соответственно. Вблизи точки кроссовера q_c (точка перехода из одного режима рассеяния в другой) поведение $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью (режим Гинье [45]). Наблюдаемая картина МУРН типична для рассеяния на двухуровневых иерархических структурах с разным характерным масштабом и разным типом агрегации для каждого из уровней [14, 46, 47]. Причем выпуклая форма кривых $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ ($n_1 > n_2$) ясно свидетельствует о том, что неоднородности последующего (большего по характерному размеру R_c) структурного уровня формируются из меньших по размеру неоднородностей предыдущего структурного уровня, т.е. $R_{c2} > R_{c1}$.

Следует отметить, что отсутствие отклонения кривых рассеяния $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ от степенной зависимости q^{-n_2} в области малых q говорит о том, что характерный размер неоднородностей второго уровня R_{c2} превышает максимальный размер неоднородностей R_{max} , рассеяние на которых может быть зарегистрировано в эксперименте с данным разрешением прибора. В данном случае $R_{c2} > R_{\text{max}} \sim 3.5/q_{\text{min}} \sim 45$ нм [48].

Исходя из вышесказанного, для анализа данных МУРН мы использовали унифицированное экспоненциально-степенное выражение, учитывающее наличие в рассеивающей системе двух структурных уровней [49]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \sum_{i=0}^1 G_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}\right) \left[\frac{\left(\text{erf}\left(\frac{q R_{gi}}{\sqrt{6}}\right)\right)^3}{q} \right]^{n_i}. \quad (4)$$

Суммирование производится по числу структурных уровней. В общем случае это выражение обусловливает наличие четырех свободных параметров для каждого структурного уровня, таких как G_i — префактор Гинье, R_{gi} — радиус гирации, B_i — степенной префактор, n_i — показатель степени.

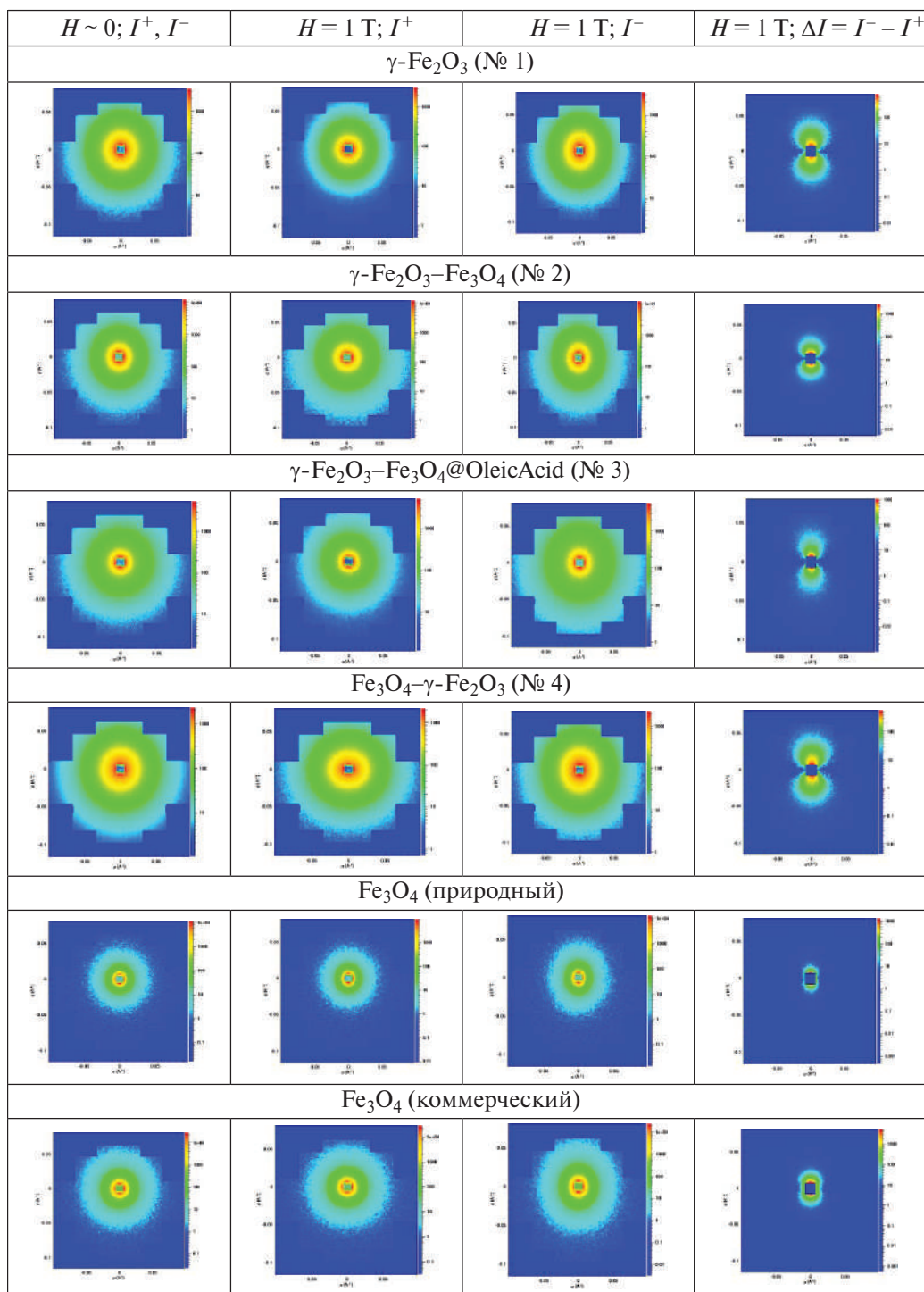


Рис. 1. Экспериментальные двумерные интенсивности рассеяния в разных поляризационных состояниях падающих нейтронов и разность $\Delta I_{\text{MN}}(q, \alpha) = I^-(q, \alpha) - I^+(q, \alpha)$, полученные для нанопорошков оксидов железа при измерениях во внешнем магнитном поле $H = 1 \text{ T}$. Квадрат в центре детектора – след от поглотителя пучка (beamstop).

В свою очередь, для нанопорошка, наиболее близкого по составу к маггемиту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C/O 1) (рис. 2а) и, наоборот, наиболее близкого к магнетиту, среди нанопорошков, полученных совместным соосаждением $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C/O 4) (рис. 2г), на кривых рассеяния также наблюдаются два диапазона

q , где поведение $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ описывается степенной зависимостью $q^{-\Delta}$ с разными значениями показателей степени $\Delta = n_1$ и n_2 . Однако близость значений показателя степени n_2 к 1 свидетельствует о том, что наблюдаемое МУРН происходит в системах, состоящих из случайно ориентированных сильно вытяну-

Таблица 3. Параметры надатомной структуры синтезированных нанопорошков оксидов железа, природного и коммерческого магнетита, полученные из анализа ядерной компоненты $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ МУРПН

Параметры	C/O 1	C/O 2	C/O 3	C/O 4	Магнетит (природный минерал)	Магнетит коммерческий	3/Г 5	3/Г 6
R_{c3} , нм	—	—	—	—	—	—	> 45	
n_3	—						3.18 ± 0.02	—
$D_{M3} = n_3$	—							2.35 ± 0.02
$D_{S3} = 6 - n_3$	—						2.82 ± 0.02	—
R_{g2} , нм	> 45						—	—
$R_{c2} = [(D_{S2,M2} + 2)/D_{S2,M2}]^{1/2} \cdot R_{g2}$, нм	—	—	—	—	—	—	5.1 ± 0.5	16 ± 3
n_2	0.95 ± 0.03	2.33 ± 0.02	2.41 ± 0.02	1.15 ± 0.03	—	4.00 ± 0.04	3.54 ± 0.06	2.74 ± 0.04
$D_{M2} = n_2$	—	2.33 ± 0.02	2.41 ± 0.02	—	—	—	—	2.74 ± 0.04
$D_{S2} = 6 - n_2$	—	—	—	—	—	4.00 ± 0.04	2.46 ± 0.06	—
$R_{c1} = \sqrt{(5/3) \cdot R_{g1}}$, нм	—	6.8 ± 1.3	5.7 ± 0.4	—	—	—	—	5.9 ± 0.8
$R_c = \sqrt{2 \cdot R_{g1}}$, нм	4.7 ± 0.5	—	—	5.9 ± 0.7	—	—	—	—
n_1	4.00 ± 0.05	3.97 ± 0.05	3.45 ± 0.05	3.70 ± 0.03	4.47 ± 0.02	3.54 ± 0.03	—	4.00 ± 0.05
$D_{S1} = 6 - n_1$	2.00 ± 0.05	2.03 ± 0.05	2.55 ± 0.05	2.30 ± 0.06	—	2.46 ± 0.06	—	—

Примечание. R_{c1} — характерный размер неоднородностей первого структурного уровня; R_{c2} — характерный размер неоднородностей второго структурного уровня; R_{c3} — характерный размер неоднородностей третьего структурного уровня; D_{S1} — фрактальная размерность неоднородностей первого структурного уровня; D_{S2} — фрактальная размерность неоднородностей второго структурного уровня; D_{S3} — фрактальная размерность неоднородностей третьего структурного уровня; D_{M2} — фрактальная размерность кластеров второго структурного уровня; D_{M3} — фрактальная размерность кластеров третьего структурного уровня.

тых анизодиаметричных (несферических) неоднородностей, которые характеризуются радиусом R_c и длиной L [50–52]. Следовательно, соответствующая им область Гинье должна включать в себя два диапазона q . Отсутствие в данном случае второго участка Гинье свидетельствует о том, что длина $L > R_{\max} = 45$ нм. Диапазон $q > q_c$, где поведение сечения рассеяния $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ описывается степенной зависимостью q^{-n_1} , отвечает режиму Порода [53].

Таким образом, при анализе кривых $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ для образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C/O 1) (рис. 2а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C/O 4) (рис. 2г) была использована обобщенная эмпирическая модель Гинье–Порода [54]:

$$\begin{cases} \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{G}{q^{n_2}} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3 - n_2}\right) & \text{при } q < q_c; \\ \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{B}{q^{n_1}} & \text{при } q > q_c, \end{cases} \quad (5)$$

где $(3 - n_2)$ является размерным фактором; G — префактор Гинье; R_g — радиус гирации, который для сильно вытянутых объектов равен $R_g = R_c/\sqrt{2}$, B — степенной префактор, n_1 — показатель степени.

Поведение сечения $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ МУРН для природного Fe_3O_4 (рис. 2д) удовлетворительно описывается двумя степенными зависимостями:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{B_2}{q^{n_2}} + \frac{B}{q^{n_1}} + I_{\text{inc}}, \quad (6)$$

что также соответствует рассеянию на неупорядоченной структуре, состоящей из двух типов неоднородностей с разным характерным масштабом и разным типом агрегации. В то же время получить оценку характерного размера R_{c1} неоднородностей первого типа из имеющихся данных не представляется возможным из-за наложения в соответствующем диапазоне q рассеяния от крупномасштабных неоднородностей второго типа, характерный размер которых $R_{c2} > R_{\max} = 45$ нм.

В случае коммерческого Fe_3O_4 наблюдаемое МУРН (рис. 2е) во всем диапазоне q описывается лишь степенной зависимостью q^{-n} , что соответствует рассеянию на частицах магнетита с $R_c > R_{\max} = 45$ нм.

Окончательные результаты, полученные путем сворачивания выражений (4)–(6) с функцией разрешения установки и обрабатывания их методом

наименьших квадратов (МНК), представлены на рис. 2 и в табл. 3.

Согласно полученным данным (табл. 3), нанопорошок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$ (C/O 2) состоит из практически гладких частиц с характерным размером $R_{c1} \sim 7$ нм, из которых на втором структурном уровне образуются массово-фрактальные кластеры с размерностью $D_M = 2.33$. В то же время в случае нанопорошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4\text{@Oleic Acid}$ (C/O 3), модифицированного олеиновой кислотой, из частиц первого структурного уровня с характерными размерами $R_{c1} \sim 6$ нм, обладающих развитой фрактальной поверхностью с размерностью $D_S = 2.55$, на втором структурном уровне образуются массово-фрактальные кластеры с размерностью $D_M = 2.41$. Аналогичная картина структурообразования по типу иерархических фрактальных структур наблюдалась ранее для нанопорошков оксидов железа Fe_3O_4 (3/Г 5) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3/Г 6), синтезированных золь-гель методом [23].

В свою очередь, нанопорошки состава, как практически отвечающего маггемиту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C/O 1), так и более близкого к магнетиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C/O 4) (табл. 3), состоят из случайно ориентированных сильно вытянутых несферических (анизодиаметричных) частиц с радиусом гирации $R_c \sim 5$ и 6 нм соответственно. Если в случае оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C/O 1) это практически гладкие частицы, то в случае нанопорошка, более близкого по составу к магнетиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C/O 4), они обладают развитой фрактальной поверхностью с размерностью $D_S = 2.30$. Следует отметить, что характерные размеры частиц первого структурного уровня всех синтезированных нанопорошков оксидов железа, полученные из анализа данных МУРН, в целом коррелируют со средними размерами кристаллитов ($D_{\text{ОКР}}$), полученными методом РФА (табл. 2).

Анализ данных МУРН (табл. 3) показал, что коммерческий порошок Fe_3O_4 состоит из крупномасштабных частиц ($R_c > 45$ нм), имеющих диффузную поверхность границы раздела фаз ($n > 4$) [55], в то время как природный Fe_3O_4 содержит в себе неоднородности двух типов: крупномасштабные ($R_c > 45$ нм) с практически гладкой границей раздела фаз ($D_S \sim 2$) и меньшие по масштабу с развитой фрактальной поверхностью ($D_S = 2.46$).

Магнитное сечение $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ МУРПН ($H = 1$ Т)

Для суперпарамагнитных наночастиц при насыщении намагниченности магнитное рассеяние становится полностью анизотропным, в то время как ядерное рассеяние сохраняет изотропию. Как видно

из рис. 2, сечение магнитного рассеяния $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ статистически разрешимо для природного и коммерческого Fe_3O_4 , а также для твердого раствора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4\text{@Oleic Acid}$ (C/O 3). В данном случае поведение магнитного рассеяния $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ удовлетворительно описывается степенными зависимостями:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{B_2}{q^4} + \frac{B}{q^2} + I_{inc}, \quad (7)$$

что соответствует рассеянию на двух типах спиновых корреляций. Член q^{-4} соответствует рассеянию на крупномасштабных магнитных флуктуациях, а q^{-2} характерен для рассеяния на спиновых корреляциях по типу критических флуктуаций [17].

Для остальных синтезированных нанопорошков оксидов железа сечение магнитного рассеяния $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ мало (не более 10%) по сравнению с ядерным рассеянием $d\Sigma_{MN}(q)/d\Omega$ и статистически разрешимо лишь в области малых $q < 0.15 \text{ нм}^{-1}$, что соответствует рассеянию на крупномасштабных магнитных флуктуациях, появление которых обусловлено достижением намагниченности насыщения материала. В связи с этим количественный анализ магнитного рассеяния $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ для синтезированных образцов оксидов железа практически невозможен. В то же время данная проблема может быть решена путем анализа интерференционного вклада $d\Sigma_{MN}(q)/d\Omega$ в общее МУРПН, который определяется произведением магнитной и ядерной амплитуд рассеяния, т.е. первой, а не второй, как в случае измерения интенсивности, степенью амплитуды магнитного рассеяния, что обуславливает более высокую чувствительность метода [17].

Магнитно-ядерное сечение $d\Sigma_{MN}(q)/d\Omega$ МУРПН ($H = 1$ Т)

Анализ вклада магнитно-ядерного интерференционного рассеяния в общее МУРПН в направлении $\alpha = \pi/2$, перпендикулярном приложенному магнитному полю $H = 1$ Т (рис. 2), показал, что для нанопорошков, практически соответствующих составу маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C/O 1) (рис. 2а), и твердых растворов как из середины ряда $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$ (C/O 2) (рис. 2б), так и со сдвигом к магнетиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C/O 4) (рис. 2г) поведение кривых $d\Sigma_{MN}(q)/d\Omega$ МУРПН удовлетворительно описывается квадратированным лоренцианом:

$$\frac{d\Sigma_{MN}(q)}{d\Omega}(q) = \frac{A}{(q^2 + \kappa^2)^2}, \quad (8)$$

Таблица 4. Характерные размеры частиц оксидов железа, полученные из анализа данных РФА и МУРПН, в сравнении со значениями остаточной намагниченности

Образец	$D_{\text{ОКР}}$, нм	R_c , нм	R_M , нм	R_{MN} , нм	$M_{\text{ост}}$, А/м	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	$M_{\text{уд.ост}}$, А м ² /кг
С/О 1	14	4.7 ± 0.5	6.0 ± 0.7	4.7 ± 0.5	486.0	1.03	0.47
С/О 2	19	6.8 ± 1.3	11.2 ± 1.2	8.2 ± 0.7	1095.3	1.03	1.06
С/О 3	12	5.7 ± 0.4	4.7 ± 0.5	4.7 ± 0.5	250.0	0.97	0.26
С/О 4	13	5.9 ± 0.7	6.5 ± 0.7	4.1 ± 0.4	334.6	1.20	0.28
3/Г 5	8.0	5.9 ± 0.8	—	2.7 ± 0.3	—	—	—
3/Г 6	12	5.1 ± 0.5	4.1 ± 0.9	3.2 ± 0.4	—	—	—
Магнетит (природный минерал)	61	> 45	> 45	> 45	—	—	—
Магнетит коммерческий	63	> 45	> 45	> 45	2856.0	0.95	3.01

Примечание. $D_{\text{ОКР}}$ — размер областей когерентного рассеяния; R_c — характерный размер неоднородностей; R_M — характерный размер магнитных флуктуаций; R_{MN} — характерный размер магнитно-ядерных корреляций; $M_{\text{ост}}$ — остаточная намагниченность; $\rho_{\text{нас}}$ — насыпная плотность; $M_{\text{уд.ост}}$ — удельная остаточная намагниченность.

где A — свободный параметр, а $\kappa = 1/R_{MN}$ представляет обратный корреляционный радиус магнитно-ядерной контрастирующей и, соответственно, рассеивающей области. В координатном представлении данное выражение соответствует рассеянию на экспоненциально спадающем с расстоянием r корреляторе спинов S_i, S_j вида:

$$S_i S_j \propto \exp\left(-\frac{r}{R_{MN}}\right). \quad (9)$$

В случае нанопорошка, полученного по той же методике, что и нанопорошок С/О 2, но поверхность которого модифицирована олеиновой кислотой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@Oleic Acid}$ (С/О 3) (рис. 2в), наблюдаемое магнитно-ядерное интерференционное рассеяние описывается уже суммой двух слагаемых:

$$\frac{d\Sigma_{MN}(q)}{d\Omega}(q) = \frac{A_2}{q^2} + \frac{A_1}{(q^2 + \kappa^2)^2}, \quad (10)$$

где первый член $\sim q^{-2}$ соответствует рассеянию на спиновых корреляциях по типу критических флуктуаций [17].

Окончательные результаты получены сворачиванием выражений (7) и (9) с функцией разрешения установки и обработкой их с помощью МНК. Полученные результаты представлены на рис. 2 и в табл. 4.

Как видно из табл. 4, характерные размеры R_{MN} магнитно-ядерных корреляций, полученные из анализа МУРПН, меньше, чем характерные размеры R_c ядерных неоднородностей (табл. 3). Однако размеры R_{MN} соответствуют средним размерам магнитно-ядерных корреляций, а не его верхней границе, как в случае характерного размера R_c ядерных корреляций в выражениях, используемых при анализе $d\Sigma_N(q)/d\Omega$.

Магнитное сечение $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ МУРПН ($H \sim 0$ Т)

Исходя из предположения, что ядерное рассеяние изотропно и не зависит от приложенного магнитного поля, по уравнению (2) был получен магнитный вклад $F_M^2(q)_{H \sim 0}$ в интенсивность МУРПН в случае $H \sim 0$. Соответствующие сечения $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ магнитного рассеяния для синтезированных нанопорошков оксидов железа представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, статистически разрешимое магнитное рассеяние $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ наблюдается для всех синтезированных нанопорошков оксидов железа. Так, для нанопорошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (С/О 1) (рис. 3а), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (С/О 2) (рис. 3б) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (С/О 4) (рис. 3б) поведение $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ МУРПН, как и в случае анализа магнитно-ядерной интерференции для данных образцов (рис. 2а, 2б, 2г), удовлетворительно описывается квадрированным лоренцианом.

В случае нанопорошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@Oleic Acid}$ (С/О 3), модифицированного олеиновой кислотой, было использовано выражение, пропорциональное $\sim q^{-4}$, что свидетельствует о наличии в рассеивающей системе крупномасштабных флуктуаций спиновой плотности.

Окончательные результаты, представленные на рис. 3 и в табл. 4, получены по процедуре, описанной ранее.

Подробное исследование надмолекулярной структуры с оценкой ядерной и магнитной составляющих для нанопорошков, полученных по зольгель технологии, было выполнено нами в [23]. Особенности синтеза указанных нанопорошков и их свойства, исследованные классическими методами, приведены в табл. 1, 2, а параметры надатомной структуры, полученные из анализа ядерной и магнитно-ядерной компонент, — в табл. 3, 4.

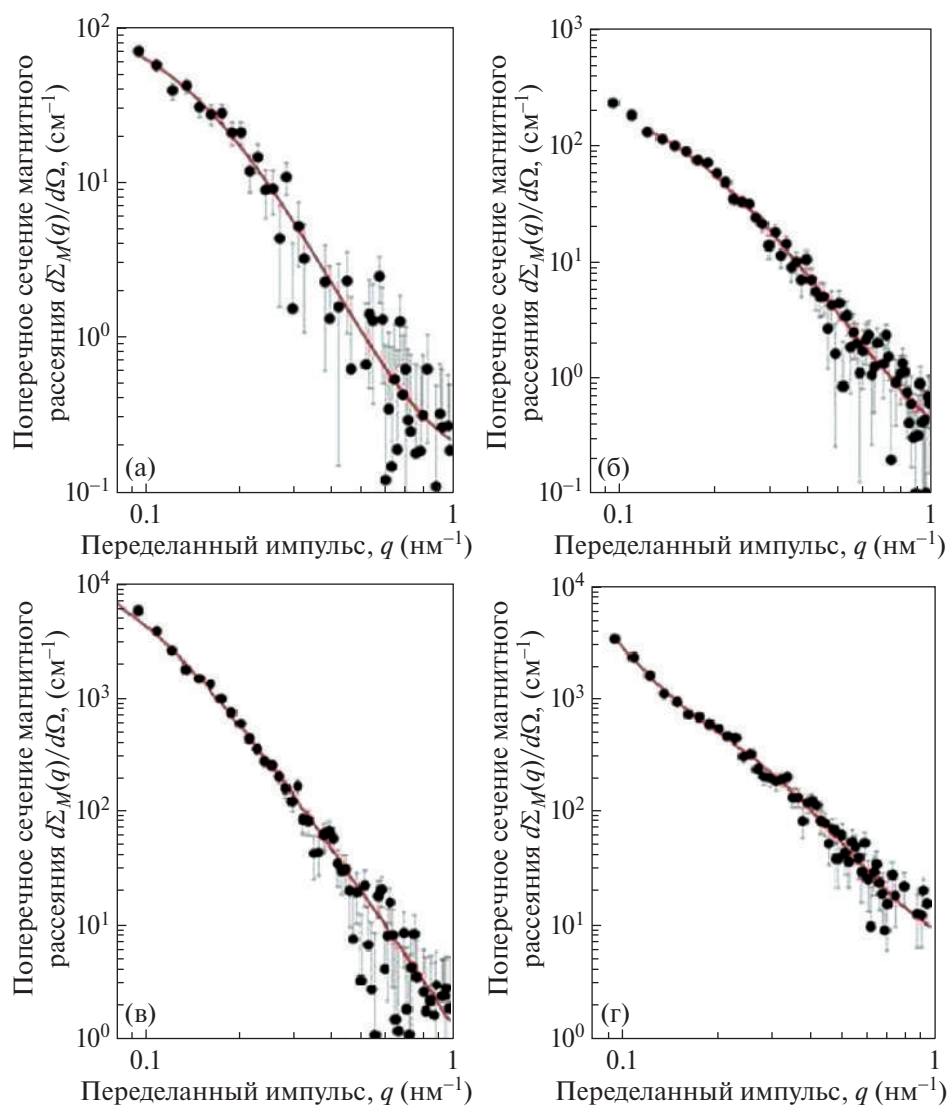


Рис. 3. Зависимости магнитного сечения $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ МУРПН при $H \sim 0$ для оксидов железа: а – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1); б – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$ (№ 2); в – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$ @OleicAcid (№ 3); г – $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 4) от q . Сплошные линии – результат подгонки экспериментальных данных по формулам (7) и (9).

В результате проведенного в настоящей работе сравнительного анализа ядерной надатомной структуры синтезированных порошков оксидов железа методом МУРПН было установлено, что они являются пористыми системами, обладающими, в зависимости от метода синтеза, одноуровневой (для порошков С/О 1 и С/О 4), двухуровневой (для порошков С/О 2 и С/О 3) или трехуровневой (для порошков, полученных золь-гель методом) иерархической организацией структуры с разным характерным масштабом и типом агрегации для каждого из структурных уровней, причем характерный размер R_c для большего по размеру уровня в обоих случаях превышает 45 нм.

Так, порошки, как практически отвечающие составу маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и более близкие к маг-

нетиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные водным синтезом, состоят из случайно ориентированных сильно вытянутых несферических (анизодиаметричных) частиц с характерным размером $R_{c1} \sim 5$ и 6 нм соответственно. Причем в случае $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ это практически гладкие частицы, а в порошке, более близком по составу к магнетиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, они обладают развитой фрактальной поверхностью с размерностью $D_{S1} = 2.30$. Порошок твердого раствора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$ состоит из практически гладких частиц с характерным размером $R_{c1} \sim 7$ нм, из которых на втором структурном уровне формируются массово-фрактальные кластеры с размерностью $D_{M2} = 2.33$. В то же время для порошка твердого раствора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$, модифицированного олеиновой кислотой, частицы первого структурного уровня

с характерными размерами $R_{c1} \sim 6$ нм обладают развитой фрактальной поверхностью с размерностью $D_{S1} = 2.55$, из них на втором структурном уровне образуются массово-фрактальные кластеры с размерностью $D_{M2} = 2.41$.

В свою очередь, первый структурный уровень порошка $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученного золь-гель методом, состоит из практически гладких частиц с характерным размером $R_{c1} \sim 6$ нм, которые на втором структурном уровне агрегируют в массово-фрактальные кластеры с размерностью $D_{M2} = 2.74$ и верхней границей самоподобия $R_{c2} \sim 16$ нм, из которых на третьем структурном уровне формируются массово-фрактальные агрегаты с размерностью $D_{M3} = 2.35$. В то же время порошок Fe_3O_4 , полученный золь-гель методом, на первом структурном уровне также состоит из небольших частиц (по данным МУРП, $R_{c1} \sim 2$ нм) с практически гладкой поверхностью, которые на втором структурном уровне агрегируют в поверхностно-фрактальные кластеры с размерностью $D_{S2} = 2.46$ и верхней границей самоподобия $R_{c2} \sim 5$ нм, из которых на третьем структурном уровне формируются поверхностно-фрактальные агрегаты с размерностью $D_{S3} = 2.82$.

Детальный анализ данных МУРПН позволил установить, что магнитная структура полученных порошков оксидов железа независимо от метода синтеза состоит из суперпарамагнитных частиц с характерным радиусом магнитных $R_M \sim 4$ нм и магнитно-ядерных кросс-корреляций $R_{MN} \sim 3$ нм для порошков, полученных золь-гель методом, и $R_M \sim 5\text{--}11$ нм, $R_{MN} \sim 4\text{--}8$ нм для порошков, полученных водным синтезом, в зависимости от условий получения. Причем в случае порошков оксидов железа, синтезированных золь-гель методом, между данными суперпарамагнитными частицами также наблюдаются спиновые корреляции по типу ближнего порядка с радиусами межчастичных магнитных корреляций $\zeta_M \sim 16$ и 25 нм для Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответственно [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С привлечением методов РФА, РЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов проведено комплексное сравнительное исследование структуры порошков оксидов железа, синтезированных осаждением из водных растворов и золь-гель методом.

Установлено, что синтезированные оксиды железа являются пористыми системами, но в зависимости от метода получения отличаются иерархической организацией структуры с характерным мас-

штабом и типом агрегации, различающимися для каждого из структурных уровней. Для порошков, полученных водным синтезом, характерна одноуровневая или двухуровневая иерархическая организация структуры, а для порошков, полученных золь-гель методом, — трехуровневая. Причем характерный размер R_c для большего по размеру уровня в обоих случаях превышает 45 нм. При этом выявлено, что первый структурный уровень порошков $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , полученных золь-гель методом, а также порошков, практически отвечающих составу маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и твердого раствора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$, полученных водным синтезом, состоит из практически гладких частиц с характерным размером $R_c \sim 6, 2, 5, 6$ нм соответственно. В то же время первый структурный уровень порошков, более близких по составу к магнетиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и твердого раствора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$, модифицированного олеиновой кислотой, полученных водным синтезом, состоит из частиц, обладающих развитой фрактальной поверхностью с размерностью $D_{S1} = 2.30$ и 2.55 соответственно.

Второй структурный уровень определен только для порошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , полученных золь-гель методом, а также для порошков твердого раствора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$, модифицированного олеиновой кислотой, полученных водным синтезом. Установлено, что из первичных частиц порошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных золь-гель методом, а также из порошков твердого раствора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$ и твердого раствора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$, модифицированного олеиновой кислотой, полученных водным синтезом, на втором структурном уровне формируются массово-фрактальные кластеры с размерностью $D_{M2} = 2.74, 2.33$ и 2.41 соответственно, тогда как из первичных частиц порошка Fe_3O_4 , полученного золь-гель методом, — поверхностно-фрактальные кластеры с размерностью $D_{S2} = 2.46$.

Третий структурный уровень наблюдается только для порошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 , полученных золь-гель методом, на нем формируются массово-фрактальные агрегаты с размерностью $D_{M3} = 2.35$ и поверхностно-фрактальные агрегаты с размерностью $D_{S3} = 2.82$ соответственно.

На основании анализа данных МУРПН выявлено, что магнитная структура полученных порошков оксидов железа, независимо от метода синтеза, состоит из суперпарамагнитных частиц с характерным радиусом магнитных $R_M \sim 4$ нм и магнитно-ядерных кросс-корреляций $R_{MN} \sim 3$ нм для порошков, полученных золь-гель методом, и $R_M \sim 5\text{--}11$ нм, $R_{MN} \sim 4\text{--}8$ нм для порошков, полученных водным синтезом, в зависимости от условий получения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы НИР ГЗ ИХС
РАН № 1023033000122-7-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferreira M.I., Cova T., Paixão J.A. et al.* // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Magnetic Nanoparticle-Based Hybrid Materials. Woodhead Publ, 2021. P. 273.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823688-8.00033-8>
2. *Imran M., Shaik A.H., Ansari A.R. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 25. P. 13970.
<https://doi.org/10.1039/C7RA13467C>
3. *Rashid H., Mansoor M.A., Haider B. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2020. V. 55. № 6. P. 1207.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1585876>
4. *Aphesteguy J.C., Kurylanskaya G.V., Celis J.P. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 161. P. 243.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.044>
5. *Nazari M., Ghasemi N., Maddah H. et al.* // J. Nanostruct. Chem. 2014. V. 4. № 2. P. 99.
<https://doi.org/10.1007/s40097-014-0099-9>
6. *Ramos Guivar J.A., Martínez A.I., Anaya A.O. et al.* // Adv. Nanopart. 2014. V. 3. № 3. P. 114.
<https://doi.org/10.4236/anp.2014.33016>
7. *Fedorenko N.Yu., Abiev R.Sh., Kudryashova Yu.S. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 9. P. 13006.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.174>
8. *Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 398.
9. *Коваленко А.С., Шилова О.А., Николаев А.М. и др.* // Коллоид. журнал. 2023. Т. 85. № 3. С. 319.
10. *Gopinath S., Philip J.* // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 145. № 1–2. P. 213.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.02.005>
11. *Zienkiewicz-Strzałka M., Skibińska M., Pikus S.* // Nucl. Instrum. Methods., Sect. B. 2017. V. 411. P. 72.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.028>
12. *Nirschl H., Guo X.* // Chem. Eng. Res. Des. 2018. V. 136. P. 431.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.06.012>
13. *Shilova O.A., Nikolaev A.M., Kovalenko A.S. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 20. P. 28866.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.047>
14. *Khamova T.V., Kopitsa G.P., Nikolaev A.M. et al.* // Biointer. Res. Appl. Chem. 2021. V. 11. № 4. P. 12285.
<https://doi.org/10.33263/BRIAC114.1228512300>
15. *Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z.* // Mater. Horiz. 2016. V. 3. № 2. P. 91.
<https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>
16. *Okorokov A.I., Runov V.V.* // Physica B. 2001. V. 297. № 1–4. P. 239.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00843-7)
17. *Fitzsimmons M.R., Schuller I.K.* // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 350. P. 199. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.028>
18. *Muhlbauer S., Honecker D., P'erigo E.A. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2019. V. 91. № 1. P. 015004.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.91.015004>
19. *Honecker D., Bersweiler M., Erokhin S. et al.* // Nanoscale Adv. 2022. V. 4. № 4. P. 1026.
<https://doi.org/10.1039/D1NA00482D>
20. *Lee S.H., Lee D.H., Jung H. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2015. V. 15. № 8. P. 915.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.04.003>
21. *Bergenti I., Deriu A., Savini L. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 262. № 1. P. 60.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00019-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00019-2)
22. *Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Okorokov A.I. et al.* // Europhys. Lett. 2003. V. 63. № 1. P. 56.
<https://doi.org/10.1209/epl/i2003-00477-3>
23. *Khamova T.V., Shilova O.A., Gorshkova Yu.E. et al.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2022. V. 13. № 4. P. 414.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-4-414-429>
24. *Рунов В.В., Бугров А.Н., Смыслов П.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 229.
25. *Fu Z., Xiao Y., Feoktystov A. et al.* // Nanoscale. 2016. V. 8. № 43. P. 18541.
<https://doi.org/10.1039/c6nr06275j>
26. *Zácutná D., Nižňanský D., Barnsley L.C. et al.* // Phys. Rev. X. 2020. V. 10. № 3. P. 031019.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.031019>
27. *Köhler T., Feoktystov A., Petravic O. et al.* // Nanoscale. 2021. V. 13. № 4. P. 6965.
<https://doi.org/10.1039/d0nr08615k>
28. *Chouhan R.S., Horvat M., Ahmed J. et al.* // Cancers. 2021. V. 13. № 9. P. 2213.
<https://doi.org/10.3390/cancers13092213>
29. *Tran H.-V., Ngo N.M., Medhi R. et al.* // Materials. 2022. V. 15. № 2. P. 503.
<https://doi.org/10.3390/ma15020503>
30. *Kovalenko A.S., Nikolaev A.M., Khamova T.V. et al.* // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 67.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621070063>
31. *Shilova O.A., Panova G.G., Nikolaev A.M. et al.* // Lett. Appl. NanoBioScience. 2021. V. 10. № 2. P. 2215.
<https://doi.org/10.33263/LIANBS102.22152239>
32. *Wang Y., Wang S., Xu M. et al.* // Environ. Pollut. 2019. V. 249. P. 1011.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.119>
33. *Serpoush M., Kiyasatfar M., Ojaghi J.* // Mater. Today: Proc. 2022. V. 65. Part 6. P. 2915.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.441>
34. *Turrina Ch., Klassen A., Milani D. et al.* // Heliyon. 2023. V. 9. № 6. P. e16487.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16487>
35. *Baabu P.R.S., Kumar H.K., Gumpu M.B. et al.* // Materials. 2023. V. 16. № 1. P. 59.
<https://doi.org/10.3390/ma16010059>

36. Ibarra J., Melendres J., Almada M. et al. // Mater. Res. Exp. 2015. V. 2. № 9. P. 095010.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/9/095010>
37. Nasrazadani S., Raman A. // Corros. Sci. 1993. V. 34. № 8. P. 1355.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90092-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90092-U)
38. Pecharroman C., Gonzalez-Carreno T., Iglesias J.E. // Phys. Chem. Miner. 1995. V. 22. P. 21.
<https://doi.org/10.1007/BF00202677>
39. Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W. Magnetite. Handbook of mineralogy. Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 2018.
40. Jülich Centre for Neutron Science, QtiKWS 2019. Available online: www.qtisas.com
41. Жерновой А.И., Дьяченко С.В. // Журн. техн. физики. 2015. Т. 85. № 4. С. 118.
42. Schaefer D.W., Justice R.S. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8501.
<https://doi.org/10.1021/ma070356w>
43. Баранчиков А.Е., Копица Г.П., Ёров Х.Э. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 774.
44. Koizumi S., Yue Z., Tomita Y. et al. // Eur. Phys. J. E. 2008. V. 26. № 1–2. P. 137.
<https://doi.org/10.1140/epje/i2007-10259-3>
45. Guinier A., Fournet G., Walker C.B., Yudowitch K.L. Small-Angle Scattering of X-rays. New York: Wiley, 1955.
46. Beaucage G., Ulibarri T.A., Black E.P. et al. Hybrid Organic-Inorganic Composites / Eds. By Mark J. et al. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1995.
47. Štěpánek M., Matějček P., Procházka K. et al. // Langmuir. 2011. V. 27. № 9. P. 5275.
<https://doi.org/10.1021/la200442s>
48. Bale H.D., Schmidt P.W. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. № 6. P. 596.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.596>
49. Beaucage G. // J. Appl. Crystallogr. 1995. V. 28. № 6. P. 717.
<https://doi.org/10.1107/S0021889895005292>
50. Ivanova L.A., Ustinovich K.B., Khamova T.V. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 9. P. 2087.
<https://doi.org/10.3390/ma13092087>
51. Larsson P.T., Stevanic-Srdocic J., Roth S.V. et al. // Cellulose. 2022. V. 29. № 1. P. 117.
<https://doi.org/10.1007/s10570-021-04291-x>
52. Guild J.D., Knox S.T., Burholt S.B. et al. // Macromolecules. 2023. V. 56. № 16. P. 6426.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c00585>
53. Porod G. // Kolloid-Zeitschrift. 1952. V. 125. № 1. P. 51.
<https://doi.org/10.1007/BF01519615>
54. Hammouda B. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 4. P. 716.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810015773>
55. Schmidt P.W., Avnir D., Levy D. et al. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 2. P. 1474.
<https://doi.org/10.1063/1.460006>

STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MAGNETIC NANOPOWDERS OF MAGNETITE-MAGGEMITE SERIES SOLID SOLUTIONS BY SAPNS

O. A. Shilova^{a,*}, A. S. Kovalenko^a, A. M. Nikolaev^a,
T. V. Khamova^a, I. Yu. Kruchinina^a, and G. P. Kopitsa^{a, b}

^aInstitute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia

^bPetersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Centre «Kurchatov Institute», Gatchina, 188300 Russia

Nanopowders of the magnetite-maggemite series were synthesized by both aqueous precipitation and using sol-gel technology. A comprehensive comparative study of the structure of the synthesized powders was carried out using the methods of X-ray phase analysis (XPA), scanning electron microscopy (SEM), low-temperature nitrogen adsorption and small-angle polarized neutron scattering (SAPNS). It has been established that the synthesized iron oxide nanopowders are porous systems that, depending on the synthesis method, have a one-level or two-level (for powders obtained by aqueous synthesis) and three-level (for powders obtained by the sol-gel method) hierarchical structure organization with different characteristic scales and types of aggregation for each from structural levels, and the characteristic size for the larger level in both cases exceeds 45 nm. It was revealed that the magnetic structure of the obtained iron oxide powders, regardless of the synthesis method, consists of superparamagnetic particles with a characteristic magnetic radius $R_M \approx 4$ nm and magnetic-nuclear cross-correlations $R_{MN} \approx 3$ nm for powders obtained by the sol-gel method; and with $R_M \approx 5$ –11 nm and $R_{MN} \approx 4$ –8 nm for powders obtained by aqueous synthesis, depending on the production conditions.

Keywords: iron oxides, magnetic structure, small-angle scattering of polarized neutrons, coprecipitation method, sol-gel method

УДК 537.621:541.18.02

СИНТЕЗ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ОКСИДНОЙ КЕРАМИКЕ СОСТАВА $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) С УПРАВЛЯЕМЫМИ МАГНИТНЫМИ И ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

© 2024 г. А. В. Федорова^{a,*} (<https://orcid.org/0000-0001-8242-5608>),

А. А. Селютин^b (<https://orcid.org/0000-0002-5467-5658>),

Н. А. Медзатый^a

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: avfedorova@gmail.com

Поступила в редакцию 04.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

Керамические образцы со структурой перовскита состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) получены методом стандартного твердофазного синтеза. При помощи рентгенофазового анализа исследованы процессы фазообразования образцов, определены параметры их элементарных ячеек. Магнитные и оптические свойства полученных образцов исследованы методами магнитной восприимчивости и спектроскопии диффузного отражения. Установлено, что фазовый состав, а также магнитные и оптические свойства зависят от природы введенного парамагнитного элемента.

Ключевые слова: структура перовскита, магнитная восприимчивость, дифракция рентгеновских лучей, высокоэнтропийные системы

DOI: 10.31857/S0044457X24030105 EDN: YDZDCF

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 (А — большой электроположительный катион щелочного, щелочноземельного или редкоземельного металла, В — катион переходного металла) являются объектом неослабевающего интереса ученых на протяжении нескольких десятилетий из-за возможности получения материалов, обладающих практически важными свойствами [1, 2].

Идеальный перовскит имеет кубическую структуру ($Pm\bar{3}m$), в которой атом В находится в шестикординированном окружении, а атом А окружен двенадцатью соседними атомами [3]. Структура перовскита является толерантной к различного рода замещениям, которые на практике реализуются путем гомо- и гетеровалентного замещения в подрешетках А и/или В [4–6]. Отсутствие единой теории, объясняющей влияние замещающих элементов на физико-химические свойства допированных перовскитов, обусловлено тем, что поиск составов, обладающих практически важными свойствами, по-прежнему осуществляется эмпирически. При допировании таких структур возникает сложность с замещением атомов в двух катионных подрешетках.

Варьирование катионного состава перовскита позволило получить двойные перовскиты с общей формулой $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$, образованные в результате сложения перовскитных структур ABO_3 и $\text{A}'\text{B}'\text{O}_3$ [7–13]. Несмотря на достаточно простое представление двойного перовскита, изучение его структурных особенностей и физико-химических свойств представляет большую сложность для исследователей.

Все большее внимание привлекают многоэлементные высокоэнтропийные материалы [14–22], обладающие повышенной стабильностью по сравнению с обычными материалами [23]. Такие системы являются перспективными в качестве теплозащитных [24] и износостойких покрытий, термоэлектриков [25], катализаторов, аккумуляторов и др.

Среди огромного количества соединений со структурой перовскита особый интерес вызывают замещенные титанаты бария $\text{Ba}_{1-y}\text{A}_y\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ [26, 27]. Известно, что кристаллическая решетка перовскита может претерпевать различного рода искажения при изменении температуры синтеза [28, 29], а также при допировании [30, 31]. В оксидной керамике наиболее часто стабилизируются кубическая,

тетрагональная и ромбическая кристаллические структуры BaTiO_3 [32–34]. Частичное замещение катионов бария или титана на атомы других элементов все чаще используется для получения материалов с различными электрическими [35], магнитными [36] и оптическими свойствами [37].

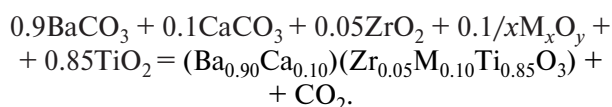
В настоящей работе исследовано фазообразование, а также магнитные и оптические свойства оксидной керамики на основе титаната бария состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), в которой часть атомов бария замещены на атомы кальция, а в подрешетку титана введены атомы циркония и переходных металлов (марганца, железа, кобальта).

Цель настоящей работы – изучение влияния условий синтеза (температуры, времени прокаливания) на фазовый состав оксидной керамики состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) со структурой перовскита, а также магнитных и оптических свойств образцов указанного состава, полученных при оптимальных условиях прокаливания шихты, необходимых для получения фазового состава, неизменного при дополнительном прокаливании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксидной керамики состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) осуществляли твердофазным методом. В качестве исходных веществ использовали CaCO_3 (ч. д. а., >99%, CAS № 471-34-1, ГОСТ 4530-76), BaCO_3 (ч. д. а., >99%, CAS № 513-77-9, ГОСТ 4158-80), TiO_2 (ос. ч., 99.9%, CAS № 1317-80-2, ТУ 6-09-3811-79), ZrO_2 (ос. ч., 99.9%, CAS № 1314-23-4, ТУ 6-09-3923-75), MnO_2 (ос. ч., 99.9%, CAS № 1313-13-9, ТУ 6-09-2962-78), Mn_2O_3 (ос. ч., 99.9%, CAS № 1317-34-6, ТУ 6-09-3364-78), Fe_2O_3 (ос. ч., 99.7%, CAS № 1309-37-1, ТУ 6-09-1418-78), Co_3O_4 (ос. ч., 99.99%, CAS № 1308-06-1, ТУ 6-09-1518-77). С целью удаления поверхностно адсорбированной воды все исходные вещества перед синтезом прокаливали при температуре 1073 К в течение 10 ч с промежуточной гомогенизацией в агатовой ступке, после чего осуществляли их идентификацию методом рентгенофазового анализа.

Расчет стехиометрических количеств исходных веществ осуществляли по уравнению твердофазной реакции:



Для получения сложного оксида состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, содержащего 10 мол. %

атомов марганца в позициях атомов титана, использовали эквимольную смесь оксидов марганца(III) и марганца(IV).

Рассчитанные количества исходных веществ взвешивали на аналитических весах с точностью ± 0.0001 г. Смесь исходных веществ гомогенизировали в агатовой ступке в течение 1 ч. Полученную шихту прессовали с помощью пресс-формы из органического стекла в таблетки размером 0.5×0.5 см. Прокаливание таблетированных образцов осуществляли при атмосферном давлении в высокотемпературной печи Nabertherm НТС 03/15 (Германия) с контроллером В180 при температурах 1073 (24 ч), 1373 (10 ч) и 1723 К (10 ч). После каждого прокаливания проводили идентификацию полученных образцов методом рентгенофазового анализа, после чего полученные составы дополнительно прокаливали в течение 10 ч при температуре 1723 К с последующим фазовым анализом.

Полученные образцы подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометрах Bruker D2 Phaser с медным катодом ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучение, напряжение 30 кВ) и Rigaku Ultima IV с кобальтовым анодом. Идентификацию порошкограмм осуществляли с использованием базы PDF-2 2016.

Синтезированные образцы были проанализированы на содержание элементов методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре серии EDX 800 HS (Shimadzu). Анализ проводили в вакууме в диапазоне характеристических линий излучений элементов от углерода до урана. В спектрах обнаружены только характеристические линии элементов, входящих в состав образцов. Характеристических линий других элементов не обнаружено. Концентрации атомов парамагнитных элементов соответствуют стехиометрическим количествам в пределах погрешности метода.

Магнитную восприимчивость измеряли по методу Фарадея на трехчастотном магнетометре MFK1-FA. Измерения проводили в температурном диапазоне 80–293 К при рабочих частотах 1, 4 и 15 кГц.

Спектроскопию диффузного отражения осуществляли на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 в ресурсном центре “Методы анализа состава вещества” Санкт-Петербургского государственного университета. Спектр поглощения от чистой матрицы сульфата бария был вычтен из результирующего спектра.

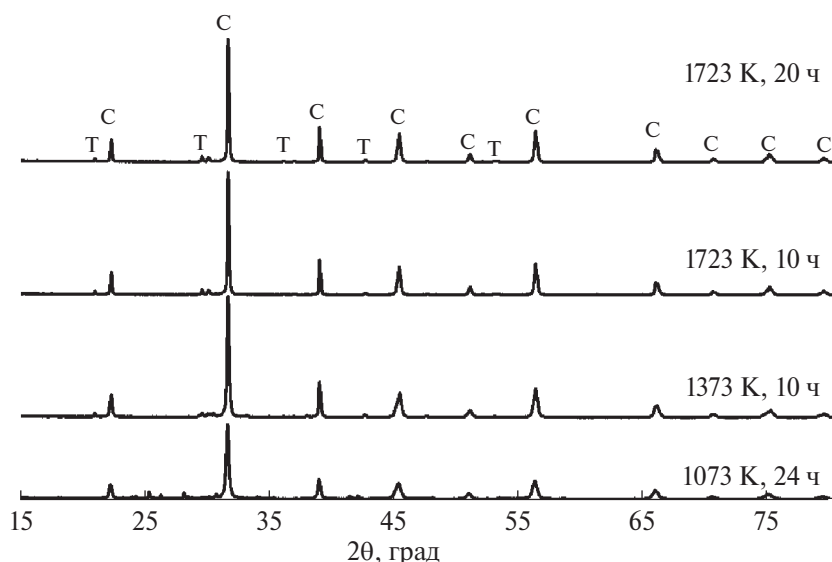


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных стандартным твердофазным методом при различных условиях прокаливания шихты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Стандартным твердофазным синтезом получены образцы состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных в результате прокаливания при различных условиях (температуре и времени). Дифрактограмма образца, полученного прокаливанием шихты при 1073 К в течение 24 ч, соответствует дифрактограмме многофазного образца. Дифракционные максимумы основной фазы соответствуют кристаллической фазе кубического перовскита ($Pm\bar{3}m$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB) 01-070-9165) и обозначены на дифрактограмме буквой С. Примесные фазы соответствуют структурам анатаза ($I4_1/amd$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 1-075-2547), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($P3m1$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-084-1273), BaCO_3 ($Pm\bar{c}n$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 00-005-0378), ZrO_2 ($P121/c1$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-078-0047).

Мы видим на дифрактограмме образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученного в результате прокаливания шихты при температуре 1373 К в течение 10 ч, кристаллические фазы исходных веществ не обнаружены, что говорит о более полном протекании твердофазной реакции. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы, наблюдаемые при значениях $2\theta = 20.925^\circ, 29.281^\circ, 29.991^\circ, 34.893^\circ, 36.014^\circ, 47.477^\circ$, относятся к кристаллической фазе тетрагонального перовскита ($P4/mmm$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-075-2121)) и отмечены на дифрактограмме буквой Т.

Увеличение температуры (до 1723 К) и времени прокаливания шихты образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ практически не сказывается на его фазовом составе, на дифрактограммах обнаруживаются кристаллические фазы кубического и тетрагонального перовскита.

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных керамическим методом синтеза при различных условиях прокаливания шихты. На дифрактограмме образца, прокаленного при температуре 1073 К (24 ч), присутствуют дифракционные максимумы нескольких кристаллических фаз. Основная фаза соответствует кубическому перовскиту ($Pm\bar{3}m$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB) 01-070-9165), остальные дифракционные максимумы — кристаллическим фазам анатаза ($I4_1/amd$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 1-075-2547), Fe_2O_3 ($R\bar{3}c$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-076-8393), Ba_2FeO_4 ($Pmmm$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 00-023-1022), BaCO_3 ($Pm\bar{c}n$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-071-4900).

При увеличении температуры прокаливания до 1373 К количество примесных фаз уменьшается, и на дифрактограмме обнаруживаются фазы тетрагонального ($P4/mmm$) и ромбического ($Pbnm$) перовскита, а также небольшая примесь кристаллической фазы карбоната кальция ($Pbnm$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-081-0562). Прокаливание шихты при температуре 1723 К в течение 10 ч приводит к стабилизации основной фазы, соответствующей тетрагональному перовскиту (Т, $P4/mmm$), а также к появлению гексагональной (Н, $P63/mmc$) и ромбической (R, $Pbnm$) модификаций. Дополни-

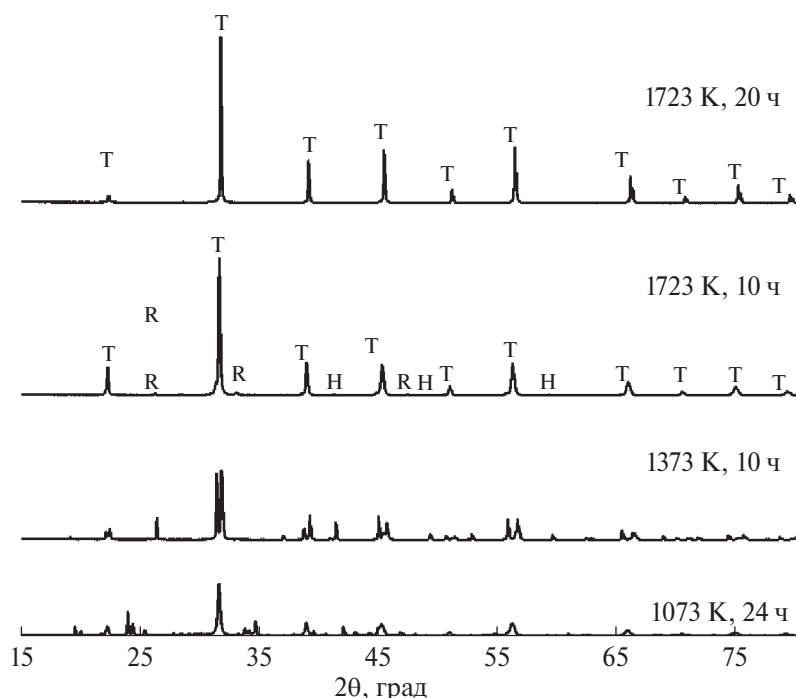


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных стандартным твердофазным методом при различных условиях прокаливания шихты.

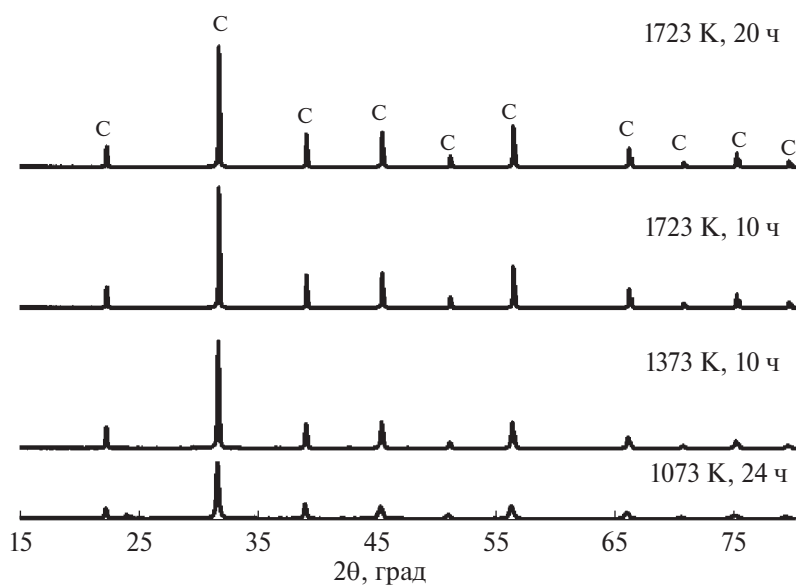


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных стандартным твердофазным методом при различных условиях прокаливания шихты.

тельное прокаливание при 1723 К приводит к образованию однофазного образца со структурой тетрагонального перовскита.

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных керамическим методом с прокаливанием в различных условиях. При температуре прокаливания шихты 1073 К (24 ч) на дифрактограмме обнаруживаются дифракционные максимумы нескольких

кристаллических фаз: ромбического перовскита (*Amm2*, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-083-8301), BaCO_3 (*Pmcn*, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-071-4900), анатаза (*I41/amd*, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 1-075-2547), $\text{Ba}_4\text{Ti}_{11}\text{O}_{26}$ (*C12/m1*, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-083-1459).

При увеличении температуры прокаливания шихты до 1373 К на дифрактограмме присутствуют дифракционные максимумы двух кристаллических

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), полученных стандартным твердофазным синтезом при прокаливании при температуре 1723 К и времени 20 ч

Параметр	Mn		Fe	Co
Фазовый состав	Кубический BaTiO_3	Тетрагональный BaTiO_3	Тетрагональный BaTiO_3	Кубический BaTiO_3
$V, \text{\AA}^3$	63.713	396.931	63.019	63.964
$a, \text{\AA}$	3.994	5.719	3.971	3.999
$c, \text{\AA}$	—	14.013	3.995	—

фаз — тетрагонального ($P4/mmm$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-075-2121) и кубического перовскита.

При прокаливании шихты при температуре 1723 К стабилизируется структура кубического перовскита ($Pm3m$). При этом фазовый состав образца не меняется при увеличении времени прокаливании до 20 ч.

Для образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), полученных стандартным твердофазным методом синтеза при прокаливании при 1723 К в течение 20 ч, было выполнено уточнение параметров элементарной ячейки методом Ритвельда (табл. 1).

Замещение атомов титана на атомы марганца в $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ приводит к образованию двух кристаллических фаз перовскита — кубической и тетрагональной, тогда как при допировании атомами железа и кобальта стабилизируется только одна структура перовскита. Ионный радиус атомов [38] кобальта для КЧ = 6 составляет 0.745, 0.61 и 0.53 Å для двух-, трех- и четырехвалентного состояний атомов кобальта соответственно. При замещении атомов титана с ионным радиусом 0.605 Å на атомы циркония ($r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72 \text{ Å}$) и атомы кобальта кристаллическая решетка перовскита не претерпевает существенных искажений и остается кубической при выбранном составе сложного оксида и условиях его синтеза. Введение в позиции атомов титана атомов железа и циркония приводит к уменьшению объема кристаллической решетки и ее трансформации в тетрагональную. Ионный радиус атомов железа составляет 0.645 и 0.585 Å для Fe^{3+} и Fe^{4+} соответственно. В случае марганецсодержащего образца наблюдается фазовое расслоение ($r_{\text{Mn}^{4+}} = 0.53 \text{ Å}$, $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.645 \text{ Å}$), что также может быть связано с проявлением эффекта Яна–Теллера.

Магнитные свойства

Для образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), полученных стандартным твердофазным методом синтеза при прокаливании при температуре 1723 К (20 ч), были измерены значения магнитной восприимчивости. По экспериментально полученным значениям удельной магнитной вос-

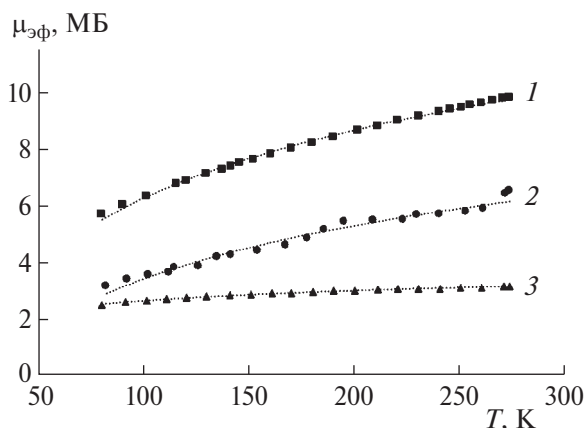


Рис. 4. Зависимость экспериментальных значений эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эф}}$) от температуры для образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (1), $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (2), $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (3).

приимчивости рассчитаны значения молярной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{М}}$), обратной величины магнитной восприимчивости ($1/\chi_{\text{М}}$) и эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эф}}$). При расчете молярной магнитной восприимчивости учитывали диамагнитный вклад всех атомов, входящих в состав сложного оксида [39].

Для всех образцов обратная величина магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри–Вейса во всем исследованном температурном интервале: $\chi = C/(T - \Theta)$. Константа Вейса (Θ) для кобальтсодержащего образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ принимает отрицательное значение (–85 К), что говорит о преобладании антиферромагнитных обменных взаимодействий дальнего порядка. Константа Вейса для образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ имеет положительные значения (17 и 28 К), что свидетельствует о преобладании ферромагнитного взаимодействия дальнего порядка.

На рис. 4 представлена зависимость эффективного магнитного момента от температуры для исследованных сложных оксидов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). Значения эффективного магнитного момента увеличиваются с ростом температуры для всех исследованных образцов, что говорит о на-

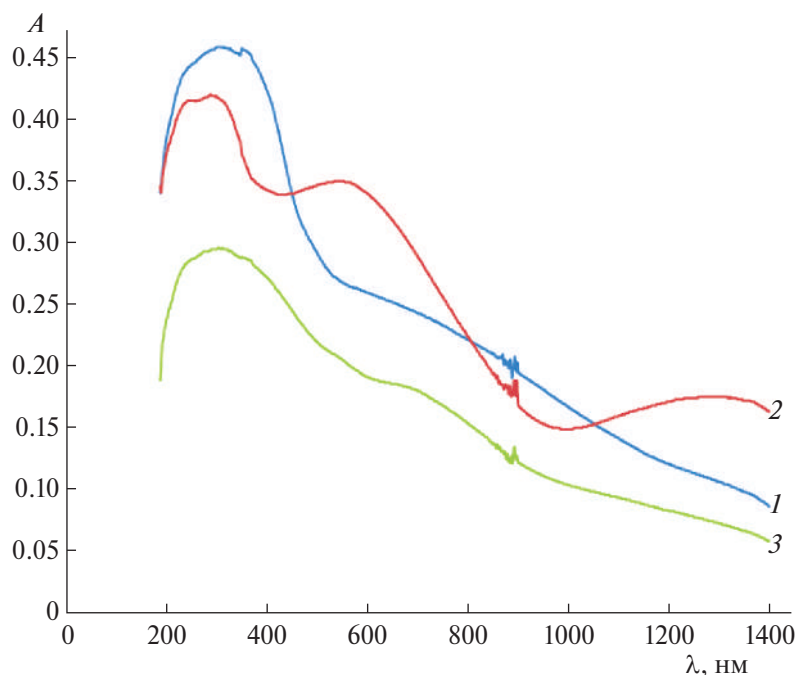


Рис. 5. Спектры диффузного поглощения образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (1), $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (2), $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (3).

личии обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в кристаллической решетке. В случае марганецсодержащего титаната экспериментальные значения эффективного магнитного момента изменяются от 3.13 до 6.54 МБ. Значения эффективного магнитного момента для одиночных атомов марганца Mn^{4+} и Mn^{3+} равны 3.87 и 4.92 МБ соответственно и не зависят от температуры. Полученные экспериментальные значения эффективного магнитного момента образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ можно объяснить образованием смешановалентного состояния атомов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} и наличием между ними обменных взаимодействий, приводящих к увеличению магнитного момента с ростом температуры. Расчет значений эффективного магнитного момента для парамагнитных агрегатов из атомов марганца, проведенный в рамках модели Гейзенберга–Дирака–Ван Флека [40], и сопоставление полученных значений с экспериментальными данными по манганитам лантана со структурой перовскита [41, 42] показывают, что в структуре перовскита атомы марганца могут образовывать тримерные агрегаты $\text{Mn(III)}\text{--Mn(IV)}\text{--Mn(IV)}$ или $\text{Mn(III)}\text{--Mn(IV)}\text{--Mn(III)}$, для которых рассчитанные значения магнитного момента составляют 6.3 и 6.9 МБ соответственно.

В случае железосодержащего образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ экспериментально полу-

ченные значения эффективного магнитного момента изменяются от 5.72 до 9.90 МБ по мере увеличения температуры. Чисто спиновые значения эффективного магнитного момента для атомов железа составляют 5.92 и 4.90 МБ для Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно. Полученные экспериментально величины магнитного момента для исследованного образца можно объяснить стабилизацией атомов железа в трехвалентном состоянии с сильным антиферромагнитным обменом внутри магнитных агрегатов.

Значения эффективного магнитного момента для образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, содержащего атомы кобальта, увеличиваются от 2.50 до 3.13 МБ по мере роста температуры. Чисто спиновые значения магнитного момента для атомов Co^{3+} и Co^{2+} равны 4.90 и 3.87 МБ соответственно и, как и для образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, не позволяют описать экспериментально полученные значения. Столь низкие значения экспериментального магнитного момента можно объяснить вкладом антиферромагнитных обменных взаимодействий, вывод о наличии которых также согласуется с величиной константы Вейса.

Спектроскопия диффузного отражения

Для количественного описания спектров диффузного рассеяния была применена теория Кубелки–Мунка. Спектры диффузного рассеяния

были перестроены в координатах Таука: $(Ah\nu)^2$ от E , эВ. По самому низкоэнергетическому краю спектра последний прямолинейный участок был экстраполирован на ось абсцисс. По точке пересечения экстраполяции прямолинейного участка была определена ширина запрещенной зоны для синтезированных оксидов.

На рис. 5 и 6 представлены спектры диффузного поглощения и отражения исследованных образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co}$). Значения ширины запрещенной зоны составляют: 1.2 эВ для $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, 1.4 эВ для $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ и 1.3 эВ для $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$. Полученные значения ширины запрещенной зоны очень близки к друг другу, что можно объяснить сходством кристаллических структур полученных сложных оксидов. Отличие в значениях ширины запрещенной зоны для образцов связано с изменением межатомного расстояния в кристаллической решетке из-за разницы ионных радиусов разнозарядных атомов переходных металлов — марганца, железа, кобальта.

Интересно сравнить полученные значения ширины запрещенной зоны исследуемых образцов и незамещенных титанатов и цирконатов бария, имеющих разную структуру. Ширина запрещенной зоны BaTiO_3 составляет 1.67 и 1.73 эВ для кубической и тетрагональной структуры, тогда как для BaZrO_3 — 3.04 и 3.12 эВ. Таким образом, уменьшение ширины запрещенной зоны по сравнению со средним значением для титана и цирконата бария можно объяснить изменением параметров элементарной ячейки образцов в результате замещения атомов титана и циркония атомами переходных элементов (марганец, железо, кобальт). Интересно отметить, что тенденция изменения ширины запрещенной зоны при переходе от марганца к кобальту совпадает с тенденцией изменения средних кристаллических радиусов для атомов марганца, железа и кобальта для формальных степеней окисления +3 и +4 в высокспиновом состоянии (для марганца — 0.695 Å; для железа — 0.755 Å; для кобальта — 0.710 Å [38]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом стандартного твердофазного синтеза получены сложные оксиды со структурой перовскита состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co}$). Исследованы процессы фазообразования при различных условиях (температура и время) прокаливания шихты. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав образцов, полученных методом стандартного твердофазного синтеза, при

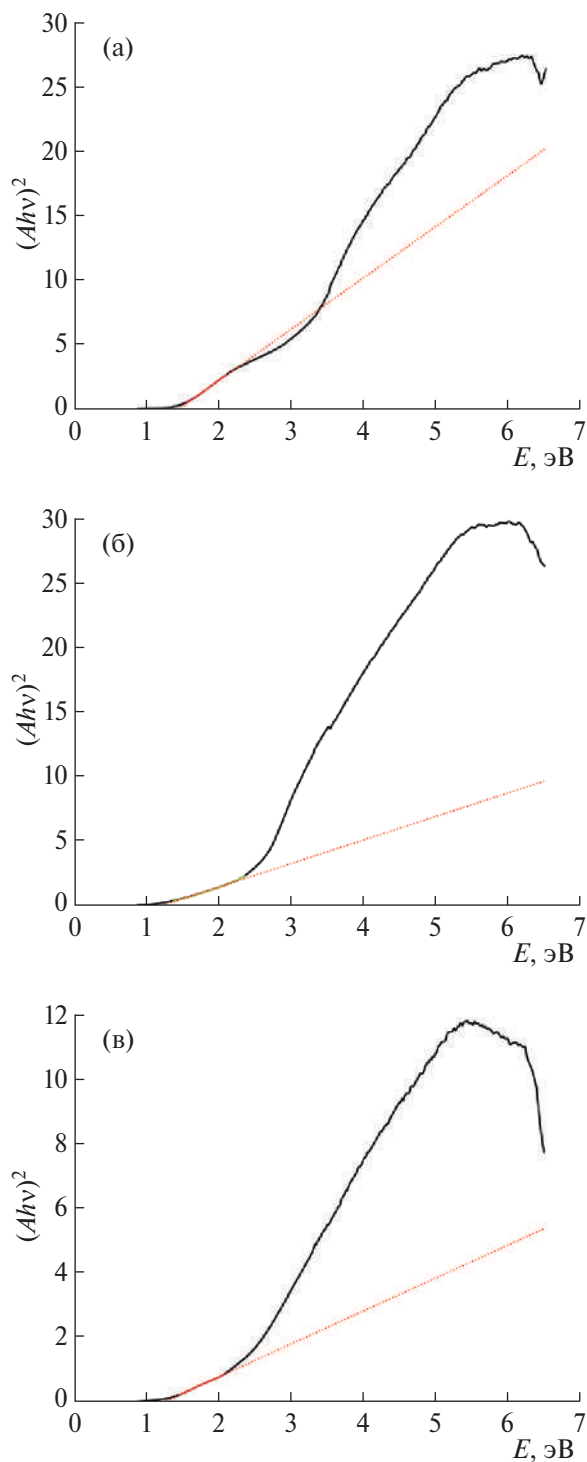


Рис. 6. Спектры диффузного отражения образцов: а — $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (а); б — $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (б); в — $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (в). E , эВ.

различных условиях термической обработки. Методом магнитной восприимчивости установлено, что в исследованных образцах существуют магнитно-связанные агрегаты из разновалентных атомов парамагнитного элемента с конкурирующими обмен-

ными взаимодействиями ферромагнитного и антиферромагнитного характера. Исследование оптических свойств выбранных составов показало, что ширина запрещенной зоны практически не меняется при замене атомов переходных элементов (марганец, железо, кобальт) в структуре перовскита.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Методы анализа состава вещества”, “Геомодель” научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН № 0008-2022-0009, № госрегистрации 1021050501073-7-1.4.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Žužić A., Ressler A., Macan J. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 19. P. 27240.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.152>
2. Папынов Е.К., Белов А.А., Шичалин О.О. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 5. С. 592.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21050135>
3. Goldschmidt V.M. // *Naturwissenschaften.* 1926. V. 14. № 21. P. 477.
<https://doi.org/10.1007/BF01507527>
4. Yang Y., Wang Y., Yang Z. et al. // *J. Power Sources.* 2019. V. 438. P. 22689.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226989>
5. Garg C., Roy D., Lonsky M. et al. // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.014437>
6. Chung S.Y., Kim I.D., Kang S.J. // *Nat. Mat.* 2004. V. 3. P. 774.
<https://doi.org/10.1038/nmat1238>
7. Hoang K. // *Phys. Rev. Mat.* 2017. V. 1. № 7. P. 075403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.075403>
8. Никольская А.Б., Козлов С.С., Карягина О.К. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2022. Т. 67. № 6. С. 862.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22060174>
9. Jiang S., Hu T., Gild J. et al. // *Scripta Mater.* 2018. V. 142. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>
10. Biesuz M., Fu S., Dong J. et al. // *J. Asian Ceram. Soc.* 2019. V. 7. P. 127.
<https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1595931>
11. Witte R., Sarkar A., Kruk R. et al. // *Phys. Rev. Mat.* 2019. V. 3. P. 034406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.034406>
12. Mao A., Xiang H., Zhang Z. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 497. № 1. P. 165884.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165884>
13. Бобрышева Н.П., Селютин А.А., Козин А.О. // *Журн. общ. химии.* 2014. Т. 84. № 3. С. 355.
14. Ren K., Wang Q., Shao G. et al. // *Scripta Mater.* 2020. V. 178. P. 382.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.006>
15. Zhao Z., Xiang H., Dai F.-Z. et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35. № 11. P. 2647.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.054>
16. Zhang K., Li W., Zeng J. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 817.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153328>
17. Jiang S., Hu T., Gild J. et al. // *Scripta Mater.* 2018. V. 142. № 1. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>
18. Sarkar A., Djenadic R., Wang D. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. P. 2318.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058>
19. Biesuz M., Fu S., Dong J. et al. // *J. Asian Ceram. Soc.* 2019. V. 7. P. 127.
<https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1595931>
20. Sharma Y., Musico B.L., Gao X. et al. // *Phys. Rev. Mater.* 2018. V. 2. P. 060404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.060404>
21. Zhong Y., Sabarou H., Yan X. et al. // *Mater. Des.* 2019. V. 182. P. 108060.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108060>
22. Гельчинский Б.Р., Балякин И.А., Юрьев А.А. и др. // *Успехи химии.* 2022. Т. 91. № 6. P. RCR5023.
<https://doi.org/10.1070/RCR5023>
23. Oses C., Toher C., Curtarolo S. // *Nat. Rev. Mater.* 2020. V. 5. P. 295.
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8>
24. Venkatesh G., Blessto B., Santhosh K.R. et al. // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 314. Art. 653.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/314/1/012010>
25. Toher C., Oses C., Esters M. et al. // *MRS Bull.* 2022. V. 47. P. 194.
<https://doi.org/10.1557/s43577-022-00281-x>
26. Hao J., Bai W., Li W., Zhai J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 6. P. 1998.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05146.x>
27. Mezzourh H., Belkhadir S., Mezzane D. et al. // *Phys. B.* 2021. V. 603. P. 412760.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412760>
28. Shankar J., Kumar A.S., Sudheer Kumar R.V. // *Ferroelectrics.* 2023. V. 606. № 1. P. 207.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2023.2189837>

29. Селютин А.А., Ширкин А.Ю., Касаткин И.А. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 3. С. 506.
30. Rani A., Kolte J. Gopalan P. // Appl. Phys. A. 2022. V. 128. P. 442.
<https://doi.org/10.1007/s00339-022-05523-y>
31. Liu R., Chen Z., Lu Z. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 2. P. 2377.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.018>
32. Chakraborty A., Liton M.N.H., Sarker M.S.I. et al. // Physica B: Condens. Matter. 2023. V. 648.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414418>
33. Shangguan M., Zhang X., Wang C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. № 15. P. 6883.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.038>
34. Derkaoui I., Achehboune M., Boukhoubza I. et al. // Comput. Mater. Sci. 2023. V. 217. P. 111913.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111913>
35. Meng Y., Liu K., Zhang X. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. № 9. P. 5725.
<https://doi.org/10.1111/jace.18512>
36. Sherlin Vinita V., Sahaya Jude Dhas S., Suresh S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 565.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170251>
37. Wang S., Zhu T., Sabatini R. et al. // Adv. Mater. 2022. V. 34.
<https://doi.org/10.1002/adma.202207261>
38. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. P. 925.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
39. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
40. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 276 с.
41. Федорова А.В., Чежина Н.В. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 6. С. 917.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19060099>
42. Федорова А.В., Чежина Н.В., Пономарева Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 1. С. 135.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X23010158>

SYNTHESIS AND PHASE FORMATION IN CERAMICS Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.05}M_{0.10}Ti_{0.85}O₃ (M = Mn, Fe, Co) WITH CONTROLLABLE MAGNETIC AND OPTICAL PROPERTIES

V. Fedorova^{a,*}, A. A. Selutin^b, and N. A. Medzaty^a

^a Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, 199034 Russia

^b Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: avfi odorova@gmail.com

Ceramic samples with perovskite structure of Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.05}M_{0.10}Ti_{0.85}O₃ (M = Mn, Fe, Co) were obtained by standard solid-phase synthesis methods. The processes of phase formation of samples by methods of X-ray phase analysis have been investigated, the parameters of unit cells have been determined. Magnetic and optical properties of the obtained samples were investigated by methods of magnetic susceptibility and diffuse reflection spectroscopy. It was found that the phase composition, as well as magnetic and optical properties depend on the nature of the introduced paramagnetic element.

Keywords: structure of perovskite, magnetic susceptibility, X-ray diffraction, high-entropy systems

УДК 546.05

СИНТЕЗ, ИОНООБМЕННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО НИОБАТА $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С РОДСТВЕННЫМИ ФАЗАМИ ДИОНА–ЯКОБСОНА $\text{AA}'_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{A}' = \text{Ca, Sr, Pb}$)

© 2024 г. С. А. Курносенко^а, О. И. Силуков^а, И. А. Родионов^а,
Я. П. Бирюков^б, А. А. Буров^а, И. А. Зверева^{а, *}

^аИнститут химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.

После доработки 23.10.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

Слоистый перовскитоподобный ниобат $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ впервые синтезирован в однофазном виде с использованием как нитратов, так и карбонатов цезия и бария. Показано, что полученный ниобат, в отличие от Ca-, Sr- и Pb-содержащих аналогов, не подвергается замещению межслоевых щелочных катионов на протоны (протонированию) при обработке кислотами в различных условиях. Возможная причина химической инертности ниобата состоит в частичном разупорядочении катионов цезия и бария между межслоевым пространством и блоком перовскита, препятствующем межслоевому ионному обмену. Оптическая ширина запрещенной зоны $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (2.8 эВ) потенциально позволяет ниобату использовать видимый свет ($\lambda < 443$ нм) для осуществления фотокаталитических превращений. Однако фотокаталитический потенциал данного соединения применительно к процессам генерации водорода остается нераскрытым, так как способность межслоевого пространства к протонированию и гидратации является принципиально важным фактором, определяющим фотокаталитическую активность ионообменных слоистых перовскитоподобных оксидов.

Ключевые слова: разупорядочение, протонирование, гидратация, фотокатализ, водород

DOI: 10.31857/S0044457X24030112 EDN: YDTXFT

ВВЕДЕНИЕ

Фазы Диона–Якобсона представляют класс ионообменных слоистых перовскитоподобных оксидов с общей формулой $\text{A}[\text{A}'_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, где A – межслоевой щелочной катион, A' – щелочноземельный или переходный катион, B = Nb или Ta, n – толщина перовскитного блока, выраженная числом октаэдров BO_6 [1]. Типичными представителями фаз Диона–Якобсона являются трехслойные ($n = 3$) ниобаты $\text{AA}'_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{A}' = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$), структура которых образована двумерными перовскитными блоками, состоящими из октаэдров NbO_6 и катионов A' в 12-координированных позициях между октаэдрами, разделенными межслоевым пространством, заселенным катионами A [2–10]. Наиболее изученным трехслойным ниобатом Диона–Якобсона является $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ [11], синтез которого привел к быстрому росту числа публикаций по данному классу слоистых перовскитов.

Фазы Диона–Якобсона проявляют высокую химическую активность межслоевого пространства в реакциях ионного обмена, интеркаляции и графтинга, что имеет большое значение для целенаправленного создания материалов с заданными свойствами [12]. Так, замещение межслоевых щелочных катионов на протоны (протонирование) позволяет получать протонированные формы оксидов $\text{HA}'_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ [3]. Последние, будучи твердыми кислотами, служат прекурсорами для создания гибридных органо-неорганических материалов [13–16], которые уже хорошо зарекомендовали себя как эффективные фотокатализаторы получения водорода [17, 18]. Более того, протонированные формы могут быть использованы для жидкофазного расщепления на отдельные перовскитные нанослои [19–28], представляющие большой интерес для катализа, фотокатализа и нанoeлектроники.

Анализ литературы показал, что Ca- и Sr-содержащие трехслойные ниобаты Диона–Якобсона

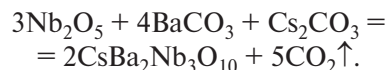
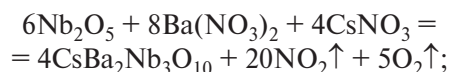
относительно хорошо изучены, в то время как их Ba- и Pb-содержащие аналоги исследованы в значительно меньшей степени. Так, авторами [29] уточнена структура $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ по методу Ритвельда и измерена электропроводность данного соединения, которая оказалась ниже, чем у Ca- и Sr-содержащих аналогов, и включала как электронную, так и ионную составляющие. Авторами [30] выполнено теоретическое исследование электронных и оптических свойств $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ и сделан вывод, что указанный ниобат может функционировать как фотокатализатор для разложения чистой воды на простые вещества и дезактивации органических загрязнителей. В работе [31] $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ был успешно подвергнут азотированию и протестирован в качестве фотокатализатора разложения метиленового голубого, активного под видимым светом. Однако авторы обоих вышеупомянутых экспериментальных исследований проводили синтез $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ в одинаковых условиях, приводящих к образованию целевого продукта с заметными примесными фазами. Протонирование $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ и его последующее расщепление на нанослои были упомянуты только в диссертации [32]. Тем не менее представленные в ней результаты вызывают обоснованные сомнения в их достоверности, поскольку исследуемые образцы имели низкую степень фазовой чистоты, а факт протонирования не подтверждается приведенными данными.

В связи с этим настоящая работа посвящена оптимизации условий синтеза $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ для повышения фазовой чистоты продукта, изучению его химической активности в реакциях межслоевого ионного обмена и гидратации, а также фотокаталитических свойств применительно к процессам получения водорода. Все свойства $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ обсуждаются в сравнении со свойствами родственных Ca-, Sr- и Pb-содержащих ниобатов Диона–Якобсона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ниобата цезия и бария

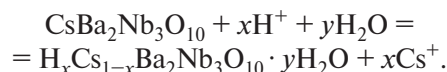
Высокотемпературный керамический синтез $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (CBN_3) проводили в атмосфере воздуха по “нитратной” и “карбонатной” методикам. Полученные продукты в дальнейшем обозначены $\text{CBN}_3(\text{H})$ и $\text{CBN}_3(\text{K})$ соответственно. В первом случае в качестве реагентов применяли просушенные Nb_2O_5 ($\geq 99.9\%$, Вектон), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($\geq 99.5\%$, Вектон) и CsNO_3 ($\geq 99.99\%$, Acros Organics), во втором – Nb_2O_5 ($\geq 99.9\%$, Вектон), BaCO_3 ($\geq 99.99\%$, Реахим) и Cs_2CO_3 ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich):



Ниобий- и барийсодержащие прекурсоры брали в стехиометрических количествах, цезийсодержащие – с 30%-ным избытком для компенсации потерь при прокаливании. Реагенты смешивали и измельчали в агатовой ступке под слоем *n*-гептана из расчета 0.5 ч на 1 г смеси. Полученную шихту просушивали и прессовали в таблетки массой ~ 1 г под давлением 50 бар с использованием гидравлического пресса Omec PI 88.00. Затем таблетки помещали в корундовые тигли с крышками, прокачивали в муфельной печи Nabertherm L-011K2RN и после охлаждения измельчали в ступке. Исходная температурная программа для синтеза $\text{CBN}_3(\text{H})$ была взята из литературы [29, 31, 32] и включала две стадии прокаливания (6 ч при 600°C и 3 ч при 850°C) с промежуточным измельчением и повторным прессованием таблеток. В последующих экспериментах осуществляли варьирование условий синтеза (температура $600\text{--}1300^\circ\text{C}$, длительность 3 ч–7 сут, избыток цезия 5–50%, одно- и двухстадийное прокаливание) для повышения фазовой чистоты продукта. Возможность синтеза $\text{CBN}_3(\text{K})$ изучали при температурах 1000 и 1100°C в режиме одно- (24 ч) и двухстадийного (48 ч) прокаливания.

Исследование протонирования и гидратации

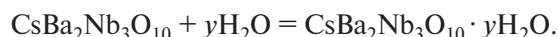
Для изучения возможности межслоевого протонирования навески $\text{CBN}_3(\text{H})$ и $\text{CBN}_3(\text{K})$ обрабатывали 100-кратным молярным избытком водных растворов кислот при перемешивании. Ожидаемая реакция протонирования имеет вид:



В качестве варьируемых условий протонирования выступали: вид кислоты (азотная, соляная), ее концентрация (2–12 М), температура (25, 60, 150°C) и длительность обработки (1–7 сут). В отдельных экспериментах для смещения равновесия в сторону целевого продукта раствор кислоты ежедневно обновляли. Конечные образцы фильтровали, промывали водой для удаления остатков кислот, просушивали при атмосферном давлении и далее обозначали $\text{CBN}_3/\text{HNO}_3$ или CBN_3/HCl .

Для изучения возможности межслоевой гидратации навески $\text{CBN}_3(\text{K})$ диспергировали в 40 мл дистиллированной воды и выдерживали при пере-

мешивании в течение 7 сут или загружали в лабораторные реакторы высокого давления (автоклавы) объемом 50 мл и выдерживали при температуре 150 или 200°C в течение 7 сут. Ожидаемая реакция гидратации имеет вид:



После охлаждения конечные образцы фильтровали, просушивали при атмосферном давлении и далее обозначали $\text{CBN}_3/\text{H}_2\text{O}$, 150°C и $\text{CBN}_3/\text{H}_2\text{O}$, 200°C соответственно.

Исследование фотокаталитической активности

Фотокаталитическую активность $\text{CBN}_3(\kappa)$ и CBN_3/HCl изучали в реакции выделения водорода из 1 мол. % водного раствора метанола под ультрафиолетовым (ртутная лампа ДРТ-125, 125 Вт, $\lambda > 220$ нм) и чисто видимым излучением (светодиодный источник LED, 100 Вт, $\lambda = 425$ нм). Образцы тестировали как в исходном состоянии, так и после модификации поверхности 1% Pt в качестве сокатализатора. Измерения проводили на лабораторной фотокаталитической установке, применявшейся в наших работах [17, 18, 33–37], и включали определение скорости выделения водорода ω и кажущейся квантовой эффективности ϕ по ранее изложенным методикам. В каждом случае 25 мг образца диспергировали в 50 мл водного метанола, полученную суспензию загружали в реакционную ячейку и продували аргоном для удаления остаточного воздуха. В случае тестирования активности с Pt как сокатализатором в систему предварительно вводили 1 мл 1.28 мМ водного раствора H_2PtCl_6 , после чего суспензию облучали лампой ДРТ-125 для фотовосстановления наночастиц Pt на поверхности образца. После продувки аргоном перемешиваемую реакционную суспензию выдерживали под облучением 2 ч, в течение которых содержание водорода в замкнутом газовом контуре анализировали хроматографически через заданные временные интервалы. Затем источник излучения отключали, чтобы организовать темновую стадию и убедиться, что фотокаталитическая реакция останавливается. После эксперимента по площади хроматографических пиков рассчитывали количества водорода, которые, в свою очередь, использовали для построения кинетических кривых.

Инструментальные методы

Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов записывали на настольном дифрактометре Rigaku Miniflex II (излучение CuK_α , диапазон углов

$2\theta = 3^\circ\text{--}60^\circ$, скорость сканирования 10 град/мин). Фазовый состав определяли с использованием программного обеспечения Rigaku PDXL 2. Индексирование дифрактограмм и расчет параметров решетки в тетрагональной сингонии проводили с учетом всех наблюдаемых дифракционных максимумов целевой фазы с использованием программного пакета DiffraPlus Topas. Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа на электронном микроскопе Zeiss Merlin, оснащенный микроанализатором Oxford Instruments INCAx-act. Рамановские спектры регистрировали на спектрометре Horiba LabRam HR800 (диапазон $50\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, гелий-неоновый газовый лазер 632.8 нм, мощность 0.6 мВт, время накопления спектра 60 с, 10 повторов). Термогравиметрический (ТГ) анализ выполняли на термовесах Netzsch TG 209 F1 Libra в атмосфере синтетического воздуха (температурный диапазон $30\text{--}800^\circ\text{C}$, скорость нагрева 10 град/мин). Степень протонирования x и количество воды y на формульную единицу рассчитывали на основании наблюдаемых массопотерь по аналогии с методикой, описанной ранее в работе [38]. Спектры диффузного отражения записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 с интегрирующей сферой ISR-2200 в оптическом диапазоне $220\text{--}800$ нм с использованием сульфата бария в качестве стандарта. Спектры отражения преобразовывали в координаты $(F \cdot h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$, где $F = (1 - R)^2/2R$ — функция Кубелки–Мунка от коэффициента отражения R . Линейные участки каждого графика экстраполировали для нахождения оптической ширины запрещенной зоны E_g , соответствующей абсциссе точки пересечения. Значения рН фотокаталитических суспензий контролировали с использованием лабораторного рН-метра Toledo SevenCompact, оснащенного электродом InLab Expert Pro-ISM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация методики синтеза

В доступной литературе синтез CBN_3 описан только в рамках “нитратной” методики, использующей Nb_2O_5 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и CsNO_3 в качестве реагентов и включающей две стадии прокаливания (6 ч при 600°C и 3 ч при 850°C) [29, 31, 32]. Однако данная методика не позволяет получить целевой ниобат в однофазном виде, что было подтверждено экспериментально. На рентгеновской дифрактограмме образца, синтезированного в соответствии с литературной методикой (рис. 1), имеются заметные рефлексы примесной фазы, идентифицированной

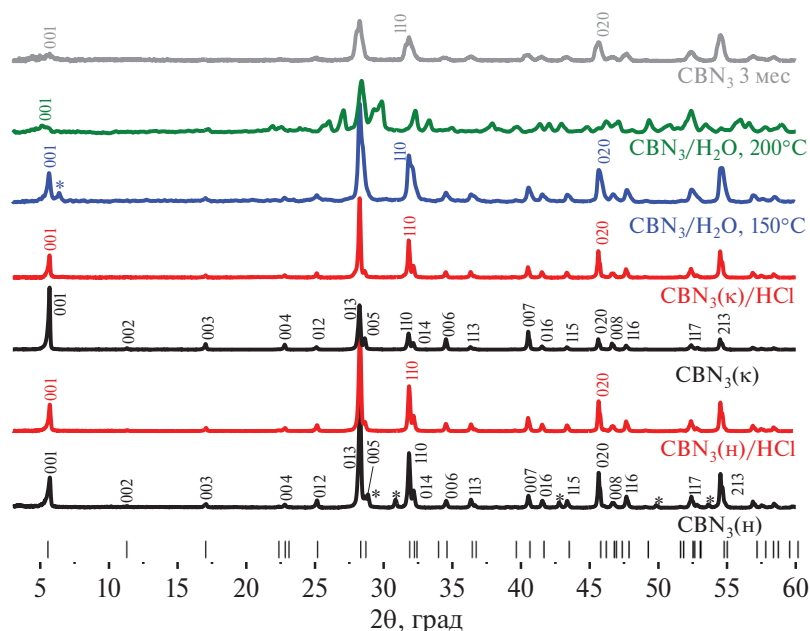


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов CBN_3 до и после их обработки 12 М HCl и водой. Звездочкой отмечены примесные фазы.

в одной из ранее опубликованных работ как ниобат бария $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ [29]. В связи с этим было решено провести варьирование условий синтеза (температуры, длительности, избытка цезия) для достижения большей фазовой чистоты конечного продукта. К сожалению, оптимизация “нитратной” методики не привела к желаемому результату: все синтезированные образцы по-прежнему содержали наряду с целевой фазой незначительное количество вышеупомянутого неслоистого ниобата. Тем не менее проведенные эксперименты позволили установить некоторые значимые факты. Во-первых, была показана возможность “нитратного” синтеза CBN_3 в относительно широком температурном диапазоне 600–1050°C с получением конечных образцов одинакового фазового состава. При температуре ~1100°C целевой ниобат начинает плавиться с частичным разложением по аналогии с Pb -содержащими соединениями $\text{APb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) [39]. Таким образом, как CBN_3 , так и $\text{APb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ демонстрируют меньшую термическую устойчивость по сравнению с Ca - и Sr -содержащими аналогами, которые могут быть успешно синтезированы при 1100–1300°C [2–7]. Во-вторых, было установлено, что процесс образования CBN_3 протекает достаточно быстро. В частности, прокаливание длительностью 3 ч оказывается достаточным для получения целевого ниобата по “нитратной” методике, и дальнейшее увеличение продолжительности синтеза до 7 сут не влияет на вид рентгеновской дифрактограммы. При этом описанное в литературе разделение про-

граммы прокаливания на две стадии не оказывает заметного влияния на фазовую чистоту продукта. В-третьих, было замечено, что приблизительное содержание примесной фазы в конечных образцах практически не зависит от взятого избытка цезия (5–50% от стехиометрического количества). Более того, во всех протестированных условиях конечный образец содержал только две фазы — CBN_3 и $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, какие-либо другие кристаллические фазы не наблюдались, что может указывать на повышенную термодинамическую устойчивость этих соединений по сравнению с другими возможными в данной системе.

В то же время целевой ниобат CBN_3 удалось успешно синтезировать в чистом виде с использованием “карбонатной” методики (реагенты Nb_2O_5 , BaCO_3 и Cs_2CO_3), которая широко применяется для получения родственных Ca -, Sr - и Pb -содержащих ниобатов [2–10], однако до настоящего момента не была описана в литературе для CBN_3 . Хорошо видно, что рентгеновская дифрактограмма образца $\text{CBN}_3(\text{к})$, полученного при 1000°C в течение 24 ч, не содержит рефлексов каких-либо примесных кристаллических фаз (рис. 1), однако повышение температуры синтеза до 1100°C приводит к образованию примесей в ходе частичного разложения CBN_3 .

Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{CBN}_3(\text{н})$ и $\text{CBN}_3(\text{к})$ были успешно проиндексированы (рис. 1). Рассчитанные параметры решетки в тетрагональной сингонии (табл. 1) хорошо согласуются с литературными значениями [29, 31, 32].

Таблица 1. Параметры решетки в тетрагональной сингонии и количественные составы образцов в виде $H_xCs_{1-x}Ba_2Nb_3O_{10} \cdot yH_2O$ (степень протонирования x , количество интеркалированной воды y , соотношение Cs : Ba : Nb)

Образец	a , Å	c , Å	ТГ-анализ		Энергодисперсионный анализ		
			x	y	Cs	Ba	Nb
CBN ₃ (н)	3.97	15.56	—	—	1.00	1.98	3.00
CBN ₃ (к)	3.97	15.56	—	—	0.99	2.01	3.00
CBN ₃ /HNO ₃	3.97	15.56	0	0.10	0.98	1.96	3.00
CBN ₃ /HCl	3.97	15.59	0	0.35	0.97	2.00	3.00
CBN ₃ /H ₂ O, 150°C	—	—	—	—	0.99	1.90	3.00
CBN ₃ /H ₂ O, 200°C	—	—	—	—	0.98	1.85	3.00

Количественные составы обоих образцов, определенные методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (табл. 1), полностью соответствуют ожидаемой теоретической формуле.

Установлено, что образцы CBN₃ претерпевают частичное разупорядочение структуры (аморфизацию) при хранении в эксикаторе в течение 3 мес., что видно по сильному уширению дифракционных максимумов (рис. 1). Для родственных фаз Диона—Якобсона о подобных трансформациях в литературе не сообщалось.

Реакции протонирования и гидратации

Ионообменные свойства CBN₃ практически не описаны в литературе по сравнению со свойствами Са-, Sr- и Pb-содержащих ниобатов [2–9]. Чтобы изучить замещение межслоевых катионов цезия на протоны, образцы CBN₃(н) и CBN₃(к) были обработаны избытком HNO₃ или HCl различной концентрации. В результате использование HCl привело к очищению CBN₃(н) от примесной фазы Ba₅Nb₄O₁₅ (рис. 1), в то время как обработка HNO₃ не позволила полностью растворить данную примесь. Таким образом, “нитратная” методика синтеза с последующей обработкой образца HCl позволила получить целевой ниобат в однофазном виде.

Однако на рентгеновских дифрактограммах образцов CBN₃ не обнаружено заметных изменений даже после 7 сут перемешивания в 12 М растворах кислот (рис. 1). Параметр решетки c , характеризующий межслоевое расстояние, остался неизменным и увеличился лишь на 0.03 Å после обработки HNO₃ и HCl соответственно (табл. 1). Такое поведение образцов CBN₃ оказалось неожиданным, поскольку родственные ниобаты Диона—Якобсона проявляют видимые признаки протонирования даже после кон-

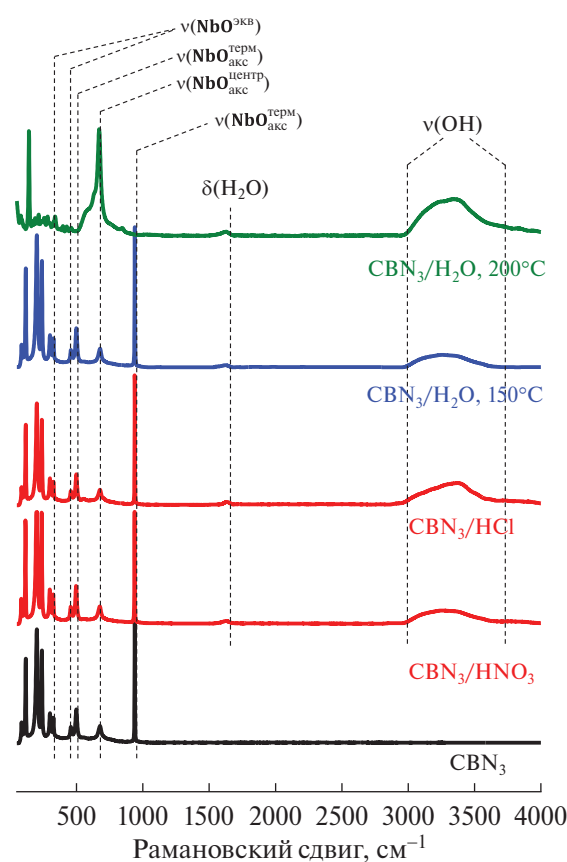


Рис. 2. Рамановские спектры CBN₃ до и после обработки 12 М HCl и водой. Диапазон 1500–4000 см^{−1} увеличен в 20 раз.

такта с разбавленными кислотами [40] и их протонированные формы обычно отличаются по структуре и параметрам решетки от щелочных прекурсоров [3, 5]. Несмотря на то, что протоны значительно меньше щелочных катионов, межслоевое расстояние протонированных образцов может быть как меньше, так и больше, чем у щелочного прекурсора, в зависимости от количества интеркалированных молекул воды [3, 39]. Для более глубокого понимания процессов, происходящих при кислотной обработке, полученные соединения были исследованы методом рамановской спектроскопии (рис. 2). В спектрах образцов CBN₃/HNO₃ и CBN₃/HCl наблюдается появление новых полос, соответствующих деформационным колебаниям молекул воды (~1625 см^{−1}) и валентным колебаниям гидроксильных групп (3000–3600 см^{−1}), которые отсутствуют в случае CBN₃ и могут относиться как к адсорбированной, так и к интеркалированной воде. В то же время кислотная обработка не сопровождается какими-либо сдвигами колебательных мод кристаллической решетки ниобата (50–1000 см^{−1}), отдельные из которых чувствительны к изменению состава межслоевого пространства. В частности, протонирование

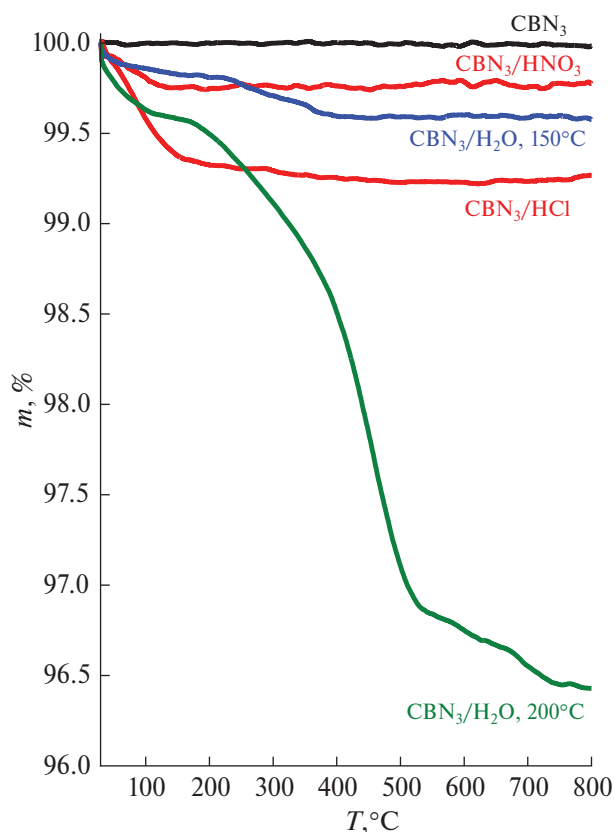


Рис. 3. ТГ-кривые CBN_3 до и после обработки 12 М HCl и водой.

обычно приводит к повышению частоты колебаний аксиальных связей $\text{Nb}-\text{O}$ в терминальных перовскитных октаэдрах на $25\text{--}30\text{ см}^{-1}$ [41] и в отдельных случаях к расщеплению спектральных полос [39]. Таким образом, данные рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии свидетельствуют о том, что образцы CBN_3 либо очень слабо подвергаются межслоевому протонированию, либо не претерпевают ионный обмен вообще. Для оценки степени протонирования x и количества воды y на формульную единицу полученные образцы были исследованы методом ТГ (рис. 3). ТГ-кривая исходного CBN_3 не демонстрирует какой-либо массопотери, поскольку данный образец устойчив во всем температурном диапазоне ТГ-анализа. Обработанные кислотами образцы, напротив, показывают некоторую массопотерю в области $30\text{--}150^\circ\text{C}$, которая, вероятно, может быть отнесена к улетучиванию адсорбированной и интеркалированной воды. Рассчитанные количества молекул воды (y) на формульную единицу указывают на то, что образец CBN_3/HCl является более гидратированным, чем $\text{CBN}_3/\text{HNO}_3$ (табл. 1), это согласуется с незначительно большим параметром решетки c и более высокой интенсивностью колебательных полос воды

(рис. 2) в случае первого образца. Однако обработанные кислотами ниобаты не претерпевают массопотери в области более высоких температур ($200\text{--}450^\circ\text{C}$), которая имеет место при термическом разложении протонированных Ca -, Sr - и Pb -содержащих соединений [39, 40, 42]. Соответственно, по данным ТГ, ниобаты CBN_3 не подвергаются протонированию под действием растворов кислот. Указанный результат полностью согласуется с данными энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, согласно которым содержание цезия в образцах действительно остается практически неизменным после процедуры протонирования (табл. 1). Соотношение катионов $\text{Ba} : \text{Nb}$ также не изменяется, указывая на устойчивость CBN_3 к кислотному разложению при комнатной температуре. Попытки протонирования были также предприняты при повышенных температурах (60 и 150°C) с использованием лабораторных гидротермальных реакторов. Тем не менее использование HNO_3 не привело к желаемому замещению цезия на протоны, а обработка HCl при 150°C вызвала частичное растворение образца.

Возможность межслоевой гидратации CBN_3 была изучена путем обработки ниобата избытком дистиллированной воды при различных температурах в течение 7 сут. В случае образцов, полученных без дополнительного нагрева, не обнаружено каких-либо изменений на рентгеновских дифрактограммах, рамановских спектрах и ТГ-кривых, которые могли бы свидетельствовать об интеркаляции молекул воды. В связи с этим были предприняты попытки гидратации образцов при 150 и 200°C . Обработка водой при 150°C привела к значительному уширению дифракционных максимумов и образованию слоистой примесной фазы с рефлексом (001), смещенным в область больших углов дифракции относительно соответствующего рефлекса исходного ниобата (рис. 1). Появление данного рефлекса может с некоторой вероятностью указывать на частичное протонирование межслоевого пространства, однако сделать точные выводы в данном случае не представляется возможным, поскольку новая фаза не была получена в индивидуальном виде. Обработка водой при 200°C привела не только к образованию значительного количества неидентифицированных фаз, но и к почти полному исчезновению рефлексов (001), (010), (020) ниобата CBN_3 (рис. 1), что указывает на возможное разложение слоистой перовскитной структуры в гидротермальных условиях. Данные результаты подтверждаются рамановским спектром конечного образца, низкочастотная область которого ($50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) принципиально отличается от

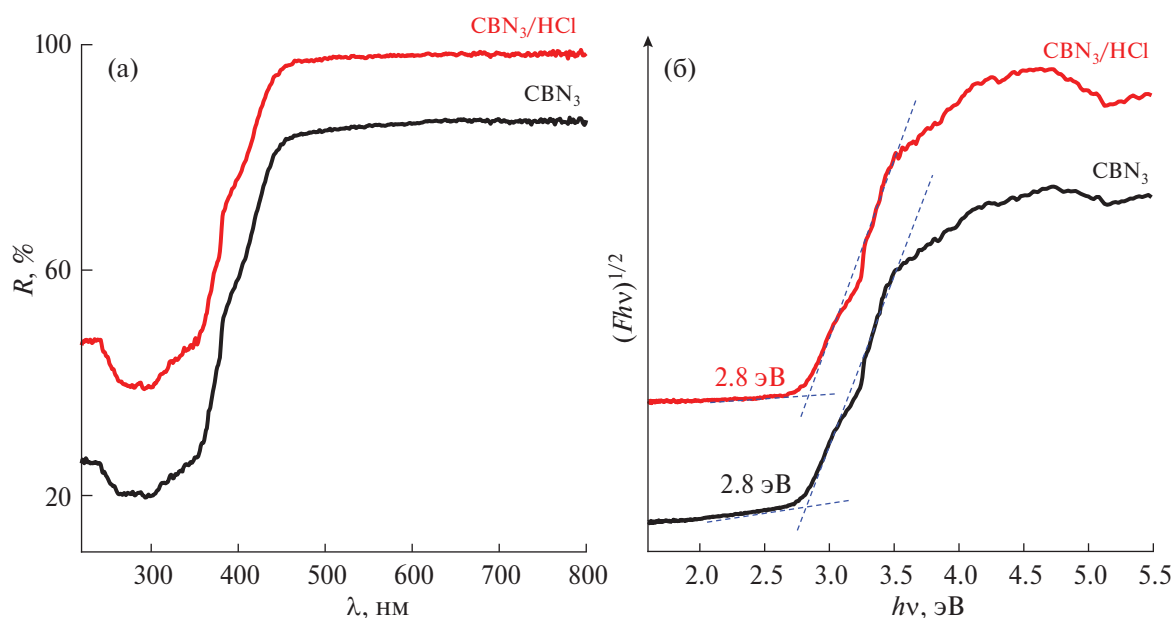


Рис. 4. Спектры диффузного отражения (а) и соответствующие графики Кубелки–Мунка (б) для CBN_3 до и после обработки 12 М HCl .

наблюдаемой в случае CBN_3 и не содержит некоторых колебательных мод $\text{Nb}=\text{O}$ вообще (рис. 2), указывая на вероятную деградацию перовскитных октаэдров. На ТГ-кривых обработанных водой образцов имеют место две основные стадии массопотери (рис. 3), похожие в некоторой степени на наблюдаемые при термоллизе протонированных Ca - и Sr -содержащих ниобатов [40, 42]. Первая из них (30–150°C), по всей видимости, соответствует улетучиванию слабосвязанных молекул воды, а вторая (250–500°C) может относиться к разложению смешанных оксо-гидроксоформ бария и ниобия. В то же время энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (табл. 1) показывает сохранение соотношения катионов $\text{Cs} : \text{Nb}$ после гидротермальной водной обработки, в то время как содержание бария в образцах понижается ввиду потенциального вымывания в раствор.

Таким образом, CBN_3 сильно отличается по своим химическим свойствам от родственных ниобатов Диона–Якобсона $\text{AA}_2'\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$), которые, как известно, подвергаются межслоевому ионному обмену при контакте с кислотами [2–9]. Возможная причина химической инертности CBN_3 заключается в частичном разупорядочении цезия и бария между межслоевым пространством и блоком перовскита. Такой тип разупорядочения характерен для слоистых перовскитоподобных оксидов, содержащих катионы, мало различающиеся по заряду и размеру и распределенные по неэквивалентным структурным позициям [43, 44]. Если подобное разупорядочение действительно имеет место,

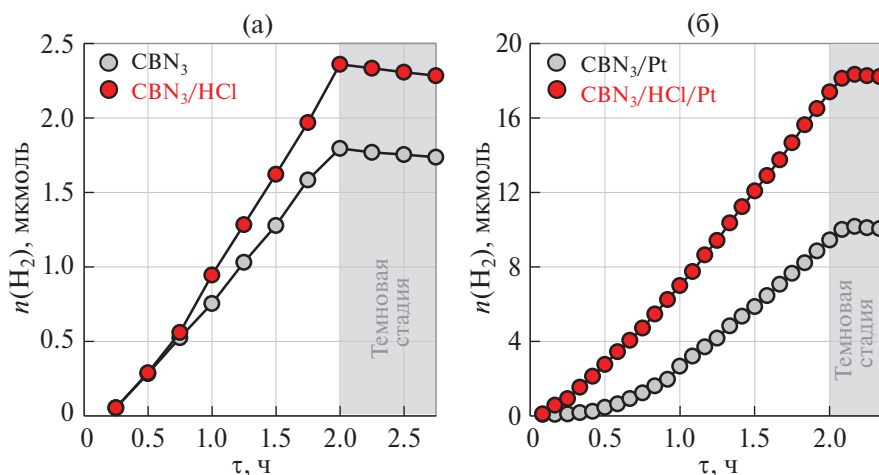
часть катионов бария заселяют межслоевое пространство CBN_3 вместо катионов цезия и, будучи более сильно связанными с перовскитными блоками, препятствуют межслоевому протонированию. Данное предположение косвенно подтверждается преимущественным вымыванием бария из образцов при гидротермальной обработке водой (табл. 1).

Фотокаталитическая активность

Область светопоглощения ниобатов CBN_3 и CBN_3/HCl , выбранных для дальнейших фотокаталитических измерений, была исследована методом спектроскопии диффузного отражения (рис. 4). Оптическая ширина запрещенной зоны E_g , определенная после преобразования спектров по методу Кубелки–Мунка, оказалась равной 2.8 эВ для обоих образцов, что соответствует длинноволновому краю поглощения 443 нм (табл. 1). Таким образом, ширина запрещенной зоны уменьшается в линейке Ca - (3.5 эВ) [17], Sr - (3.26 эВ) [37] и Ba -содержащих ниобатов (2.8 эВ). Подобное сужение запрещенной зоны ранее отмечалось и для других соединений при увеличении катионного радиуса [45]. Более широкий диапазон светопоглощения объясняет то, что CBN_3 имеет цвет слоновой кости, а Ca - и Sr -содержащие образцы белого цвета. Вследствие этого CBN_3 потенциально способен использовать видимый свет для осуществления фотокаталитических реакций наряду с Pb -содержащим аналогом (2.7 эВ) [8]. Потенциалы потолка валентной зоны и дна зоны проводимости CBN_3 , рассчитанные ранее [30], позволяют данному соединению обеспечивать фотоката-

Таблица 2. Область светопоглощения и фотокаталитическая активность образцов в реакции получения водорода

Образец	E_g , эВ	$\lambda_{\max}$, нм	ДРТ-125 ($\lambda > 220$ нм)			LED ($\lambda = 425$ нм)	
			$\omega(\text{H}_2)$, мкмоль/ч	$\omega(\text{H}_2)$, мкмоль/(ч г)	ϕ , %	$\omega(\text{H}_2)$, мкмоль/ч	$\omega(\text{H}_2)$, мкмоль/(ч г)
CBN_3	2.8	443	1.0	40	0.010	0	0
CBN_3/HCl	2.8	443	1.3	52	0.013	0	0
CBN_3/Pt	—	—	6.7	270	0.069	0.01	0.4
$\text{CBN}_3/\text{HCl}/\text{Pt}$	—	—	10	400	0.103	0.02	0.8

Рис. 5. Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода из 1 мол. % водного метанола под излучением лампы ДРТ-125 с использованием исходных и обработанных кислотой образцов CBN_3 без дополнительной модификации (а) и с 1% Pt в качестве сокатализатора (б).

литическое разложение чистой воды на простые вещества.

Фотокаталитическая активность CBN_3 и CBN_3/HCl была изучена в реакции генерации водорода из 1 мол. % водного метанола, применявшегося в наших предшествующих исследованиях [17, 18, 33–37]. Полученные кинетические кривые представлены на рис. 5, скорости реакций и кажущиеся квантовые эффективности приведены в табл. 2. CBN_3 демонстрирует приблизительно такую же активность в реакции выделения водорода ($\omega = 1.0$ мкмоль/ч, $\phi = 0.010\%$), как и $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ в тех же условиях ($\omega = 0.9$ мкмоль/ч, $\phi = 0.012\%$), хотя последний образец обладает на 0.7 эВ большей шириной запрещенной зоны [17]. Однако после кислотной обработки фотокаталитическая активность CBN_3/HCl возрастает лишь в 1.3 раза ($\omega = 1.3$ мкмоль/ч, $\phi = 0.013\%$), тогда как в случае $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ она увеличивается в 13 раз ($\omega = 12$ мкмоль/ч, $\phi = 0.16\%$) [17]. Предполагается, что значительное возрастание активности после протонирования связано с высокой гидратируемостью протонированных ниобатов Диона–Якобсона: межслоевые молекулы воды могут служить источником высокоактивных гидроксильных радикалов, участвующих в окислении

метанола наряду с фотогенерированными дырками и тем самым повышающих скорость выделения водорода [46, 47]. Более того, протонированное межслоевое пространство может функционировать как дополнительная реакционная зона в фотокатализе, в которую потенциально способны проникать молекулы реагентов (метанола и воды) [48]. В отличие от Ca-, Sr- и Pb-содержащих аналогов, CBN_3 не подвергается протонированию, что ограничивает его фотокаталитический потенциал.

После платинирования поверхности активность CBN_3 и CBN_3/HCl возрастает в ~7 раз, достигая значений $\omega = 6.7$ мкмоль/ч, $\phi = 0.069\%$ и $\omega = 10$ мкмоль/ч, $\phi = 0.103\%$ соответственно. Наночастицы Pt, нанесенные на поверхность фотокатализатора, служат для улучшения поверхностного разделения заряда и являются активными центрами выделения водорода, что объясняет повышенную эффективность платинированных образцов [49]. Так, платинирование протонированного ниобата $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ позволяет увеличить активность до 60 раз ($\omega = 620$ мкмоль/ч, $\phi = 8.3\%$) [17] по причинам, описанным выше.

Несмотря на длинноволновый край поглощения 443 нм, образцы CBN_3 и CBN_3/HCl практически

Таблица 3. Сравнительный анализ CBN_3 с родственными ниобатами Диона–Якобсона $\text{AA}'_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$)

Критерий	CBN_3	$\text{APb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$)	$\text{AA}'_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}$)
Свойства щелочной формы			
Термическая устойчивость	Устойчива до 1050°C , при $\sim 1100^\circ\text{C}$ плавится с частичным разложением	Устойчива до $\sim 1050^\circ\text{C}$	Устойчива как минимум до 1300°C ($\text{A} = \text{K}$)
Долговременная устойчивость	Претерпевает частичное разупорядочение (аморфизацию) через ~ 3 мес. хранения в эксикаторе	Разупорядочение (аморфизация) при хранении не описано	
Протонируемость	Химически неактивное межслоевое пространство, ионный обмен не протекает	Химически активное (ионообменное) межслоевое пространство, подвергающееся протонированию ($0.1\text{--}12\text{ M HNO}_3$ или HCl), степень протонирования может достигать $95\text{--}100\%$	
Гидратируемость	Низкая гидратируемость межслоевого пространства в мягких условиях, разложение образца при длительной гидротермальной обработке водой при $150\text{--}200^\circ\text{C}$	Низкая гидратируемость межслоевого пространства в мягких условиях, разложение образцов при гидротермальной обработке водой не описано	
Оптический диапазон работы в фотокатализе	$E_g = 2.8\text{ эВ}$, цвет слоновой кости, поглощает видимый свет до 443 нм	$E_g \sim 2.7\text{ эВ}$, рыжий цвет, поглощают видимый свет до $\sim 459\text{ нм}$	$E_g = 3.2\text{--}3.5\text{ эВ}$, белые (неокрашенные), поглощают только ультрафиолет
Фотокаталитическая активность в реакциях получения водорода	Относительно низкая и близкая к активности $\text{AA}'_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}$) под ультрафиолетовым излучением, практически отсутствует под видимым излучением		Относительно низкая по сравнению с активностью протонированных форм ($\text{A} = \text{H}$), только под ультрафиолетовым излучением
Изменения при кислотной обработке			
Рентгеновская дифрактограмма и параметры решетки	Остаются практически неизменными (нет сужения или расширения межслоевого пространства)	Сдвиг рефлексов ($00x$) и соответствующее изменение параметра решетки c (сужение или расширение межслоевого пространства)	
Частоты колебаний в рамановском спектре	Колебательные моды NbO без изменений	$\nu(\text{NbO}_{\text{акс}}^{\text{терм}})$ расщепляется на несколько полос и смещается на $\sim 30\text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область	$\nu(\text{NbO}_{\text{акс}}^{\text{терм}})$ смещается на $25\text{--}30\text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область
ТГ-кривые	Одна стадия массопотери при $<150^\circ\text{C}$ (улетучивание адсорбированной и интеркалированной воды)	Две перекрывающиеся стадии массопотери при $<150^\circ\text{C}$ (улетучивание адсорбированной и интеркалированной воды) и $150\text{--}400^\circ\text{C}$ (разложение протонированного ниобата)	Две хорошо разделяемые стадии массопотери при $<250^\circ\text{C}$ (улетучивание адсорбированной и интеркалированной воды) и $250\text{--}450^\circ\text{C}$ (разложение протонированного ниобата)
pH водных суспензий	6–7	5–6	4–5
Ширина запрещенной зоны	Остается практически без изменений	Изменяется $\leq 0.1\text{ эВ}$	Остается практически без изменений
Фотокаталитическая активность в реакциях получения водорода	Возрастает в $1.3\text{--}1.5$ раза	Возрастает в $1.5\text{--}2$ раза	Возрастает в несколько десятков раз

Критерий	CBN_3	$\text{APb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (A = Rb, Cs)	$\text{AA}'_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (A = K, Rb, Cs; A' = Ca, Sr)
Подходы к дальнейшему увеличению фотокаталитической активности			
Допирование в перовскитной подрешетке	Применимо		
Создание композитов	Применимо		
Межслоевая модификация	Неприменимо	Применимо	
Жидкофазное расщепление на нанослои	Неприменимо	Применимо	

не проявляют фотокаталитической активности под чисто видимым светом с $\lambda = 425$ нм: даже после платинирования водород выделяется лишь в следовых количествах $\sim 0.01\text{--}0.02$ мкмоль/ч (табл. 2). Данный результат согласуется с низкими коэффициентами поглощения CBN_3 в видимом диапазоне, предсказанными теоретически в работе [30].

Таким образом, ниобат CBN_3 представляет собой менее перспективный фотокаталитический материал для получения водорода, чем его Ca-, Sr- и Pb-содержащие аналоги, несмотря на свою способность поглощать видимый свет. Фотокаталитический потенциал CBN_3 остается нераскрытым ввиду невозможности его межслоевого протонирования. Последнее благотворно сказывается на фотокаталитической активности фаз Диона–Якобсона в реакциях выделения водорода и является важным промежуточным шагом для применения дальнейших подходов к получению высокоэффективных фотокатализаторов, таких как расщепление на нанослои [19–28] и модификация межслоевого пространства органическими компонентами [17, 18]. В то же время фотокаталитическая активность CBN_3 может быть улучшена с применением других подходов, таких как ионное замещение в перовскитной подрешетке, в частности азотирование [31], и нанесение на поверхность сокатализаторов и других функциональных частиц.

Ключевые аспекты сравнения CBN_3 с родственными ниобатами Диона–Якобсона кратко представлены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые ниобат Диона–Якобсона $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ синтезирован в однофазном виде. Возможность его высокотемпературного синтеза была продемонстрирована с использованием цезия и бария как в форме нитратов, так и карбонатов. Установлено, что $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ не подвергается межслоевому протонированию в широком диапазоне протестированных

условий, что отличает данный ниобат от родственных ионообменных соединений $\text{AA}'_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (A = K, Rb, Cs; A' = Ca, Sr, Pb). Полученный ниобат также практически не претерпевает межслоевую гидратацию при выдерживании в воде при комнатной температуре и разлагается в ходе продолжительной гидротермальной обработки водой при 150–200°C. Химическая инертность $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ может быть вызвана частичным разупорядочением катионов цезия и бария между межслоевым пространством и блоком перовскита, что, в свою очередь, может препятствовать межслоевому протонированию. В то же время ширина запрещенной зоны CBN_3 (2.8 эВ) потенциально позволяет ниобату $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ задействовать видимый свет в фотокаталитических превращениях, в отличие от Ca- и Sr-содержащих аналогов. Тем не менее невозможность протонирования сильно лимитирует фотокаталитический потенциал $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, препятствуя улучшению его активности путем модификации межслоевого пространства и жидкофазного расщепления на нанослои.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проведено с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: Рентгенодифракционные методы исследования, Нанотехнологии, Оптические и лазерные методы исследования вещества, Методы анализа состава вещества, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00184).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dion M., Ganne M., Tournoux M.* // *Mater. Res. Bull.* 1981. V. 16. № 11. P. 1429.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(81\)90063-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90063-5)
2. *Domen K., Ebina Y., Sekine T. et al.* // *Catal. Today.* 1993. V. 16. № 3–4. P. 479.
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80088-I](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80088-I)
3. *Jacobson A.J., Lewandowski J.T., Johnson J.W.* // *J. Less Common Met.* 1986. V. 116. № 1. P. 137.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90224-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90224-9)
4. *Kawaguchi T., Horigane K., Itoh Y. et al.* // *Phys. B: Condens. Matter.* 2018. V. 536. P. 830.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.060>
5. *Fang L., Zhang H., Yuan R.* // *J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2002. V. 17. № 2. P. 3.
<https://doi.org/10.1007/BF02832614>
6. *Mahler C.H., Cushing B.L., Lalena J.N. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 1998. V. 33. P. 1581.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00166-4)
7. *Fang M., Kim C.H., Mallouk T.E.* // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 1519.
<https://doi.org/10.1021/cm981065s>
8. *Yoshimura J., Ebina Y., Kondo J. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 9. P. 1970.
<https://doi.org/10.1021/j100111a039>
9. *Liou Y., Wang C.M.* // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. № 5. P. 1492.
<https://doi.org/10.1149/1.1836668>
10. *Ziegler C., Dennenwaldt T., Weber D. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017. V. 643. № 21. P. 1668.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700269>
11. *Fukuoka H., Isami T., Yamanaka S.* // *J. Solid State Chem.* 2000. V. 151. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8619>
12. *Schaak R.E., Mallouk T.E.* // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. № 4. P. 1455.
<https://doi.org/10.1021/cm010689m>
13. *Tahara S., Sugahara Y.* // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 22. P. 9473.
<https://doi.org/10.1021/la0343876>
14. *Tahara S., Takeda Y., Sugahara Y.* // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 16. P. 6198.
<https://doi.org/10.1021/cm0514793>
15. *Shimada A., Yoneyama Y., Tahara S. et al.* // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 18. P. 4155.
<https://doi.org/10.1021/cm900228c>
16. *Khramova A.D., Silyukov O.I., Kurnosenko S.A. et al.* // *Molecules.* 2023. V. 28. № 12. P. 4807.
<https://doi.org/10.3390/molecules28124807>
17. *Voytovich V.V., Kurnosenko S.A., Silyukov O.I. et al.* // *Front. Chem.* 2020. V. 8.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00300>
18. *Voytovich V.V., Kurnosenko S.A., Silyukov O.I. et al.* // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 8. P. 897.
<https://doi.org/10.3390/catal11080897>
19. *Ebina Y., Sasaki T., Watanabe M.* // *Solid State Ionics.* 2002. V. 151. P. 177.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00707-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00707-5)
20. *Sasaki T.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2007. V. 115. № 1337. P. 9.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.115.9>
21. *Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G. et al.* // *Science.* 2013. V. 340. № 6139. P. 1226419.
<https://doi.org/10.1126/science.1226419>
22. *Wang T.H., Henderson C.N., Draskovic T.I. et al.* // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. № 2. P. 898.
<https://doi.org/10.1021/cm401803d>
23. *Gao H., Shori S., Chen X. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 392. P. 226.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.079>
24. *Sakaki M., Feng Y.Q., Kajiyoshi K.* // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 277. № June. P. 253.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.018>
25. *Han Y.-S., Park I., Choy J.-H.* // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 4. P. 1277.
<https://doi.org/10.1039/b006045n>
26. *Lee W.-J., Yeo H.J., Kim D.-Y. et al.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2013. V. 34. № 7. P. 2041.
<https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.7.2041>
27. *Hashemzadeh F.* // *Water Sci. Technol.* 2016. V. 73. № 6. P. 1378.
<https://doi.org/10.2166/wst.2015.610>
28. *Kweon S.-H., Im M., Lee W.-H. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2016. V. 4. № 1. P. 178.
<https://doi.org/10.1039/C5TC03815D>
29. *Thangadurai V., Schmid-Beurmann P., Weppner W.* // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 158. № 2. P. 279.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9108>
30. *Zahedi E., Hojamberdiev M., Bekheet M.F.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 108. P. 88725.
<https://doi.org/10.1039/c5ra13763b>
31. *Reddy J.R., Kurra S., Guje R. et al.* // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 2. P. 2869.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.109>
32. *Henderson C.N.* // *Studies on the exfoliation, reassembly and applications of layered materials, The Pennsylvania State University,* 2013.
33. *Rodionov I.A., Maksimova E.A., Pozhidaev A.Y. et al.* // *Front. Chem.* 2019. V. 7. № December. P. 1.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00863>
34. *Rodionov I.A., Gruzdeva E.O., Mazur A.S. et al.* // *Catalysts.* 2022. V. 12. № 12. P. 1556.
<https://doi.org/10.3390/catal12121556>
35. *Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov O.I. et al.* // *Catalysts.* 2023. V. 13. № 4. P. 749.
<https://doi.org/10.3390/catal13040749>
36. *Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov O.I. et al.* // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 11. P. 1279.
<https://doi.org/10.3390/catal11111279>
37. *Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov O.I. et al.* // *Catalysts.* 2023. V. 13. № 3. P. 614.
<https://doi.org/10.3390/catal13030614>

38. Zvereva I.A., Silyukov O.I., Chislov M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. № 7. P. 1434.
<https://doi.org/10.1134/S1070363211070061>
39. Kurnosenko S.A., Burov A.A., Silyukov O.I. et al. // Glass. Phys. Chem. 2023. V. 49. № 2. P. 160.
<https://doi.org/10.1134/S1087659622600971>
40. Yafarova L.V., Silyukov O.I., Myshkovskaya T.D. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2021. V. 143. № 1. P. 87.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09276-9>
41. Jehng J.-M., Wachs I.E. // Chem. Mater. 1991. V. 3. № 7. P. 100.
<https://doi.org/10.1021/cm00013a025>
42. Hong Y., Kim S.-J. // Bull. Korean Chem. Soc. 1996. V. 17. № 8. P. 730.
43. Zvereva I., Smimov Y., Gusarov V. et al. // Solid State Sci. 2003. V. 5. № 2. P. 343.
[https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)00021-3)
44. Tugova E.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 874.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060237>
45. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Petrova A.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 9. P. 1368.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622090145>
46. Shibata H., Ogura Y., Sawa Y. et al. // Biosci. Biotechnol. Biochem. 1998. V. 62. № 12. P. 2306.
<https://doi.org/10.1271/bbb.62.2306>
47. Nosaka Y., Nosaka A. // ACS Energy Lett. 2016. V. 1. № 2. P. 356.
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.6b00174>
48. Cui W., Liu L., Ma S. et al. // Catal. Today. 2013. V. 207. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.009>
49. Xiao N., Li S., Li X. et al. // Chinese J. Catal. 2020. V. 41. № 4. P. 642.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63469-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63469-8)

SYNTHESIS, ION-EXCHANGE AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF LAYERED PEROVSKITE-LIKE NIOBATE $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$: COMPARATIVE ANALYSIS WITH RELATED DION-JACOBSON PHASES $\text{AA}'_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (A = K, Rb, Cs; A' = Ca, Sr, Pb)

S. A. Kurnosenko^a, O. I. Silyukov^a, I. A. Rodionov^a,
Y. P. Biryukov^b, A. A. Burov^a, and I. A. Zvereva^{a,*}

^aInstitute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia

^bInstitute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

Layered perovskite-like niobate $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ has been synthesized in a pure single-phase state for the first time using both nitrates and carbonates of cesium and barium. Unlike its Ca-, Sr- and Pb-containing analogues, the niobate obtained was shown not to undergo substitution of interlayer alkali cations with protons (protonation) upon acid treatments under various conditions. A potential reason for its chemical inactivity may consist in partial disordering of cesium and barium cations between the interlayer space and perovskite slab, hindering the interlayer ion exchange. Optical bandgap energy of $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, being equal to 2.8 eV, potentially allows using visible light ($\lambda < 443$ nm) for driving photocatalytic reactions. However, the photocatalytic potential of this niobate towards hydrogen production remains untapped since the activity of the interlayer space in protonation and hydration reactions, as shown earlier, is a fundamentally important factor determining the photocatalytic performance of ion-exchangeable layered perovskite-like oxides.

Keywords: disordering, protonation, hydration, photocatalysis, hydrogen

УДК 618.7.03;628.58;57.083

СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ НАНОПОРОШКОВ ZnO, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МАРГАНЦА

© 2024 г. М. А. Гаврилова^{a, *}, Д. А. Гаврилова^a, С. К. Евстропьев^{a, b, c}, Н. В. Никоноров^b

^aСанкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр-т, 24–26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^bУниверситет ИТМО, Кронверкский пр-т, 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

^cГосударственный оптический институт им. С.И. Вавилова, ул. Бабушкина, 36,
Санкт-Петербург, 192171 Россия

* e-mail: amonrud@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Синтезированы пористые наноконпозиты на основе оксидных соединений цинка и марганца и исследованы их структура, морфология, спектральные и фотокаталитические свойства. Показано, что полученные пористые оксидные композиты обладают фотокаталитическими свойствами и состоят из нанокристаллов ZnO, Mn₃O₄ и ZnMn₂O₄ размером 20–40 нм. Внедрение ионов Mn²⁺ в кристаллическую решетку ZnO обуславливает увеличение объема элементарной ячейки кристаллов на 0.9%. Ширина запрещенной зоны композитов составляет 3.26 эВ. Кинетика фотокаталитического разложения в растворе красителя Chicago Blue Sky описывается уравнением псевдопервого порядка. В присутствии пористых наноконпозитов процессы окисления органических соединений протекают как на поверхности фотокатализаторов, так и в растворе. Синтезированные наноконпозиты могут быть перспективны для использования в фотокаталитических системах очистки воды и воздуха от органических загрязнений, а также для разложения воды на кислород и водород для водородной энергетики.

Ключевые слова: наноконпозиты, фотокатализ, нанокристаллы, оксиды

DOI: 10.31857/S0044457X24030128 EDN: YDSZAY

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия во всем мире проводятся интенсивные исследования по разработке и изучению свойств оксидных фотокаталитических материалов. Эти материалы используются для очистки и обеззараживания воды, воздуха, в водородной энергетике при разложении воды на кислород и водород, в качестве антибактериальных покрытий, а также в других практических приложениях.

Механизм фотокаталитического эффекта и антибактериальной активности, которые проявляются в оксидных полупроводниках (TiO₂, ZnO, SnO₂ и др.), состоит из нескольких стадий [1–3]:

- под действием света в материале происходит генерация электронно-дырочных пар;
- электронно-дырочные пары взаимодействуют на поверхности полупроводника с адсорбированными молекулами воды и кислорода, что приводит к формированию химически активных форм кислорода (Reactive Oxygen Species, ROS) [4–9];

гидроксил- и пероксид-радикалов, синглетного кислорода;

- являясь сильными окислителями, ROS быстро разлагают органические соединения и разрушают болезнетворные микроорганизмы.

Адсорбция красителя на поверхности фотокатализатора является одной из важнейших стадий фотокаталитического процесса, в значительной мере определяющей его кинетику. Также по разложению красителя можно судить об эффективности фотокатализатора. Поэтому изучение кинетики адсорбции органических веществ на поверхности материалов являлось предметом многих исследований, посвященных фотокаталитическим процессам [3, 8–12].

Сильное влияние на фотокаталитическую активность оксидных материалов оказывает их морфология [3, 12–14]. Процессы формирования химически активных форм кислорода и их взаимодействие с адсорбированными органическими соединениями протекают на поверхности фотокатализаторов, и

увеличение их удельной поверхности существенно усиливает фотокаталитические свойства материалов. Поэтому перспективным является использование наноразмерных оксидных фотокатализаторов, обладающих высокой удельной поверхностью. Пористые наноразмерные оксидные полупроводники обладают высокой адсорбционной емкостью, хорошими фотокаталитическими и бактерицидными свойствами и очень эффективны для очистки водных сред от различных органических загрязнений [3, 9, 10, 14–17].

Известно, что оксид цинка и неорганические композиты на его основе являются одними из наиболее эффективных фотокатализаторов и обладают бактерицидными свойствами [8, 9, 14, 15, 18–24]. Однако ZnO является широкозонным полупроводником (ширина запрещенной зоны $\sim 3.36\text{--}3.37$ эВ [25]), что ограничивает его фотокаталитическую активность при облучении видимым светом. Кроме того, в однокомпонентных оксидных фотокатализаторах довольно интенсивно протекают процессы рекомбинации электронно-дырочных пар, что существенно снижает эффективность фотокатализа [26].

Использование фотокаталитических гетероструктур, состоящих из наночастиц различных полупроводниковых оксидов (ZnO–SnO₂ [22, 26], ZnO–SnO₂–Fe₂O₃ [8], ZnO–ZnMn₂O₄ [19]), позволяет уменьшить негативное влияние рекомбинационных процессов.

Оксидные соединения марганца также обладают фотокаталитическими свойствами [7, 19, 27, 28]. Модификация частиц ZnO ионами Mn²⁺ при золь-гель синтезе позволила авторам [23] существенно повысить их фотокаталитическую активность. Магнитные фотокатализаторы на основе легированного марганцем диоксида титана были описаны в [28].

Для формирования наноразмерных оксидных фотокатализаторов часто используют жидкостные методы синтеза: осаждение из растворов [27], золь-гель синтез [2, 15, 23], полимерно-солевой метод [8, 9, 14, 22] и др. [2, 16, 26].

Полимерно-солевой метод, основанный на использовании растворов солей металлов и растворимого органического полимера, является простым, экономичным и обеспечивает получение однородных дисперсных наноматериалов, обладающих высокими фотокаталитическими свойствами. Исследование возможности применения этого метода для формирования пористых фотокаталитических наноматериалов на основе оксида цинка, модифицированного оксидными соединениями марганца, и

изучение особенностей их структуры и свойств являются актуальной задачей.

Цель настоящей работы – полимерно-солевой синтез пористых нанокомпозитов на основе оксидных соединений цинка и марганца и исследование их структуры, морфологии, спектральных и фотокаталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для полимерно-солевого синтеза материалов использовали водные растворы Zn(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂ и растворимого органического полимера поливинилпирролидона (ПВП, $M_w = 25000\text{--}35000$). Этот полимер образует в растворах металлополимерные комплексы с ионами металлов [29, 30], что способствует последующему получению однородных материалов [31]. Кроме того, в процессе термообработки ПВП вступает в окислительно-восстановительную реакцию с нитратами металлов, которая сопровождается образованием газообразных продуктов, что способствует формированию пористых оксидных материалов [9, 14].

Растворы смешивали при комнатной температуре в определенных объемах с учетом заданного мольного соотношения Zn : Mn (табл. 1) и затем подвергали сушке при 70°C. Полученные полимерно-солевые композиты термообработывали при 550°C в течение 2 ч. Такой температурно-временной режим термообработки обеспечивает полное разложение солей металлов и поливинилпирролидона [32].

Кристаллическая структура полученных порошков была изучена методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLAB 3 (CuK α , 40 кВ, 44 мА, Япония). На основании данных рентгенофазового анализа проводили идентификацию фаз с использованием кристаллографической базы данных COD и расчет среднего размера частиц и величин деформаций кристаллических решеток методами Вильямсона–Холла и Халдер–Вагнера с применением программного обеспечения Rigaku SmartLAB Studio II.

Морфологию и элементный состав полученных композитов исследовали методами сканирующей

Таблица 1. Соотношение Zn : Mn в синтезированных образцах

Образец	Zn : Mn, мол. %
ZnMn9	91 : 9
ZnMn17	83 : 17
ZnMn50	50 : 50

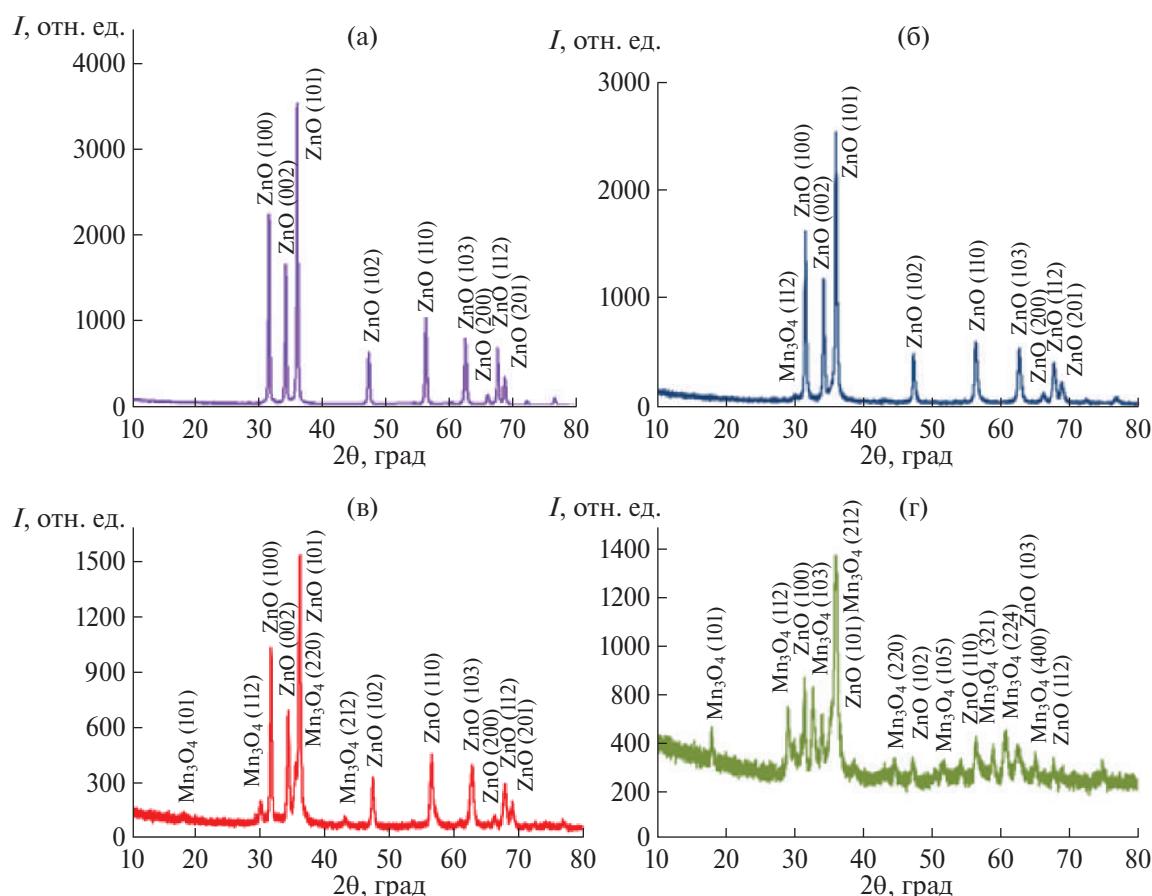


Рис. 1. Рентгенограммы порошков Zn (а) [9], ZnMn9 (б), ZnMn17 (в) и ZnMn50 (г).

электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH (Чехия), оснащенного приставкой рентгеноспектрального микроанализа Oxford INCA x-act (Великобритания).

Спектры диффузного отражения материалов были измерены с помощью спектрофотометра Perkin Elmer 900 UV/VIS/NIR (США).

Адсорбционные свойства полученных образцов исследовали в их суспензиях, полученных добавлением 0.0064 г порошка к 3 мл раствора красителя Chicago Sky Blue (Sigma Aldrich) с концентрацией 0.01 г/л и помещенных в кварцевую кювету. Эксперимент проводили без доступа света. Краситель Chicago Sky Blue (CSB) использовали ранее для оценки фотокаталитических свойств различных материалов [9, 11, 32]. В водных растворах красителя наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 612$ нм. В работе [11] была приведена экспериментально определенная зависимость оптической плотности водных растворов CSB на этой длине волны от концентрации красителя. В настоящей работе эта зависимость была использована

для определения концентрации красителя в исследуемых растворах. Изменение концентрации красителя в ходе адсорбции на синтезированных порошках фиксировали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer 900 UV/VIS/NIR.

Для оценки фотокаталитической активности полученных композитов аналогичные суспензии порошков подвергали воздействию света. В качестве источника излучения использовали узкополосный светодиод HPR40E (Тайвань) с максимумом длины волны при 405 нм. Расстояние между источником света и облучаемой кюветой составляло 7 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Данные рентгенофазового анализа показали существенное влияние добавок оксидных соединений марганца на кристаллическую структуру полученных порошков. На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов композитов с различным содержанием марганца. На всех дифрактограммах хорошо видны пики гексагональных кристаллов оксида цинка (COD #9004181).

Таблица 2. Расчетные значения среднего размера частиц и величин деформаций кристаллических решеток методами Вильямсона–Холла и Халдер–Вагнера в полученных порошках

Образец	Кристаллические фазы	Методы расчета			
		Метод Вильямсона–Холла		Метод Халдер–Вагнера	
		размер кристаллов, нм	деформация решетки, %	размер кристаллов, нм	деформация решетки, %
Zn [9]	ZnO	35.5	0.066	—	—
ZnMn9	ZnO	36.0	0.147	37.4	0.230
	Mn ₃ O ₄	20.0	0.025	13.1	0
ZnMn17	ZnO	36.9	0.168	29.3	0.191
	Mn ₃ O ₄	27.7	0.078	24.1	0.100
	ZnMn ₂ O ₄	18.5	0.069	15.2	0
ZnMn50	ZnO	36.3	0.189	33.9	0.184
	Mn ₃ O ₄	23.5	0.025	22.8	0
	ZnMn ₂ O ₄	28.9	0.143	21.8	0

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек кристаллов ZnO в синтезированных оксидных композитах

Образец	Параметры элементарной ячейки кристаллов ZnO			
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>V</i> , Å ³
ZnO (COD #9004181)	3.2533	5.2073	1.6006	47.730
Zn [9]	3.2504	5.2066	1.6018	47.639
ZnMn9	3.2572	5.2148	1.6010	47.912
ZnMn17	3.2542	5.2143	1.6023	47.821
ZnMn50	3.2569	5.2335	1.6069	48.077

В Mn-содержащих образцах наблюдаются пики тетрагональных кристаллов Mn₃O₄ (COD #1514121). Интенсивность пиков этих кристаллов возрастает с увеличением содержания марганца в материалах. Присутствие Mn₃O₄ в материалах указывает на частичное окисление ионов Mn²⁺ в процессе синтеза порошков. Аналогичное явление наблюдалось ранее в [33] при золь-гель синтезе Mn-содержащих композитов на основе оксида цинка.

Присутствие тетрагональных кристаллов ZnMn₂O₄ (COD #9012842) [34] в образцах ZnMn17 и ZnMn50 подтверждается наличием небольших пиков при 18.3°, 29.5°, 33.2° и 36.4°, соответствующих плоскостям (101), (112), (103) и (211). В образце ZnMn50 наблюдаются также слабые пики при 30.2° и 43.5°, соответствующие плоскостям (220) и (400) в кристаллах ZnMn₂O₄ [34].

В табл. 2 приведены результаты расчетов среднего размера частиц и величин деформаций кристаллических решеток методами Вильямсона–Холла и Халдер–Вагнера. Из этих данных видно, что увеличение содержания марганца в материалах слабо влияет на размер и величину деформаций кристаллов ZnO и Mn₃O₄ и приводит к росту формирующихся кристаллов ZnMn₂O₄.

В табл. 3 приведены данные о параметрах элементарных ячеек кристаллов ZnO в синтезированных оксидных композитах.

При вхождении ионов Mn²⁺ в структуру ZnO в [35] на рентгенограммах наблюдался сдвиг пиков этих кристаллов в сторону меньших значений 2θ. Это связано с расширением элементарной ячейки ZnO при замещении ионов Zn²⁺ (ионный радиус 0.74 Å) на большие по размеру ионы Mn²⁺ (ионный радиус 0.83 Å). При внедрении в ZnO меньших по размеру ионов Mn³⁺ (ионный радиус 0.65 Å) в [35] наблюдался сдвиг пиков ZnO в область больших значений 2θ, что отражает уменьшение размеров элементарной ячейки кристаллов.

Результаты, приведенные в [35], и полученные нами данные о параметрах элементарной ячейки кристаллов ZnO (табл. 3) позволяют предположить внедрение ионов Mn²⁺ в кристаллическую решетку этих кристаллов.

Электронно-микроскопический анализ и химический состав полученных композитов

По данным рентгеноспектрального микроанализа, химический состав всех синтезированных композитов близок к стехиометрическому (табл. 4).

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки синтезированных порошков ZnMn9, ZnMn17 и ZnMn50. Видно, что полученные материалы являются пористыми, при этом размер пор во всех образцах варьируется от 0.2 до 5 мкм. Такая структура нанокомпозитов обеспечивает

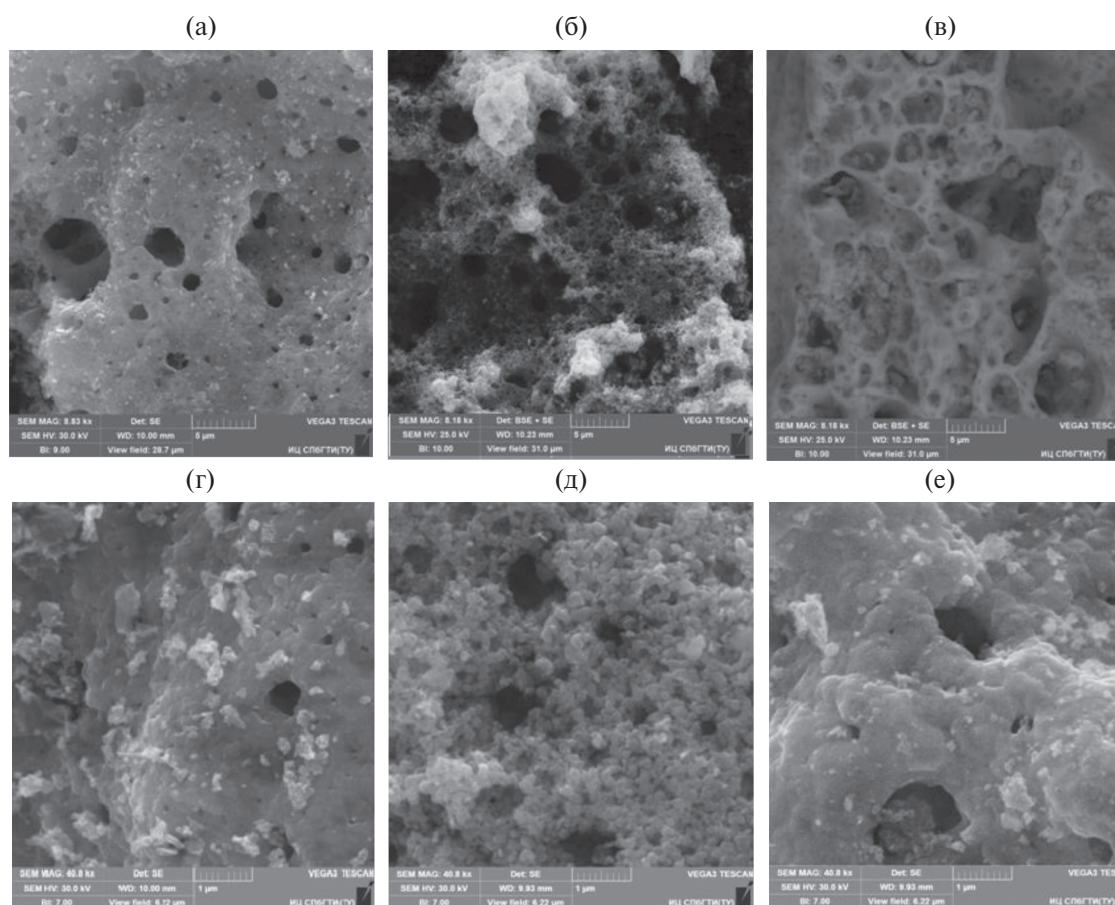


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки синтезированных порошков ZnMn9 (а, г), ZnMn17 (б, д) и ZnMn50 (в, е).

Таблица 4. Химический состав полученных образцов ZnMn9, ZnMn17 и ZnMn50

Образец	Элементный состав, ат. %	
	Zn	Mn
ZnMn9	91.6 ± 0.1	8.4 ± 0.1
ZnMn17	84.3 ± 0.1	15.7 ± 0.1
ZnMn50	50.3 ± 0.1	49.7 ± 0.1

эффективное взаимодействие внешней среды (воздуха или водных сред) с поверхностью полупроводникового материала, что является важным для фотокаталитических процессов.

Оптические спектры диффузного отражения и ширина запрещенной зоны

На рис. 3а–3в приведены спектры диффузного отражения от поверхности порошков Zn [9], ZnMn9 и ZnMn17. Видно, что для всех порошков резкое уменьшение отражения наблюдается при $\lambda < 380$ нм, что обусловлено поглощением света кристаллами оксида цинка в УФ-области спектра. Сравнение спектров отражения материалов в области 400–440 нм показывает, что композиты ZnMn9 и ZnMn17

характеризуются значительно меньшим отражением, чем порошок Zn. Это объясняется увеличением поглощения света в композитах, содержащих оксидные соединения цинка и марганца, по сравнению с чистым оксидом цинка, что наблюдалось ранее в работе [34].

Для анализа спектров была использована функция Кубелки–Мунка, F_{KM} :

$$F_{KM} = \frac{1 - R^2}{2R}, \quad (1)$$

где R – величина диффузного отражения материала, измеренная относительно абсолютно белого тела.

Значения ширины запрещенной зоны в синтезированных материалах были рассчитаны на основании полученных значений F_{KM} с использованием уравнения Таука [36]:

$$(F_{KM} \cdot hv)^2 = A \cdot (hv - E_g), \quad (2)$$

где hv – энергия фотонов, E_g – величина ширины запрещенной зоны, A – постоянная. Построение графиков $(F_{KM} \cdot hv)^2 = f(hv)$ использовалось для определения значений E_g .

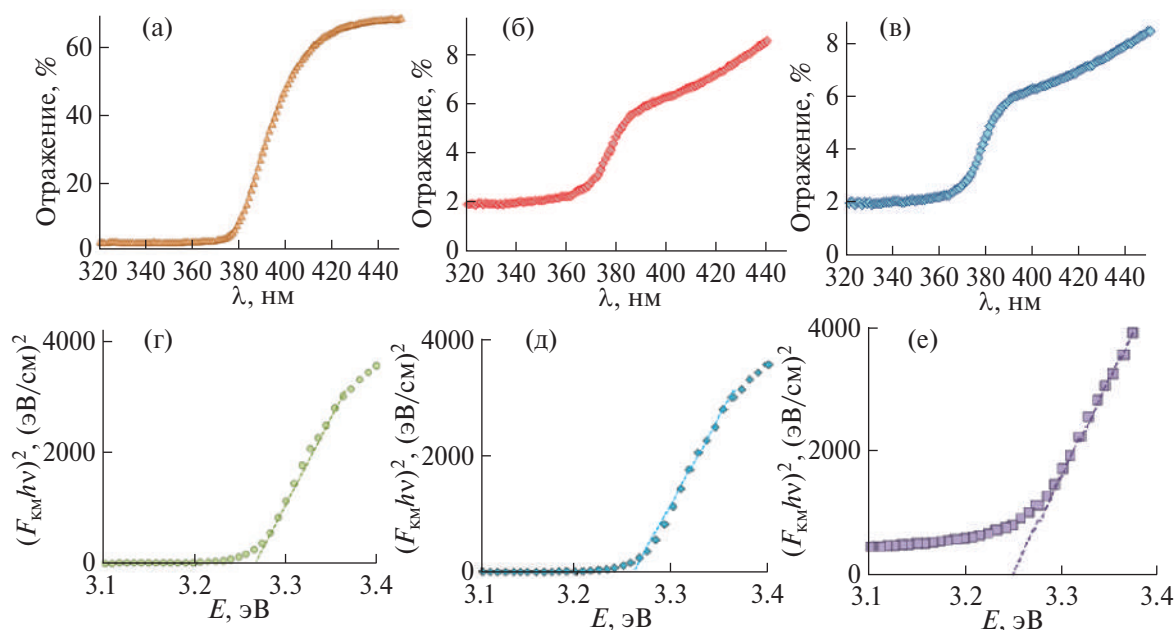


Рис. 3. Спектры диффузного отражения (а, б, в) и рассчитанные на основании их зависимости $(F_{KM} hv)^2 = f(hv)$ для образцов Zn (а, г), ZnMn9 (б, д) и ZnMn17 (в, е).

Зависимости $(F_{KM} \cdot hv)^2 = f(hv)$ для образцов Zn, ZnMn9 и ZnMn17 приведены на рис. 3г–3е. Для всех материалов значения E_g составляют 3.25–3.26 эВ, что близко к значению ширины запрещенной зоны ZnO (3.27 эВ) [25].

Адсорбция и фоторазложение красителя на поверхности нанокомпозитов

Рис. 4 иллюстрирует изменения спектров поглощения красителя в растворах в процессе их облучения синим светом ($\lambda = 405$ нм). Облучение слабо изменяет спектр поглощения раствора, не содержащего фотокатализатора (рис. 4а). Добавка композита ZnMn9 в раствор существенно ускоряет разложение красителя при облучении (рис. 4б).

Кинетические зависимости фоторазложения красителя в растворе без добавок фотокатализаторов (кривая 1), а также в растворах, содержащих синтезированные нами композиты (кривые 2–4), показаны на рис. 5а. Из рисунка видно, что после 40 мин облучения концентрация красителя в растворах, содержащих добавки синтезированных композитов, снижается на 30–35%.

Кинетика фотокаталитического разложения красителей в растворах часто описывается моделью Ленгмюра–Хиншелвуда [8, 9, 37] и при низкой концентрации красителей ($C \ll 10^{-3}$ моль/л) аппроксимируется уравнением псевдопервого порядка:

$$-\ln(C/C_0) = k\tau, \quad (3)$$

где C и C_0 – текущая и начальная концентрация красителя, τ – время (мин), k – константа скорости фоторазложения. Из данных, приведенных на рис. 5а, видно, что уравнение (4) удовлетворительно (коэффициент детерминации $R^2 > 0.9$) описывает кинетику разложения красителя при использовании всех синтезированных нами композитов.

Из данных, представленных на рис. 5а, видно, что скорость фотокаталитического разложения красителя несколько уменьшается при увеличении содержания в композите соединений марганца. Так, константа скорости фоторазложения k составляет 0.012 мин^{-1} для композита ZnMn9 и уменьшается до 0.010 мин^{-1} для композита ZnMn50. Это небольшое уменьшение может быть связано как с меньшей скоростью адсорбции красителя на поверхности композитов с высоким содержанием соединений марганца, так и с меньшей интенсивностью фотогенерации ими химически активных форм кислорода.

На рис. 5б приведены кинетические зависимости адсорбции красителя в течение 40 мин на поверхности синтезированных нанокомпозитов. Видно, что экспериментальные данные по кинетике адсорбции, полученные для различных композитов, близки и могут быть представлены одной кинетической кривой. Это может объясняться тем, что композиты имеют близкий химический состав и морфологию (рис. 2). Поэтому некоторое различие в кинетике фотокаталитического разложения кра-

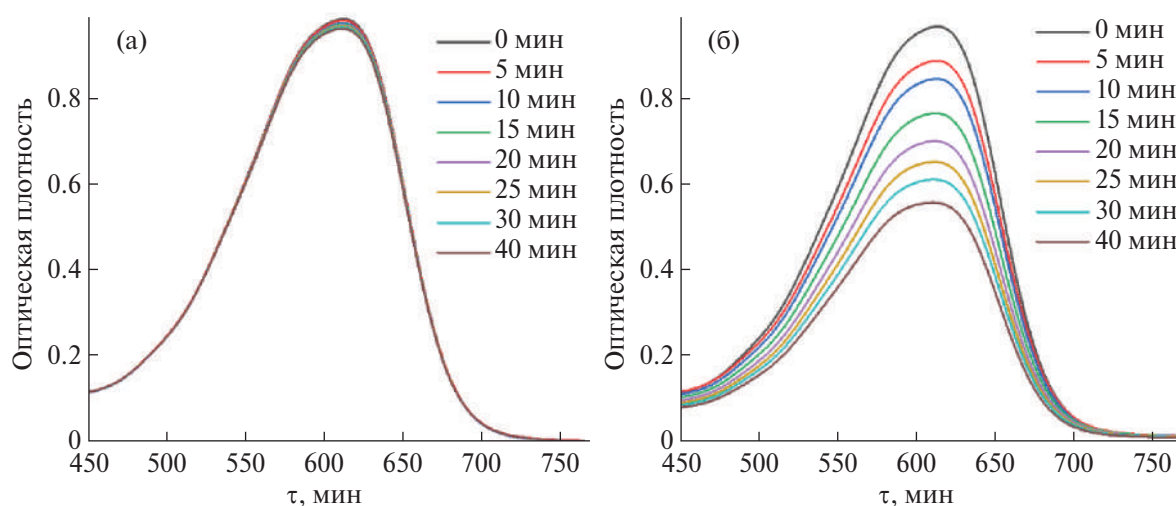


Рис. 4. Влияние облучения синим светом на спектры поглощения растворов красителя Chicago Sky Blue без добавок фотокатализатора (а), с добавкой композита ZnMn9 (б).

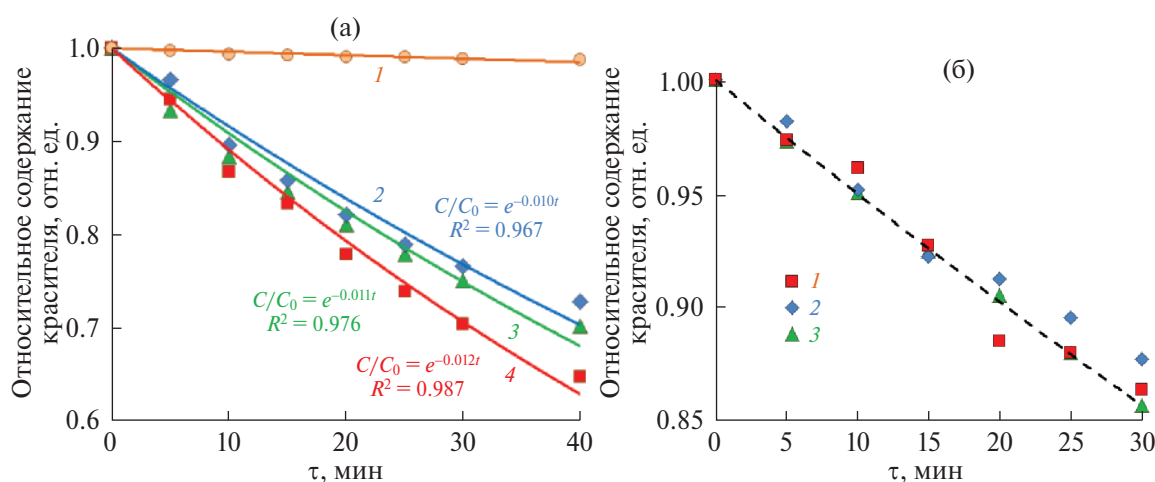


Рис. 5. а) Кинетические зависимости фоторазложения красителя в растворе без добавок фотокатализаторов (1), а также в растворах, содержащих композиты ZnMn9 (2), ZnMn17 (3) и ZnMn50 (4); б) Кинетические зависимости адсорбции красителя на поверхности композитов ZnMn9 (1); ZnMn17 (2); ZnMn50 (3).

сителя (рис. 5а) следует связывать с различием в процессах фотогенерации активных форм кислорода.

Сопоставление кинетических данных по фотокаталитическому разложению красителя (рис. 5а) и его адсорбции на поверхности композитов (рис. 5б) показывает, что процессы фотокатализа протекают быстрее, чем адсорбция. Это явление наблюдалось ранее в работах [8, 9, 11, 12, 38] и связано с тем, что молекулы красителя подвергаются окислению не только на поверхности фотокатализатора, но и в растворе. Полученные экспериментальные данные по фотокаталитическому разложению красителя CSB свидетельствуют о перспективности синтезированных композитов в системах очистки воды от органических загрязнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимерно-солевым методом синтезированы пористые композиты, состоящие из нанокристаллов оксида цинка и оксидных соединений марганца. Исследована их структура, морфология, спектральные и фотокаталитические свойства. Показано, что полученные пористые оксидные композиты состоят из нанокристаллов ZnO, Mn₃O₄ и ZnMn₂O₄, имеющих размер 20–40 нм. Ширина запрещенной зоны этих материалов близка к величине запрещенной зоны ZnO и составляет ~3.26 эВ. На примере фоторазложения красителя Chicago Blue Sky продемонстрировано, что полученные нанокompозиты обладают фотокаталитическими свойствами. Это свидетельствует о том, что синтезированные нанопо-

рошки системы $\text{ZnO-ZnMn}_2\text{O}_4$ перспективны для применения в медицине в качестве антибактериальных материалов, в фотокаталитических системах очистки воды и воздуха от органических загрязнений, а также в процессах разложения воды на кислород и водород для водородной энергетики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана грантом РФФ № 20-19-00559.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Byrne C., Subramanian G., Pillai S.C. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 3531.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>
2. Ge J., Zhang Y., Heo Y.-J. et al. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 122. <https://doi.org/10.3390/catal9020122>
3. Haleem A., Shafiq A., Chen S.-Q. et al. // Molecules. 2023. V. 28. P. 1081.
<https://doi.org/10.3390/molecules28031081>
4. Li Y., Zhang W., Niu J. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 5164. <https://doi.org/10.1021/nn300934k>
5. Turchi C.S., Ollis D.F. // J. Catal. 1990. V. 122. P. 178.
6. Hayyan M., Hashim M.A., Al Nashef I.M. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 3029.
7. Belousov A.S., Suleimanov E.V., Parkhacheva A.A. et al. // Solid State Sci. 2022. V. 132. P. 106997.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106997>
8. Khomutinnikova L., Evstropiev S., Meshkovskii I. et al. // Ceramics. 2023. V. 6. P. 886.
<https://doi.org/10.3390/ceramics6020051>
9. Gavrilova M., Gavrilova D., Evstropiev S. et al. // Ceramics. 2023. V. 6. P. 1667.
<https://doi.org/10.3390/ceramics6030103>
10. Lin Y.-H., Weng C.-H., Tseng J.-H. et al. // Int. J. Photoenergy. 2016. V. 2016. P. 3058429.
<https://doi.org/10.1155/2016/3058429>
11. Саратовский А.С., Булыга Д.В., Евстропьев С.К. и др. // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 16.
12. Wang T., Tian B., Han B. et al. // Energy & Environ. Mater. 2022. V. 5. P. 711.
<https://doi.org/10.1002/eem2.12229>
13. Sun Y., Chen L., Bao Y. et al. // Catalysts. 2016. V. 6. P. 188.
<https://doi.org/10.3390/catal6120188>
14. Shelemanov A.A., Evstropiev S.K., Karavaeva A.V. et al. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 276. P. 125204.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125204>
15. Pall B., Sharon M. // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 76. P. 82.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00514-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00514-4)
16. Ferreira S.H., Morais M., Nunes D. et al. // Materials. 2021. V. 14. № 9. P. 2385.
<https://doi.org/10.3890/ma14092385>
17. Liu D., Lv Y., Zhang M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 15377.
18. Deng H., Fei X., Yang Y. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 409. P. 127377.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127377>
19. Alhaddad M., Mohamed R.M. // Appl. Nanosci. 2020. V. 10. P. 2269.
<https://doi.org/10.1007/s13204-020-01359-1>
20. Тумов В.В., Лусаченко А.А., Акопян И.Х. и др. // Физика тв. тела. 2019. Т. 61. № 11. С. 2158.
21. Das A., Malakar P., Nair R.G. // Mater. Lett. 2018. V. 219. P. 76.
22. Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva A.V. et al. // Chem. Eng. Process. 2019. V. 142. P. 107587.
23. Ullah R., Dutta J. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 156. P. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.033>
24. Бакина О.В., Чжоу В.Р., Иванова Л.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 401.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601249>
25. Morkoş H., Özgür Ü. Zinc oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN: 978-3-527-40813-9
26. Zhu L., Hong M., Ho G.W. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 11609.
<https://doi.org/10.1038/srep11609>
27. Qiu M., Chen Z., Yang Z. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. № 10. P. 2557.
<https://doi.org/10.1039/C8CY00436F>
28. Железнов В.В., Ткаченко И.А., Зиятдинов А.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 105.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22100518>
29. Волкова Н.А., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В. и др. // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. Вып. 4. С. 687.
30. Naseri M., Dehzangi A., Kamari H.M. et al. // Metals. 2016. V. 6. № 8. P. 181.
31. Koczur K.M., Mourdikoudis S., Polavarapu L. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 41. P. 17883.
32. Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 9091.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.116>
33. Deraz N.M. // Acta Phys. Pol. 2019. V. 136. № 1. P. 1460.
34. Sambandam B., Michael R.J.V., Manoharan P.T. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 13935.
<https://doi.org/10.1039/C5NR02666K>
35. Sebayang K., Aryanto D., Simbolon S. // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 309. P. 012119.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/309/1/012119>
36. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. // Phys. Status Solidi. 1966. V. 15. P. 627.
37. Агафонов А.В., Редозубов А.А., Козик В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1001.
38. El Mouchtari E.M., Bahsis L., El Mersly L. et al. // Int. J. Environ. Res. 2021. V. 15. P. 135.
<https://doi.org/10.1007/s41742-020-00300-2>

STRUCTURE, ADSORPTIVE AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF POROUS ZnO NANOPOWDERS MODIFIED BY OXIDE COMPOUNDS OF MANGANESE

M. A. Gavrilova^a, D. A. Gavrilova^a, S. K. Evstropiev^{a, b, c}, and N. V. Nikonorov^b

^a Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, 190013 Russia

^b ITMO University, Saint-Petersburg, 197101 Russia

^c JVC "RPA Vavilov State Optical Institute", Saint-Petersburg, 192171 Russia

*e-mail: amonrud@yandex.ru

Porous nanocomposites based on oxide compounds of zinc and manganese are synthesized and their structure, morphology, spectral and photocatalytic properties are studied. It is shown that the resulting porous oxide composites have photocatalytic properties and consist of ZnO, Mn₃O₄ and ZnMn₂O₄ nanocrystals with a size of 20–40 nm. The introduction of Mn²⁺ ions into the crystal lattice of ZnO causes an increase in the size of the unit cell of crystals. The band gap of the composites is 3.26 eV. The kinetics of photocatalytic decomposition in a Chicago Blue Sky dye solution is described by a pseudo-first order equation. In the presence of porous nanocomposites, the processes of oxidation of organic compounds proceed both on the surface of photocatalysts and in solution. The synthesized nanocomposites are promising for use in photocatalytic systems for water purification from organic contaminants.

Keywords: nanocomposites, photocatalysis, nanocrystals, oxides

УДК 546.161

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ Mn^{2+} -СОДЕРЖАЩИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$

© 2024 г. С. К. Евстропьев^{a, b, c, *}, В. Л. Столярова^{d, e}, А. С. Саратовский^{c, d},
Д. В. Булыга^{a, b}, К. В. Дукельский^{a, b, f}, Н. Б. Князян^g, Д. А. Юрченко^d

^aАО НПО “ГОИ им. С.И. Вавилова”, ул. Бабушкина, 36, корп. 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

^bУниверситет ИТМО, Кронверкский пр-т, 49, лит. А, Санкт-Петербург, 197101 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр-т, 24–26/49, лит. А, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^dИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН, наб. Адмирала Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^eСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^fСанкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,
пр-т Большеви́ков, 22, корп. 1, Санкт-Петербург, 193232 Россия

^gИнститут общей и неорганической химии НАН республики Армения, ул. Аргутяна, 10,
2 переулок, Ереван, 0051 Армения

*e-mail: evstropiev@bk.ru

Поступила в редакцию 19.09.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

В работе золь-гель методом синтезированы Mn^{2+} -содержащие материалы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$, исследована их структура, морфология, химический состав и люминесцентные свойства. Для изучения материалов использованы методы рентгенофазового, электронно-микроскопического, энергодисперсионного анализа и люминесцентной спектроскопии. Показано, что применение золь-гель метода обеспечивает высокую однородность химического состава по объему синтезированных материалов. Введение Mn в состав золь-гель материалов существенно ускоряет протекание в них процессов кристаллизации в ходе термообработки. В спектрах люминесценции материалов наблюдается несколько групп полос эмиссии, расположенных в синей и желто-красной частях видимого спектрального диапазона. Полученные материалы перспективны для применения в качестве люминофоров в технологической светотехнике растениеводства.

Ключевые слова: дефекты, марганец, алюмомагнелиевая шпинель

DOI: 10.31857/S0044457X24030134 EDN: YDOMTQ

ВВЕДЕНИЕ

Различные люминесцентные оксидные материалы, содержащие ионы Mn^{2+} , имеют широкое практическое применение [1–12]. Ионы Mn^{2+} могут занимать в этих материалах различные структурные позиции ($[MnO_4]$ или $[MnO_6]$), и спектрально-люминесцентные свойства этих ионов очень чувствительны к структуре их ближайшего окружения [8–16]. Это обуславливает эффективность применения ионов Mn^{2+} в качестве компонента различных люминесцентных материалов.

Расщепление электронных уровней Mn^{2+} под действием кристаллического поля ближайшего окружения определяет особенности спектрально-люминесцентных свойств этих ионов в твердых матрицах. Диаграмма Танабе–Сугано [17] часто используется

для описания этого явления в различных матрицах [4, 12, 15–19].

На рис. 1 приведена иллюстративная диаграмма Танабе–Сугано, построенная на основании данных [18, 20] и иллюстрирующая влияние силы кристаллического поля (crystal field strength (CFS)) на расщепление энергетических уровней ионов Mn^{2+} . Согласно диаграмме Танабе–Сугано, спектральное положение полосы эмиссии иона Mn^{2+} зависит от силы кристаллического поля его окружения. CFS ионов Mn^{2+} в тетраэдрическом окружении заметно слабее, чем в октаэдрическом [12, 20].

Из рис. 1 видно, что полосы люминесценции ионов Mn^{2+} в обоих структурных положениях связаны с электронным переходом ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$, но эти полосы расположены в разных областях видимой

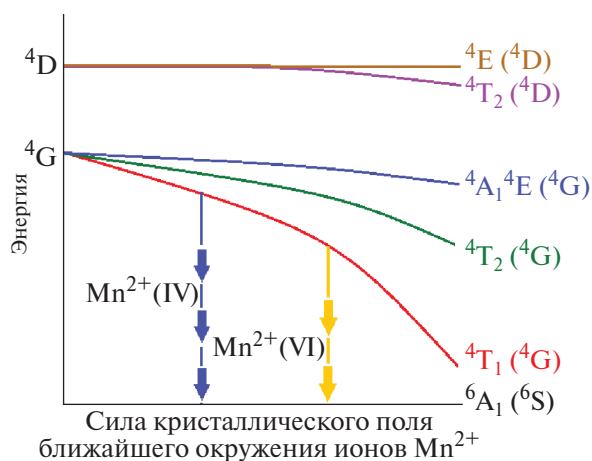


Рис. 1. Иллюстративная диаграмма Танабе–Сугано, построенная на основании данных [18, 20] и демонстрирующая характер влияния силы кристаллического поля ближайшего окружения на расщепление энергетических уровней ионов Mn^{2+} .

части спектра. Ионы Mn^{2+} в тетраэдрической координации ($\text{Mn}^{2+}(\text{IV})$) демонстрируют зеленую [15, 16, 20–22] эмиссию, в то время как ионы в октаэдрической координации ($\text{Mn}^{2+}(\text{VI})$) люминесцируют в желто-красной области спектра [18, 20, 23, 24]. Авторы [25] также наблюдали люминесценцию под действием УФ-излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 356$ нм) в кристаллах $\text{CaYAl}_3\text{O}_7 : \text{Mn}^{2+}$ в ближней УФ- и синей областях спектра (полосы с $\lambda_{\text{max}} = 389$ и 412 нм) и приписывали ее эмиссии ионов Mn^{2+} .

Вместе с тем внедрение ионов Mn^{2+} в кристаллическую решетку оксидных материалов приводит к ее деформации [26, 27] и формированию структурных дефектов, что влияет на люминесцентные свойства материалов [24, 27, 28]. При этом люминесцентными центрами в материалах, содержащих ионы Mn^{2+} , могут выступать как собственные структурные дефекты оксидных матриц [22, 24, 27], так и ионы марганца [28, 29].

Различные стеклокристаллические силикатные материалы, содержащие добавки соединений марганца, были получены и исследованы в ряде работ [1–3, 10, 11, 13, 20, 30]. Было показано, что эти материалы перспективны для применения в качестве люминесцентных конверторов излучения в светодиодах белого свечения [30]. Известно, что многие стеклокристаллические материалы содержат несколько различных кристаллов [12, 31, 32], и структурное конструирование открывает новые возможности для получения материалов, обладающих полосами люминесценции в различных областях спектра [10].

Кроме того, ионы Mn^{2+} , находящиеся в некоторых матрицах, например в MgAl_2O_4 , могут окисляться, образуя ионы Mn^{4+} , замещающие ионы Al^{3+} и имеющие полосы люминесценции в красной области спектра [15, 33, 34].

Этот подход актуален для разработки люминесцентных материалов, перспективных для специальных светотехнических систем, используемых в растениеводстве. Известно, что для ускорения роста растений разработаны и используются светильники, излучающие в двух спектральных диапазонах — в синей и красной областях спектра [35–37]. Учитывая вышеописанные особенности люминесцентных свойств ионов Mn^{2+} , стеклокристаллические материалы, в которых эти ионы внедрены в различные кристаллы и находятся в них как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации, могут быть перспективны для светотехники растениеводства.

В работе [37] была экспериментально показана эффективность применения люминофоров системы $\text{Ba}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{MgSi}_2\text{O}_8$, содержащих два иона-активатора (Eu^{2+} и Mn^{2+}), в качестве компонента стеклокристаллических композитов для агротехнических систем освещения. Было показано, что при применении светильников с использованием этих люминофоров урожайность овощной культуры салат ромэн (*Romaine lettuce*) увеличивается более чем на 50% по сравнению с коммерческими светильниками для теплиц. Следует, однако, отметить, что содержание редкоземельного компонента (Eu) в люминофорах, разработанных в [37], составляет 6%, это определяет их довольно высокую стоимость и актуальность разработки материалов для систем технологического освещения теплиц, не содержащих дорогостоящих компонентов.

При кристаллизации стекол системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ формируются стеклокристаллические материалы, содержащие различные кристаллы [31, 32, 38]. Эти материалы могут рассматриваться в качестве стеклокристаллической матрицы для введения в нее ионов Mn^{2+} [3], обладают высокой термостойкостью и механической прочностью и используются в различных оптических приложениях [31, 32, 38, 39]. При введении в состав этих материалов соединений кобальта были получены термостойкие светофильтры и пассивные лазерные затворы [39].

Величины ионных радиусов Mg^{2+} и Mn^{2+} близки (0.72 и 0.83 Å соответственно [40]), и Mn^{2+} может замещать Mg^{2+} в структуре многих кристаллов [15, 41, 42]. В работе [3] было показано, что введение MnO в состав стеклокристаллических материалов системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ дополнительно увеличи-

вает их высокую механическую прочность. В этой работе установлено, что введение оксида марганца несколько изменяет кристаллическую структуру ситаллов.

В кристаллических фазах, формирующихся при кристаллизации стекол системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (алюмомагниева шпинель, кварцеподобные твердые растворы), могут присутствовать собственные структурные дефекты, определяющие люминесценцию материалов в ближней УФ- и синей частях спектра. Так, в алюмомагниева шпинели под действием коротковолнового УФ-излучения наблюдаются интенсивные полосы люминесценции с максимумами при 316, 380, 400 и 460 нм [43]. В этой области спектра также может наблюдаться люминесценция детально описанных в работе [44] структурных дефектов, характерных для кремнезема, полученного золь-гель методом. Кроме того, результаты исследования люминесцентных свойств алюмосиликатных стекол, приведенные в [29], свидетельствуют о высокой эффективности (>85%) переноса энергии возбуждения от структурных дефектов $[\text{SiO}_{4-x}]$ к ионам Mn^{2+} . На основании литературных данных можно сделать вывод об актуальности исследования Mn^{2+} -содержащих материалов $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Цель настоящей работы – синтез и исследование Mn^{2+} -содержащих материалов на основе системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, не содержащих дорогостоящих редкоземельных компонентов. Традиционный способ варки стекол этой системы и последующего получения стеклокристаллических материалов требует использования высоких температур синтеза, в связи с этим получение однородных образцов данным методом затруднительно. Поэтому в настоящей работе для получения Mn^{2+} -содержащих материалов $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ был использован низкотемпературный золь-гель метод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов проводили золь-гель методом на основе растворимых солей металлов и тетраэтоксисилана (ТЭОС). Водные растворы $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZrOCl_2 и MnSO_4 в заданном соотношении смешивали при комнатной температуре с ТЭОС, диметилформамидом и пропанолом-2.

После гелеобразования образцы материала высушивали при 70°C в сушильном шкафу и подвергали термообработке в электрической муфельной печи в течение 2 ч при температурах 600, 900 или 1150°C. Химический состав полученных материалов представлен в табл. 1. Гель 1 синтезирован без добавления марганца, гель 2 содержит марганец.

Таблица 1. Химический состав полученных оксидных композитов, мол. %

Образец	MgO	Al_2O_3	SiO_2	MnO
1	11.2	16.5	72.3	—
2	9.9	16.9	68.8	4.4

Примечание. Приведен номинальный химический состав композитов, выраженный в оксидах элементов и рассчитанный на основании химического состава зольей.

Исследование кристаллической структуры полученных порошков проводили методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Морфологию частиц порошка исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа Vega3 Tescan, снабженного приставкой для энергодисперсионного анализа Advanced Aztec Energy (Oxford Instruments). Измерение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции проводили на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS 50B.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов, термообработанных при различных температурах. Видно, что исходные гели и порошки, прокаленные при 600°C, являются аморфными. Термообработка при 1150°C приводит к формированию различных кристаллических фаз: кордиерита, энстатита, ZrO_2 , твердых растворов β -кварца. Известно, что образование этих кристаллов часто наблюдается при кристаллизации стекол системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ и формировании ситаллов [3, 32]. Отметим, что характер термической эволюции кристаллической структуры синтезированных золь-гель методом материалов аналогичен изменениям, наблюдаемым при кристаллизации стекол $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, описанным в [32].

Из сопоставления рис. 2а и 2б видно, что введение марганца в состав материалов приводит к значительному ускорению протекания в них кристаллизационных процессов. Существенное влияние добавок марганца на процессы кристаллизации силикатных материалов отмечалось ранее в работах [3, 41].

На рис. 3 и 4 представлены электронно-микроскопические снимки исходных гелей 1 и 2 (рис. 3а, 4) и гелей, термообработанных при 600°C (рис. 4б), 900°C (рис. 4в) и 1150°C (рис. 3б, 4г). Исходные гели содержат крупные агрегаты неправильной формы, состоящие из субмикронных частиц размером 100–200 нм. Размер частиц в порошках заметно изменя-

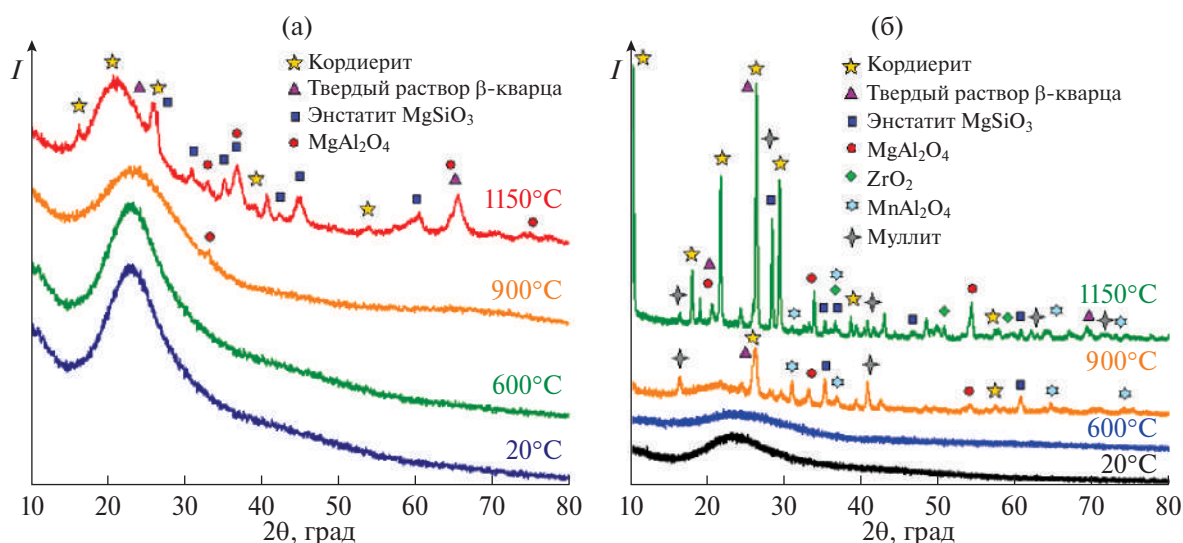


Рис. 2. Рентгенограммы золь-гель порошков системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, полученных из геля **1**, не содержащего Mn (а), и из геля **2**, содержащего Mn (б), термообработанных при различных температурах.

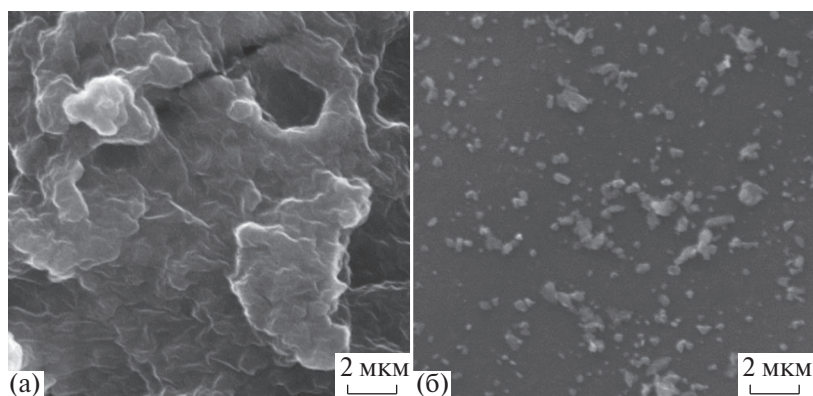


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки геля **1**, не содержащего Mn. Исходный гель до термообработки (а), гель **1**, термообработанный при 1150°C (б).

ется при увеличении температуры термообработки, при этом структура термообработанных гелей состоит из субмикронных частиц.

На рис. 5 приведены спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции стеклокристаллического материала **2**, полученного после термообработки при 900 (а) и 1150°C (б). В спектре люминесценции присутствуют полосы эмиссии, расположенные в синей ($\lambda_{\text{max}} \sim 410$ нм) и желто-красной ($\lambda_{\text{max}} = 560-640$ нм) областях спектра. Наблюдаемая форма полос эмиссии позволяет предположить, что они имеют сложную структуру и являются результатом наложения нескольких полос люминесценции разной интенсивности. Многочисленность различных кристаллических фаз в структуре полученных материалов (рис. 2), изменчивость валентного и координационного состояния ионов марганца и взаимное наложение различных полос эмиссии в спектрах делают их идентификацию сложной.

Наиболее интенсивная полоса люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \sim 410$ нм (рис. 5а, 5б, кривая *I*) наблюдается при возбуждении материала излучением УФ-С спектрального диапазона ($\lambda_{\text{ex}} = 250$ нм). По данным [22], возбуждение люминесценции (рис. 5а, 5б, кривая *I*) УФ-С излучением связано с фундаментальным поглощением матрицы [22].

В кристаллах, образующихся при кристаллизации материалов системы $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (алюмомагнетитовая шпинель; кварцеподобные твердые растворы), могут присутствовать собственные структурные дефекты, определяющие люминесценцию материалов в ближней УФ- и синей областях спектра. Так, в алюмомагнетитовой шпинели при возбуждении коротковолновым УФ-излучением в спектрах люминесценции наблюдаются интенсивные полосы с максимумами при 316, 380, 400 и 460 нм [43]. В этой области спектра может наблюдаться люминесценция детально описанных в [44] структурных дефектов,

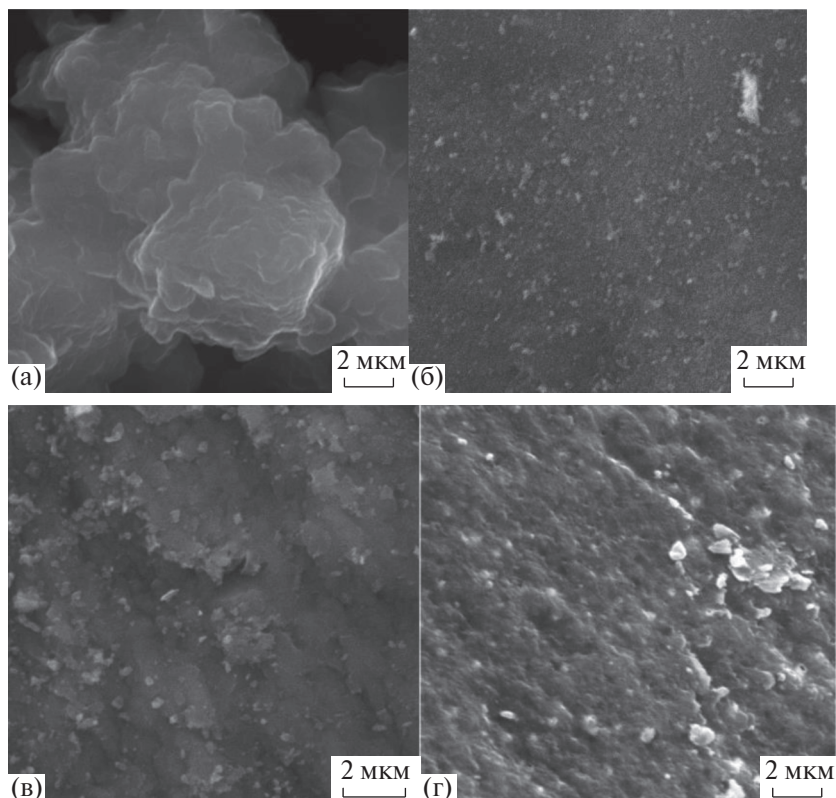


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки геля **2**, содержащего Mn. Исходный гель до термообработки (а), гель, термообработанный при 600 (б); 900 (в); 1150°C (г).

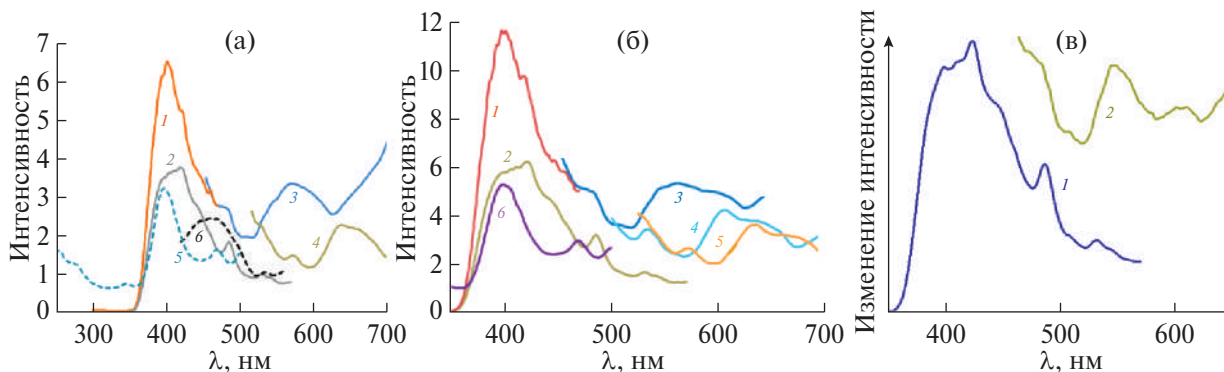


Рис. 5. (а) Спектры эмиссии (1–4) и возбуждения люминесценции (5, 6) геля **2**, термообработанного при 900°C. Длина волны возбуждения люминесценции: 250 (1); 350 (2); 400 (3); 480 нм (4). Длина волны эмиссии: 560 (5); 640 нм (6). (б) Спектры эмиссии (1–5) и возбуждения люминесценции (6) геля **2**, термообработанного при 1150°C. Длина волны возбуждения люминесценции: 250 (1); 300 (2); 400 (3); 450 (4); 480 нм (5). Длина волны эмиссии: 560 нм (6). (в) Разностные спектры эмиссии (длина волны возбуждения 350 (1) и 400 нм (2)) геля **2**, показывающие изменения в спектрах эмиссии геля при увеличении температуры термообработки от 900 до 1150°C.

характерных для кремнезема, полученного золь-гель методом. На основании этих данных также можно предположить, что структурные дефекты в полученных материалах вносят основной вклад в люминесценцию, наблюдаемую в синей части спектра.

Зеленая полоса люминесценции с максимумом при 525 нм, соответствующая Mn^{2+} в тетраэдрическом окружении, наблюдалась в кристаллах MgAl_2O_4 при возбуждении синим светом [15, 45]. Квантовая

эффективность люминесценции, по данным [45], была довольно высокой (45%). В настоящей работе в зелено-желтой части спектра также наблюдаются полосы люминесценции (рис. 5а, 5б), однако их интенсивность невелика. Это явление можно объяснить относительно небольшим содержанием кристаллов шпинели в структуре полученного материала.

В Mn^{2+} -содержащих оксидных материалах возбуждение люминесценции в зеленой ($\lambda \sim 500\text{--}540$ нм;

рис. 5а, 5б, кривая 2) и желто-красной ($\lambda \sim 560$ – 660 нм; рис. 5а, кривые 3, 4; рис. 5б, кривые 3–5) областях спектра определяется полосами поглощения ионов Mn^{2+} , связанными с электронными переходами с уровня ${}^6A_1({}^6S)$ на уровни ${}^4T_2({}^4G)$, $[{}^4A_1({}^4G), {}^4E({}^4G)]$, ${}^4E({}^4D)$ и ${}^4T_2(D)$ (рис. 1) [20]. Кроме того, эмиссия, наблюдаемая в красной области спектра, может быть связана с частичным окислением ионов Mn^{2+} и вхождением образовавшихся ионов Mn^{4+} в решетку кристаллов шпинели [15, 33, 34]. Вместе с тем люминесценция в красной области спектра может быть обусловлена наличием структурных дефектов кремнезема [44].

Сопоставление полос эмиссии (рис. 5а, 5б, кривые 1, 2) в синей области спектра ($\lambda = 400$ – 460 нм) с полосами возбуждения люминесценции в желто-красной области спектра (рис. 5а, кривые 5, 6; рис. 5б, кривая 6) показывает их значительное перекрывание. Это позволяет предположить возможность протекания процессов переноса энергии возбуждения между разными люминесцентными центрами или реабсорбции излучения в материале.

Рис. 5в иллюстрирует изменения в спектрах эмиссии геля **2** при увеличении температуры его термообработки от 900 до 1150°C . Увеличение температуры термообработки, приводящее к развитию кристаллизационных процессов в материале (рис. 2), определяет почти одинаковый рост интенсивности люминесценции в синей и зелено-желтой областях спектра. Из сравнения разностных спектров, приведенных на этом рисунке, и спектров люминесценции, представленных на рис. 5а, 5б, видно, что пики эмиссии имеют одинаковое спектральное положение. Это позволяет сделать вывод о том, что при повышении температуры термообработки наблюдается увеличение концентрации уже сформировавшихся люминесцентных центров.

Из рис. 5 видно, что полученные стеклокристаллические материалы на основе системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ демонстрируют сочетание синей ($\lambda \sim 410$ – 425 нм) и желто-красной ($\lambda \sim 560$ – 660 нм) люминесценции, что является оптимальным для их использования в агротехнических системах освещения для стимулирования роста и развития растений [36, 37]. Применение этих термостойких, химически устойчивых и недорогих люминесцентных материалов в качестве люминофоров в технологической светотехнике растениеводства является очень перспективным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен золь-гель синтез и исследована морфология, структура и люминесцентные свойства Mn^{2+} -

содержащих материалов на основе системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$. Установлено, что введение Mn в состав материалов значительно ускоряет протекание кристаллизационных процессов при термообработке материалов до 1150°C . Показано, что использование Mn^{2+} -содержащих люминесцентных материалов системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ в качестве люминофоров в технологической светотехнике растениеводства является очень перспективным.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Omri K., Alharbi F. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 12466.
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-05880-z>
2. Geng R., Zhou B., Wang J. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. № 7. P. 4709.
<https://doi.org/10.1111/jace.18447>
3. Li B., Xia Q., Wang Z. // J. Australian Ceram. Soc. 2021. V. 57. P. 927.
<https://doi.org/10.1007/s41779-021-00588-z>
4. Ran W., Wang L., Liu Q. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 17612.
<https://doi.org/10.1039/C7RA01623A>
5. Lei B., Liu Y., Ye Z., Shi C. // J. Lumin. 2004. V. 109. № 3–4. P. 215.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.02.010>
6. Lojpur V., Nikolić M.G., Jovanović D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 141912.
<https://doi.org/10.1063/1.4824208>
7. Liu W.-R., Huang C.-H., Yeh C.-W. et al. // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 9023.
<https://doi.org/10.1039/c3ra40471d>
8. Liu W., Lin Q., Li H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 14954.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b08085>
9. Xu X., Xing Y., Yang Z. // Mater. Res. Express. 2022. V. 9. P. 015202.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac4b50>
10. Fang Z., Peng W., Zheng S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 4. P. 1658.
<https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2019.12.025>
11. Li P., Peng M., Wondraczek L. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 14. P. 3406.
<https://doi.org/10.1039/C5TC00047E>
12. Batygov S.K., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 11. P. 1185
<https://doi.org/10.1134/S0020168519110025>
13. Qiu J., Igarashi H., Makishima A. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2005. V. 6. P. 431.
<https://doi.org/10.1016/j.stam.2004.12.002>

14. Томилин О.Б., Мурюнин Е.Е., Фадин М.В. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 310.
<https://doi.org/10.318857/S0044457X22601742>
15. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1135
<https://doi.org/10.1134/S0036023620080069>
16. Brekhovskikh M.N., Batygov S.K., Moiseeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1855.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600733>
17. Tanabe Y., Sugano S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 776. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>.
18. Zhuang Y., Ueda J., Tanabe S. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 191904.
<https://doi.org/10.1063/1.4901749>
19. Czaja M., Lisiecki R., Juroszek R. et al. // Minerals. 2021. V. 11. P. 1215. \ <https://doi.org/10.3390/min11111215>.
20. Lin S., Lin H., Ma C. et al. // Light: Sci. Appl. 2020. V. 9. P. 22.
<https://doi.org/10.1038/s41377-020-0258-3>.
21. Warner T.E., Bancells M.M., Brilner Lund P. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 277. P. 434.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.038>
22. Luchenko A., Zhydashkevskyy Y., Ubizskii S. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 9544.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-45869-7>
23. Wei Donglei, Seo Hyo Jin // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 7899. <https://doi.org/10.1039/D0TC01143F>
24. Yu C.F., Lin P. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 7191.
<https://doi.org/10.1063/1.361435>
25. Selot A., Tripathi J., Tripathi S. et al. // Luminescence. 2014. V. 29. № 4. P. 362.
<https://doi.org/10.1002/bio.2553>
26. Bilgili O. // Acta Physica Polonica A. 2019. V. 136. № 3. P. 460.
27. Dhanalakshmi A., Natarajan B., Ramadas V. et al. // Pramana J. Phys. 2016. V. 87. P. 57.
<https://doi.org/10.1007/s12043-016-1248-0>
28. Hu Q., Gao Z., Lu X. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 11806. <https://doi.org/10.1039/c7tc04020b>
29. Hua Z., Tang G., Wei Q. et al. // Int. J. Appl. Glass Sci. 2023. V. 14. № 4. P. 573.
<https://doi.org/10.1111/ijag.16640>
30. Da N., Peng M., Krolikowski S. et al. // Opt. Express. 2010. V. 18. № 3. P. 2549.
<https://doi.org/10.1364/OE.18.002549>
31. Evstropiev S.K., Yurchenko D.A., Stolyarova V.L. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 17. P. 24517.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.090>
32. Bortkevich A.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A. et al. // J. Opt. Technol. 2002. V. 69. № 8. P. 558.
33. Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Курикова Н.Ю. и др. // Опт. и спектр. 2023. Т. 131. Вып. 4. С. 450.
<https://doi.org/10.21883/OS.2023.04.55547.56-22>
34. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 13. P. 21351.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>
35. Yano A., Fujiwara K. // Plant Methods. 2012. V. 8. P. 46. <https://www.plantmethods.com/content/8/1/46>
36. Прикупец Л.Б. // Технологическое освещение в агропромышленном комплексе России. Светотехника. 2017. № 6. С. 6. Prikupets L.B. // L&E 2018. V. 26. № 1. P. 7.
37. Chen W., Zhang X., Zhou J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 3996.
<https://doi.org/10.1039/d0tc00061b>
38. Yurchenko D.A., Evstropiev S.K., Shashkin A.V. et al. // Dokl. Ross. Acad. Nauk, Khim., Nauki o Mater. 2021. V. 499. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.1134/s0012500821080048>
39. Volk Yu.V., Denisov I.A., Mal'yarevich A.M. // Appl. Optics. 2004. V. 43. № 3. P. 682.
<https://doi.org/10.1364/AO.43.000682>
40. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
41. Catalano M., Bloise A., Pingitore V. et al. // Cryst. Res. Technol. 2014. V. 49. № 9. P. 736.
<https://doi.org/10.1002/crat.201400102>
42. Dlamini C., Mhlongo M.R., Koao L.F. et al. // Appl. Phys. A. 2020. V. 126. P. 75.
<https://doi.org/10.1007/s00339-019-3248-7>
43. Wang Y.-K., Xie X., Zhu C.-G. // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 1267.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06583>
44. Salh R. // Silicon Nanocluster in Silicon Dioxide: Cathodoluminescence, Energy Dispersive X-Ray Analysis, Infrared Spectroscopy Studies, Crystalline Silicon / Ed. Basu S. Properties and Uses. 2011. ISBN: 978-953-307-587-7
45. Song E., Zhou Y., Wei Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 27. P. 8192.
<https://doi.org/10.1039/C9TC02107/1>

LUMINESCENT Mn^{2+} -DOPED $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ SOL-GEL MATERIALS

S. K. Evstropiev^{a, b, c, *}, V. L. Stolyarova^{d, e}, A. S. Saratovskii^{c, d},
D. V. Bulyga^{a, b}, K. V. Dukelskii^{a, b, f}, N. B. Knyazyan^g, and D. A. Yurchenko^d

^aRPA «Vavilov State Optical Institute», Saint Petersburg, 192171 Russia

^bITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia

^cSaint-Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, 190013 Russia

^dGrebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Saint Petersburg, 199034 Russia

^eSaint-Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia

^fThe Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications,
Saint Petersburg, 193232 Russia

^gArmenian State Institute of Inorganic Chemistry, Yerevan, 0051 Armenia

*e-mail: evstropiev@bk.ru

In present work Mn^{2+} -doped $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ materials were synthesized. Their structure, morphology, chemical composition and luminescent properties were studied using X-Ray diffraction, scanning electron microscopy, EDX analysis and luminescent spectroscopy. It was shown that the application of sol-gel method provides the high volume homogeneity of chemical composition of synthesized materials. Introduction of Mn into the composition of sol-gel materials accelerates significantly the crystallization processes during the thermal treatment. In the luminescence spectra several groups of emission bands are observed. These bands are situated in blue and yellow-red part of spectrum. this phenomenon is related with incorporation of Mn^{2+} into the structure of different crystals formed during the thermal treatment of gels. Obtained materials can be perspective for application as luminophores in the lighting for plant production.

Keywords: defects, manganese, aluminum-magnesium spinel

СОРБИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЧЕЛОВЕКА,
ТЕХНИКИ И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 544.723

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. В. В. Самонин^а, *, Е. А. Спиридонова^а, С. П. Хохлачев^а, М. Л. Подвязников^а

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр-т, 24–26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: samonin@lti-gti.ru

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 26.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Освещены современные подходы к созданию сорбционно-активных материалов на основе неорганических сорбентов и области их практического применения. Исследованы физико-химические свойства и параметры пористой структуры неорганических сорбирующих материалов. Сделан акцент на процессах управляемой сорбции с использованием различных видов энергии на примере неорганических сорбентов. Проанализированы способы получения сорбционных материалов из альтернативного сырья, представленного неорганическими техногенными отходами.

Ключевые слова: композиционный сорбционно-активный материал, блочный сорбент, сорбционное устройство, отходы

DOI: 10.31857/S0044457X24030148 EDN: YDNWDQ

ВВЕДЕНИЕ

Современная промышленность, наука и техника невозможны без использования сорбентов. В настоящее время в промышленности применяются различные сорбирующие материалы в виде порошков, гранул, блоков, покрытий и пен для очистки и осушки газовых и жидких сред [1]. При этом блочное исполнение дает определенные преимущества (прочность, масса сорбента на единицу объема, теплофизические и электротехнические характеристики, обусловленные сплошностью среды (сорбирующего материала)). Разрабатываются новые технологии, связанные с возможностью управления процессами сорбции посредством воздействия на сорбент различных форм энергии [2]. Создание сорбционных устройств, облегчающих подвод энергии к сорбирующим материалам, позволяет интенсифицировать процессы с участием этих материалов. Развитие промышленности приводит к увеличению техногенных отходов, которые в силу их дешевизны и доступности по сравнению с традиционным сырьем для производства адсорбентов [3] могут быть использованы для получения сорбционных материалов [4].

В настоящей работе выполнен анализ технологий получения сорбирующих материалов и изделий из традиционного и альтернативного сырья, представленного техногенными отходами.

*Развитие технологии сорбирующих материалов
от насыпной шихты к блочным изделиям*

Сорбционно-активные материалы можно разделить на четыре поколения [2]. К первому поколению относятся монокомпонентные адсорбенты, такие как силикагель, кристаллические цеолиты, активный оксид алюминия, активированный уголь. Как правило, такие адсорбенты используются в виде насыпной шихты. В табл. 1 представлены параметры пористой структуры некоторых неорганических сорбентов первого поколения [5].

Перспективным направлением получения сорбирующих материалов является золь-гель метод, основанный на получении коллоидных растворов с дальнейшим удалением дисперсионной среды. Наиболее широкое промышленное применение золь-гель метод получил в технологии получения силикагелей [5]. Варьируя условия синтеза (рН промывной жидкости, природу интермицеллярной жидкости), можно в широких пределах менять пористую структуру получаемых материалов [6].

Дальнейшее развитие золь-гель способ получил в технологии формирования мезопористых мезофазных материалов [7]. Мезофазные пористые материалы обладают площадью поверхности до 1200 м²/г и объемом мезопор до 1.1 см³/г, характеризующимся ярко выраженной монопористостью. В связи с этим мезофазные материалы нашли широкое применение в качестве молекулярных сит [8].

Таблица 1. Параметры пористой структуры (V_{Σ} – суммарный объем пор, $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности, D_e – эффективный коэффициент диффузии) некоторых марок промышленно производимых неорганических сорбентов [2, 5]

Адсорбент	V_{Σ} , см ³ /г	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$D_e \times 10^{11}$, м ² /с
Цеолит марки NaA	0.33	820	86.4
Цеолит марки NaX	0.36	900	39.0
Цеолит марки NaY	0.20	400	29.6
Силикагель марки КСК-1	1.10	300	8.2
Силикагель марки КСС-4	0.61–0.75	550–650	13.1
Силикагель марки КСМ-6	0.25–0.38	600–750	25.6
Активный оксид алюминия марки АОА-1	0.80	200	19.5

Таблица 2. Параметры пористой структуры КСАМ (цеолит NaX – эмульсия фторопласта марки Ф-42В (образцы 1, 2, 3), цеолит NaX – глина (образец NaX-B-1Г))

Образец	Наполнитель: связующее, мас. %	W_0 , см ³ /г	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$E_{Адс}$, кДж/моль	$d_{В.О.}$, А	$d_{МЕЗО}$, нм
1	90 : 10	0.308	844	16.8	9.0	4.3
2	80 : 20	0.258	736	16.7	9.4	2.8
3	75 : 25	0.244	708	17.0	9.3	3.1
NaX	Исходный цеолит	0.316	856	16.1	9.1	3.1
NaX-B-1Г	–	0.243	734	16.1	7.9	1.9

Примечание. W_0 – предельный объем адсорбционного пространства, $E_{Адс}$ – характеристическая энергия адсорбции, $d_{В.О.}$ – диаметр входного окна, $d_{МЕЗО}$ – диаметр мезопор).

Золь-гель синтез также используют в других областях [9, 10]. Материалы гелевой структуры могут с успехом применяться для получения формованных сорбентов и композиционных сорбирующих материалов [8].

Следующим шагом развития сорбционной техники стало появление композиционных сорбционно-активных материалов (**КСАМ**), представляющих собой многокомпонентную систему, состоящую из сорбционно-активного наполнителя и связующего для получения прочных гранул. В качестве связующих материалов используют органические и неорганические полимерные материалы различной дисперсности. К адсорбентам второго поколения можно отнести водостойкие силикагели, получаемые формованием диспергированного силикагеля, например с бентонитовой глиной. Однако глина снижает адсорбционную емкость силикагелей за счет блокирования пористой структуры и ОН-групп на поверхности силикагелей и за счет введения в состав адсорбционно-инертной глины [11, 12]. Избежать блокировки пористой структуры можно, используя в виде связующих коллоидные растворы с большими размерами агрегатов, чем размеры пор, такие как грубодисперсные порошки или эмульсии, например фторопласты. В работе [13] проведено сравнение параметров пористой структуры цеолитов марки NaX, гранулированных при использовании глины

(NaX-B-1Г), и эмульсии фторопласта марки Ф-42В в ацетоне (образцы 1, 2, 3), результаты исследования приведены в табл. 2.

Видно, что при использовании эмульсии фторопласта существенной блокировки пористой структуры цеолита не происходит.

Основными недостатками первого и второго поколений сорбирующих материалов в виде гранул являются высокая истираемость материала при работе в динамическом режиме и в условиях вибрационных нагрузок и плохая теплопроводность слоя, приводящая к затруднению десорбции при нагреве. Устранить эти недостатки можно путем создания блочных сорбентов, которые относятся к третьему поколению сорбирующих материалов [14]. Блочными сорбирующими материалами являются порошкообразные и зерновые адсорбенты, сформованные в блоки или таблетки со связующим. Основное применение блочные сорбирующие материалы нашли как осушающие патроны в холодильной технике, электроизмерительных устройствах, оптических приборах, адсорбционных холодильных установках, в процессах короткоциклового безнагревной адсорбции (**КБА**) [13, 15–18]. На рис. 1 показаны таблетированные блочные сорбенты на основе гранулированных и порошкообразных цеолитов [2].

В табл. 3 приведены некоторые параметры блочных КСАМ на основе цеолита NaX и силикагелей

Таблица 3. Характеристики (W_s – предельный объем сорбционного пространства, Пр – прочность на сжатие) КСАМ на основе различных адсорбентов и связующих

КСАМ	W_s , см ³ /г	$D_e \times 10^{11}$, м ² /с	$S_{БЭТ}$, м ² /г	Пр, МПа
КСС-4 + H ₂ SiO ₃ (золь)	0.40	12.1	667	>14
NaX + Ф-4Д (эмульсия)	0.10	–	160	55
КСМ-5 + ПАА (раствор)	0.32	19.0	446	–
NaX + ТСК*	0.20	18.7	–	2.5

* Тетрасиликат калия – связующее (пастообразное состояние).

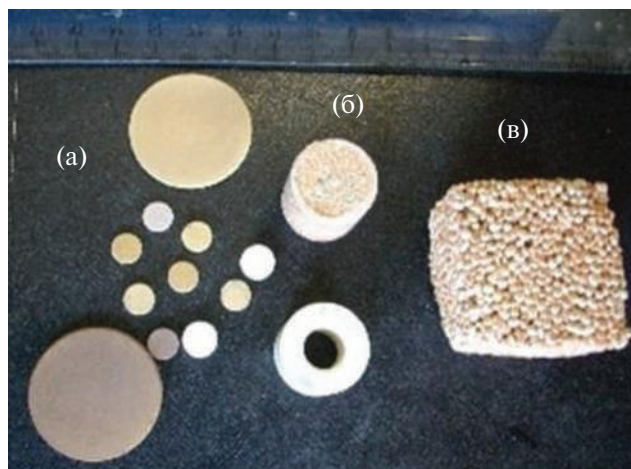


Рис. 1. Таблетированные (а) и блочные (б) КСАМ для использования в качестве осушающих элементов в электронной технике; блочные продуваемые осушители (в), применяемые во фреоновых контурах холодильной техники.

КСМ-5 и КСС-4 вместе с фторопластовыми (Ф-4Д), полиамидными (СФ-2) и полиакриламидными (ПАА) связующими [2].

При формировании блочных КСАМ стоит проблема блокировки пористой структуры адсорбентов связующим материалом. Улучшения диффузионных характеристик КСАМ можно добиться путем изменения дисперсности [19], количества [20] и природы связующего, условий получения КСАМ (температура, время созревания гелей), а также введением в состав КСАМ порообразователей [21] (бикарбонат аммония, органические кислоты) [22], органических пиролизующихся материалов (мука, рисовая шелуха, опилки и т.д.) [23, 24]. Вследствие разложения веществ в КСАМ образуются поры, благотворно влияющие на процесс массопереноса.

Получение блочных КСАМ способствует увеличению теплопроводящих свойств материала [25, 26]. Смешение порошка цеолита с силикоалюминатным гелем и заливка полученной суспензии в медную или никелевую пену (состав композита 65 мас. % цеолита + связующее и 35 мас. % металла) с дальнейшим прессованием и термообработкой при тем-

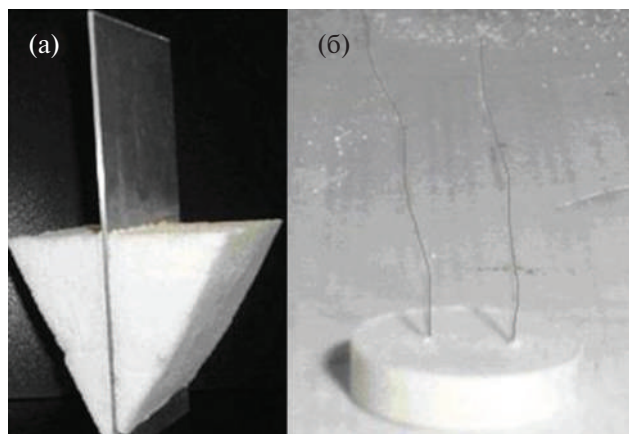


Рис. 2. Блочный КСАМ (КСКГ + золь кремниевой кислоты) с введенным теплопроводящим элементом (а) и таблетированный КСАМ (цеолит + СФ-2) с внедренной нагревательной петлей (б).

пературе 1000°C [26] позволяют получить блочное изделие с повышенной теплопроводностью (табл. 4).

Следующим шагом в развитии сорбционной техники стало создание сорбционных устройств, обеспечивающих воздействие на сорбционное равновесие различных форм энергии. При регенерации сорбционного материала (десорбции) большая часть тепловой энергии рассеивается в окружающую среду, равномерный прогрев материала требует больших затрат времени или сильного перегрева материала. Решением проблемы является ввод теплопроводящего элемента внутрь сорбционно-активного материала (рис. 2а) [27, 28].

Введение теплопроводящего элемента также позволяет осуществлять отвод тепла адсорбции от блочного адсорбента, что способствует повышению кинетических характеристик работы материала (рис. 3).

Интенсификация процесса десорбции возможна при приложении электромагнитного поля совместно с тепловой десорбцией. Известно, что сообщение молекуле путем нагрева значительного количества кинетической энергии способствует ослаблению ее связи с поверхностью сорбента, на которой она адсорбирована. Воздействовать на связь сорбирован-

Таблица 4. Теплофизические характеристики сорбирующих материалов [19]

Форма материала	Теплопроводность, Вт/(м К)		Коэффициент теплопередачи от стенки к блоку, В/(м ² К)	
	шихта	блок	шихта	блок
Гранулы	0.09	0.36	20	45
Порошок + никелевая пена	—	1.7	—	110
Порошок + медная пена	0.17	8.0	35	180

Таблица 5. Энергетические характеристики процесса тепловой десорбции

Время регенерации, мин	Без воздействия ЭМП, $H = 0$		Под воздействием ЭМП, $H = 3$ кА/м	
	Q , кДж	степень регенерации, η , мас. %	Q , кДж	степень регенерации, η , мас. %
20	11	69	14	78
40	22	80	27	88
60	33	84	—	—

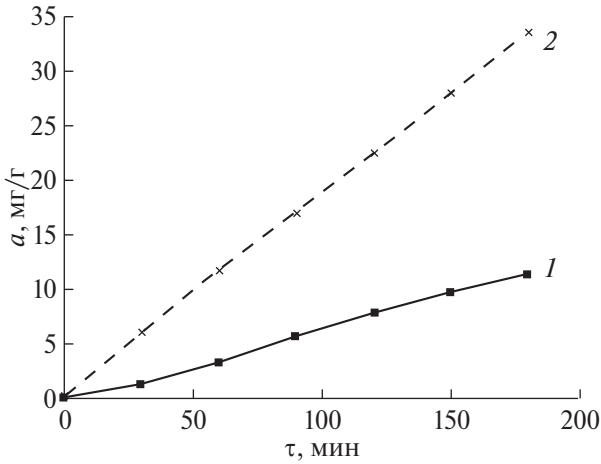


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции паров воды без охлаждения (1) и с охлаждением (2) блочного КСАМ путем отвода тепла по теплопроводящему элементу (КСАМ на основе силикагеля марки КСКГ и золя кремниевой кислоты) [20]. a – величина адсорбции паров воды.

ной молекулы с поверхностью можно и путем приложения энергии электромагнитного воздействия, что также приводит к ее ослаблению. Совместить тепловое и электромагнитное воздействие можно внедрением соленоида в блочный или таблетированный КСАМ (рис. 26).

В табл. 5 приведены энергетические характеристики процессов тепловой и совмещенной с электромагнитным воздействием десорбции. Приведенные данные характеризуют вклад энергии Q электромагнитного поля (ЭМП) в общее количество энергии, необходимой для проведения процесса. Данный вклад составляет четверть от общей энергии, затраченной на процесс регенерации, и позволяет повысить степень регенерации до 88% в области остаточной емкости адсорбента, характеризующейся наи-

большей энергией удерживания адсорбированных компонентов.

Большое распространение КСАМ с теплопроводящим элементом получили при создании адсорбционных холодильных ячеек. Одной из перспективных конструкций адсорбционного устройства является оребренная трубная ячейка с нанесенным слоем адсорбента [29].

Нанесение сорбционного материала возможно методами *in situ*, т.е. кристаллизацией алюмофосфатов типа $AlPO$ и $SAPO$ на ребрах адсорбционной ячейки [30], приклеиванием готового сорбента с дальнейшим закреплением связующим [31], окутанием ячейки в суспензию, содержащую сорбент и связующее, с дальнейшей сушкой и спеканием [32]. На рис. 4 показаны адсорбционные оребренные ячейки с адсорбентами, нанесенными различными методами.

Развитие таких адсорбционных ячеек направлено на поиск оптимального соотношения тепло- и массопереноса в слое сорбента. Нахождение оптимума позволит повысить удельную мощность охлаждения адсорбционных холодильных устройств.

Как было указано выше, функционирование химической промышленности сопровождается образованием отходов различного состава и строения. Одним из направлений их использования могут быть технологические решения, направленные на получение сорбирующих материалов.

Технологии получения сорбционно-активных материалов из техногенных отходов

Спектр неорганических отходов, перспективных для получения сорбционно-активных материалов, достаточно широкий. Например, зола уноса является тонкодисперсным остатком сгорания твердого топ-

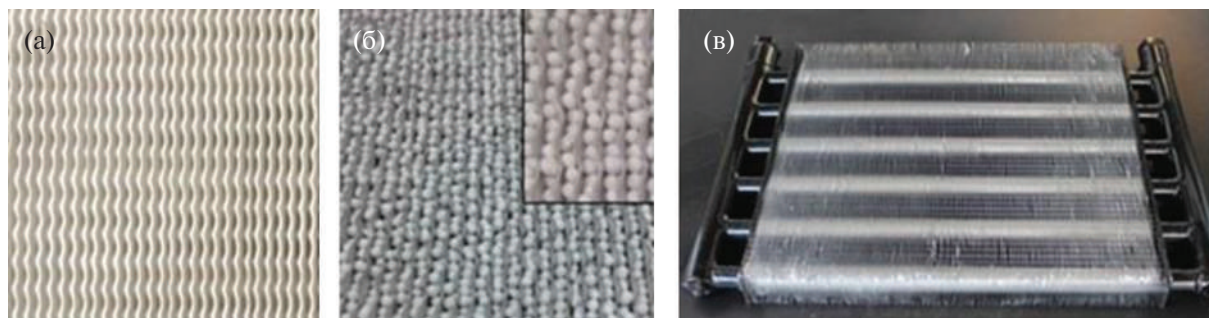


Рис. 4. Ячейка с нанесенным слоем наполнитель + связующее (а), ячейка с гранулированным сорбентом (б), пустая ячейка (в) [25].

лива на угольных ТЭЦ. По фазово-минералогическому составу золу уноса разделяют на кремниевую, кремниво-глиноземистую и кальциевую (кремниво-известковая), по химическому составу золы классифицируют на кислые и основные [3]. В зависимости от фазового и химического состава выбирают технологию переработки. В работе [33] для получения цеолитов использовали золу с содержанием SiO_2 57.78 мас. % и Al_2O_3 18.25 мас. %. Катионообменная емкость полученных цеолитов превышает таковую золы в 5–6 раз.

Другим примером использования золы уноса является удаление паров ртути из дымовых газов электростанций. В работе [34] использовали необработанную кремниво-известковую золу состава SiO_2 32.5 мас. %, CaO 25.7 мас. %, C 19.0 мас. % для удаления паров ртути из системы, моделирующей параметры и состав дымовых газов. Удельная площадь поверхности исследуемой золы составляла $3.55 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор — $0.005 \text{ см}^3/\text{г}$. Проведенное исследование показало, что эффективность удаления ртути на кремниво-известковой золе достигает 82%, в то время как для сорбентов типа МСМ-41 и глауконита — всего 18.7 и <5% соответственно.

Отходы строительной области являются перспективными материалами для получения сорбентов разной направленности. В работе [35] показано, что крошка бетона (фракция 2–5 мм) является эффективным сорбентом фосфора из сточных вод. Сорбционная емкость сорбента достигает 6.88 мг/г при исходной концентрации 15 мг/л, при этом эффективность процесса достигает 90%. Высокие сорбционные свойства объясняются образованием соединений с компонентами бетонов (гидроксиды Ca , Mg , Si , Al) с малым произведением растворимости. Авторами предложен следующий механизм сорбции фосфора:

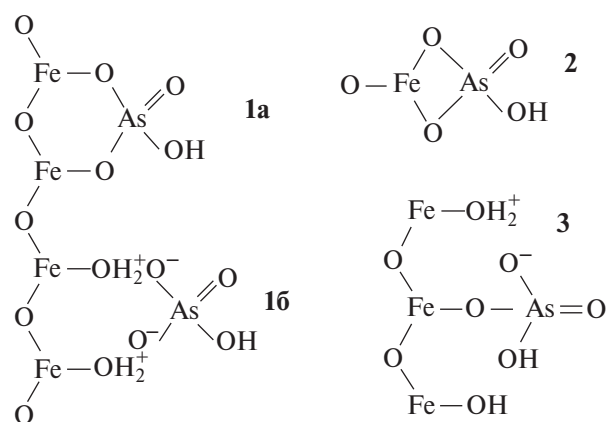
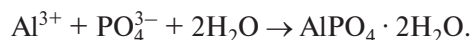
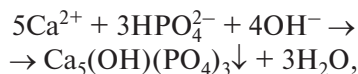


Рис. 5. Различные типы связей между арсенатом и оксидом железа: 1 — двухъядерный бидентатный комплекс (а — хемосорбция, б — физическая сорбция), 2 — моновъядерный бидентатный комплекс (хемосорбция), 3 — монодентатный комплекс (хемосорбция).



Другим многотоннажным отходом являются отходы металлургической промышленности. В работе [36] приведен обзор современных способов использования доменных шлаков (CaO , MgO , Fe_xO_y), гидролизированных с образованием оксигидроксидов, в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от различных катионов и анионов. Приведено два примера механизма сорбции мышьяка из водных сред:



Также в работе сообщается о типах полуметаллической связи с поверхностью железистых оксидов шлака (рис. 5).

Приведенные данные [36] показывают, что эффективность извлечения мышьяка $\text{As(III)}/\text{As(V)}$ из воды при концентрации 10 мг/л и дозе адсорбента,

равной 10 г/л, варьирует в пределах 70–100%. Стоимость данных отходов составляет 12 \$/т стального шлака, что в 80 раз ниже стоимости традиционных активных углей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показан процесс развития технологии получения сорбционно-активных материалов от монокомпонентных систем в виде гранул до блочных сорбционных устройств с возможностью влиять на сорбционное равновесие использованием различных форм энергии. Создание сорбирующих изделий и устройств на основе композиционных сорбционно-активных материалов в настоящее время находит новое применение, это процессы КБА, адсорбционное получение холода, процессы высокоэффективной осушки.

Показаны различные направления получения сорбентов разной природы из техногенных отходов. По отношению к водной среде механизмы адсорбции на техногенных отходах можно разделить на ионный обмен на цеолитовых структурах, известкование, связанное с образованием соединений с малым произведением растворимости, и ферритизацию с формированием малорастворимых ферритов с поверхностными оксидами железа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30029).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: Колосс, 2009. 183 с.
2. Самонин В.В., Подвизников М.Л., Никонова В.Ю. и др. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб.: Наука, 2009. 271 с.
3. Истомина К.Р., Бургунутдинов К.А., Хусаинова К.А. // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. 2022. № 1. С. 36.
<https://doi.org/10.15593/24111678/2022.01.05>
4. Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Зотов А.С. и др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 8. С. 1284.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
6. Фаустова Ж.В., Слижов Ю.Г. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 3. С. 276.
7. Costa J.A.S., de Jesus R.A., Santos D.O. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 291. P. 109698.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109698>
8. Costa J.A.S., de Jesus R.A., Santos D.O. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 3. P. 105259.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105259>
9. Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А.В. и др. // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 5. С. 522.
<https://doi.org/10.31857/S0132665123600188>
10. Хомидов Ф.Г., Кадыров З.Р., Усманов Х.Л. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 6. С. 654.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23060167>
11. Ульянова М.А., Гурова А.С., Шредер В.Е. // Вестник Тамбовского гос. техн. ун-та. 2006. Т. 12. № 1. С. 83.
12. Медведев Д.А., Зотов Р.А., Рубанов А.Е. и др. Пат. РФ № 2700999.
13. Постернак Н.В., Ферапонтова Ю.А., Ферапонтова Л.Л. и др. // Перспективные материалы. 2019. № 6. С. 36.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-6-36-44>
14. Самонин В.В., Подвизников М.Л., Спиридонова Е.А. Сорбционные технологии защиты человека, техники и окружающей среды. СПб.: Наука, 2021. 531 с.
15. Акулинин Е.И., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И. // Вестник Тамбовского гос. техн. ун-та. 2017. Т. 23. № 1. С. 85.
<https://doi.org/10.17277/vestnik.2017.01.pp.085-103>
16. Ульянова М.А., Андреев В.П., Ломовцева Е.Е. и др. // Вестник международной академии холода. 2011. № 4. С. 54.
17. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И. // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 62.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2017.1.11432>
18. Chenxi Wang, Lingji Hua, Hongzhi Yan et al. // Joule. 2020. V. 4. № 2. P. 435.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.12.005>
19. Самонин В.В., Федоров Н.Ф. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 1. С. 51.
20. Glaznev I.S., Koptuyug I.V., Aristov Y.I. // Microporous Mesoporous Mater. 2010. V. 131. P. 358.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.01.014>
21. Gordeeva L., Aristov Y. // Energies. 2022. V. 15. № 20. P. 7551. <https://doi.org/10.3390/en15207551>
22. Strauss R., Schallenberg K., Knocke K.F. // Proc. Int. Symp. Solid Sorption Refrigeration. 1992. 227 p.
23. Manap N.R.A., Jais U.S. // Mater. Res. Innovations. 2009. V. 13. № 3. P. 382.
<https://doi.org/10.1179/143307509X441621>
24. Rat'ko A.I., Ivanets A.I., Azarov S.M. // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 7. P. 778.
<https://doi.org/10.1134/S0020168508070182>
25. Zheng X., Ge T.S., Jiang Y. et al. // Int. J. Refrigerat. 2015. V. 51. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.11.015>

26. Guillemot J.J., Choisier A., Chalfen J.B. et al. // Heat Recovery Systems and CHP. 1993. V. 13. № 4. P. 297. [https://doi.org/10.1016/0890-4332\(93\)90052-W](https://doi.org/10.1016/0890-4332(93)90052-W)
27. Самонин В.В., Ивачев Ю.Ю. // Хим. промышленность. 2003. Т. 80. № 11. С. 574.
28. Акулинин Е.И., Гладышев Н.Ф., Дворецкий Д.С. и др. Пат. РФ № 2625873.
29. Poyelle F., Guillemot J.J., Meunier F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. № 1. P. 298. <https://doi.org/10.1021/ie9802008>
30. Bauer J., Herrmann R., Mittelbach W. et al. // Int. J. Energy Res. 2009. V. 33. P. 1233. <https://doi.org/10.1002/er.1611>
31. Frazzica A., Földner G., Sapienza A. et al. // Appl. Therm. Eng. 2014. V. 73. № 1. P. 1022. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.09.004>
32. McCague C., Huttema W., Fradin A. et al. // Appl. Therm. Eng. 2020. V. 173. P. 115219. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115219>
33. Котова О.Б., Шабалин И.Л., Котова Е.Л. // Записки Горного института. 2016. Т. 220. С. 526. <https://doi.org/10.18454/PMI.2016.4.526>
34. Wdowin M., Macherzyński M., Panel R. et al. // Miheralog. Soc. Poland. 2020. V. 51. P. 17.
35. Deng Y., Wheatley A. // Int. J. Environ. Research Public Health. 2018. V. 15. № 2. P. 357. <https://doi.org/10.3390/ijerph15020357>
36. Mercado-Borrayo B.M., Gonzalez-Charvez J.L., Ramirez-Zamora R.M. // J. Sustainable Metall. 2018. V. 4. P. 50. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0158-4>

PROMISING DIRECTIONS FOR PRODUCTION AND APPLICATION OF INORGANIC SORBENT MATERIALS

V.V. Samonin^{a,*}, E. A. Spiridonova^a, S.P. Khokhlachev^a, and M. L. Podvyaznikov^a

^a Saint Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, 190013 Russia

*e-mail: samonin@lti-gti.ru

This work highlights modern approaches to the production and areas of practical application of composite sorption-active materials based on inorganic sorbents. The physicochemical properties and parameters of the porous structure of composite sorbents are shown. Emphasis is placed on controlled sorption processes using various types of energy by means of an example of inorganic sorbents. Methods for producing sorption materials from alternative raw materials represented by inorganic technogenic waste are analyzed.

Keywords: composite sorption-active material, block sorbent, sorption device, waste

СОРБИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЧЕЛОВЕКА,
ТЕХНИКИ И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 544.22

НАПРАВЛЕННЫЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКАТОВ
РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ
ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ

© 2024 г. О. Ю. Голубева^а, *, Ю. А. Аликина^а, Е. Ю. Бразовская^а, Н. Ю. Ульянова^а

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

* e-mail: olga_isc@mail.ru

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Представлены результаты анализа и экспериментальных исследований синтетических алюмосиликатов (монтмориллонитов, каолинитов, цеолитов) с целью их применения в медицине, а именно: в области энтеро- и гемосорбции, при разработке систем адресной доставки лекарственных препаратов с пролонгированным и pH-контролируемым выходом активного вещества в различных средах, а также в качестве компонентов раневых покрытий. Монтмориллониты, алюмосиликаты подгруппы каолинита с различной морфологией частиц и цеолиты структурных типов Beta, Rho и Y получены в гидротермальных условиях и охарактеризованы при помощи комплекса физико-химических методов исследования. Представлены результаты изучения адсорбции и десорбции модельных лекарственных препаратов (тиамина гидрохлорида, 5-фторурацила) из пористых алюмосиликатных матриц разного химического состава в различных средах, моделирующих среды организма; адсорбции маркеров эндогенной интоксикации (например, метиленового голубого); способности алюмосиликатов к биodeградации в средах организма, а также результаты исследования биологической активности, в частности цитотоксичности и гемолитической активности, синтетических алюмосиликатов. Выявлены большие перспективы применения синтетических алюмосиликатов для получения нетоксичных высокоэффективных сорбентов медицинского назначения и носителей лекарственных препаратов.

Ключевые слова: монтмориллонит, каолинит, цеолиты, адсорбция, биологическая активность

DOI: 10.31857/S0044457X24030154 EDN: YDKTNL

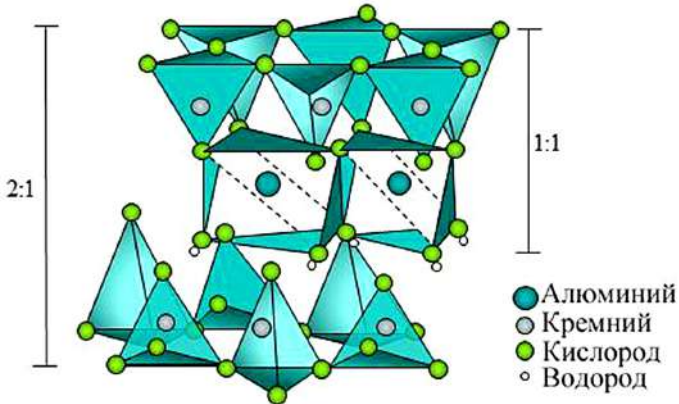
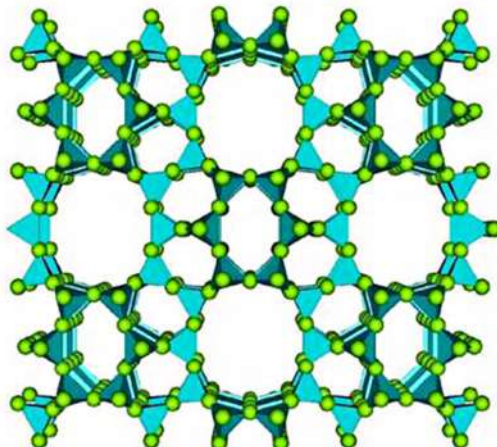
ВВЕДЕНИЕ

К алюмосиликатам относят природные и синтетические силикаты, комплексные анионы которых содержат кремний и алюминий [1, 2]. К гидроалюмосиликатам относят прежде всего цеолиты и глинистые минералы (монтмориллонит (МТ), галлуазит, каолинит, тальк, хризотил и др.) [3]. Такие соединения характеризуются значительным содержанием структурной и физически связанной воды, а также имеют на поверхности брэнстедовские и льюисовские кислотные центры, которые обуславливают эффективное применение ряда алюмосиликатов, например цеолитов и монтмориллонитов, в катализе [4–8]. Основной строительной единицей всех алюмосиликатов являются кремнекислородные тетраэдры, которые могут сочленяться друг с другом разными способами, образуя сложные комплексные анионные радикалы и формируя большое разнообразие кристаллических структур (табл. 1). Благодаря особенностям кристаллической структуры [9, 10] гидроалюмосиликаты характеризуются высокими ионообменными и молекулярно-ситовыми свой-

ствами, способностью к влагопоглощению и высокой сорбционной емкостью [11–14]. Это привело к тому, что природные пористые алюмосиликаты давно и широко применяются в различных областях промышленности для осушения газов, очистки промышленных и сточных вод, в качестве кормовых добавок в сельском хозяйстве, в косметологии, парфюмерии и т.д.

Слоистые и каркасные алюмосиликаты обладают целым рядом характеристик, позволяющих говорить о перспективах их применения в медицине. Помимо значительной сорбционной емкости в отношении веществ с различной молекулярной массой и ионгенностью они способны адсорбировать экссудат, бактерии, экзотоксины, микроорганизмы, фибриноген, продукты распада тканей, а также обладают высокой сорбционной способностью в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий [15–17]. Установлено, что природные минерал-сметитовые комплексы имеют явно выраженные биологически активные свойства, в том числе способны активизировать регенерацию поврежденных тканей

Таблица 1. Схемы кристаллических структур слоистых силикатов (со структурами 2 : 1 и 1 : 1) и каркасных алюмосиликатов [62] и их основные особенности, определяющие их использование в медицине

Слоистые силикаты		Каркасные силикаты
		
Монтмориллонит (2 : 1)	Галлуазит/каолинит (1 : 1)	Цеолиты
— способность к увеличению межслоевого расстояния в широких пределах (от 0.96 нм вплоть до полной эксфолиации слоев)	— способность формировать частицы различной морфологии: нанотрубчатые, пластинчатые, сферические и др.	— регулярная пористая кристаллическая структура — наличие наноразмерных полостей и каналов ($d < 1$ нм) — проявление молекулярно-ситовых свойств

[18]. Кроме того, за счет особенностей кристаллической структуры и свойств поверхности такие алюмосиликаты могут эффективно адсорбировать и осуществлять пролонгированный выход лекарственного вещества из своей пористой матрицы в течение определенного промежутка времени [19–21], а также выступать в качестве матриц-носителей биологически активных компонентов [20, 22–23]. Анализ литературы, посвященной исследованию свойств пористых алюмосиликатов, позволил определить основные существующие и перспективные направления применения пористых алюмосиликатов в медицине и представить их в табл. 2.

Несмотря на очевидные перспективы использования пористых алюмосиликатов в медицине, их внедрение в клиническую практику в настоящее время очень ограничено. Пока единственным применимым в медицине полезным свойством пористых гидроалюмосиликатов (цеолитов и смектитов) является их способность к детоксикации внутренних сред организма [24, 25]. Это связано прежде всего с наличием цитотоксичности у природных минералов, обусловленной разнообразием примесных фаз. Так, например, в минеральной фазе цеолитов в породах встречаются смектиты, халцедон, биотит, хлорит, калиевые полевые шпаты. Кроме того, ограничивает использование природных минералов разнообразие их составов, структурных и пористо-текстурных характеристик, морфологий и размеров

частиц, зависящих от месторождения и глубины забора проб, а также невозможность контролировать данные параметры.

Направленный синтез позволяет решить проблему непостоянства химического и фазового состава природных алюмосиликатов, являющуюся основной причиной появления токсичности. В гидротермальных условиях могут быть получены соединения с заданными характеристиками (химическим составом, размером и морфологией частиц, свойствами поверхности), что позволяет проводить фундаментальные исследования влияния характеристик алюмосиликатов на их биологическую активность, токсичность и сорбционную способность.

В Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова на протяжении многих лет развивалась научная школа, целью которой было изучение гидротермального синтеза и исследование гидроалюмосиликатов, цеолитов и пористых сорбентов. В последние десятилетия сотрудники ИХС РАН значительно расширили свои исследования в направлении изучения механизмов кристаллизации, влияния условий гидротермального синтеза на ход кристаллизации и морфологию слоистых и каркасных алюмосиликатов различных структурных типов. В результате были определены оптимальные условия синтеза и разработаны технологии получения целой линейки пористых алюмосиликатов с заданными

Таблица 2. Направления и перспективы применения пористых алюмосиликатов в медицине на основании анализа литературы и результатов работ сотрудников ИХС РАН

№	Направления применения в медицине	Используемые (изучаемые) природные минералы в данном направлении	Недостатки использования природных минералов	Перспективные синтетические алюмосиликаты для данного направления	Потенциал развития работ с синтетическими алюмосиликатами
1	Энтеросорбция	Диоктаэдрический смектит (препарат “Смекта”, Франция) [24] Цеолиты NaX, NaY [25]	Необходимость обогащения и очистки, проблемы импортозамещения Невозможность контроля характеристик	Монтмориллониты [19, 26–28] Цеолиты [30, 31]	Разработка эффективных энтеросорбентов с высокой сорбционной емкостью в отношении экзо- и эндогенных веществ в ЖКТ (тяжелые металлы, токсины, бактерии, белки, патогены и др.)
2	Гемосорбция	Не используются	Цитотоксичность и гемолитическая активность Невозможность контроля характеристик	Монтмориллониты [29, 30] Цеолиты [30, 31]	Разработка нетоксичных эффективных селективных гемосорбентов с высокой сорбционной емкостью в отношении токсичных, балластных и патогенных компонентов крови
3	Системы доставки ЛВ с пролонгированным выходом	Монтмориллонит [32, 33] Нанотрубки таллуазита [34, 35] (на стадии исследований)	Цитотоксичность и гемолитическая активность Невозможность контроля характеристик	Монтмориллониты различного химического состава [21, 29, 38] Алюмосиликаты подгруппы каолинита с наногубчатой морфологией [36, 37] Цеолит Beta [38]	Разработка систем доставки лекарств с pH-контролируемым выходом ЛВ в средах желудка и кишечника
4	Системы адресной доставки ЛВ	Цеолиты, модифицированные наночастицами магнетита (на стадии исследований) [39, 40]	Цитотоксичность и гемолитическая активность Невозможность контроля характеристик Снижение сорбционной емкости цеолита после модификации	Цеолиты [41–43] Каолиниты со сферической морфологией частиц [30, 37]	Разработка нетоксичных магнитовосприимчивых наноразмерных композиций на основе цеолитов и наночастиц магнетита с высокой сорбционной емкостью в отношении ЛВ
5	Сорбенты для раневой хирургии	Цеолиты (клиноптилолит), опытные разработки [14, 44] Смектиты (цеолито-смектитовые смеси) [14, 45]	Цитотоксичность и гемолитическая активность Невозможность контроля характеристик	Цеолиты (Beta, Y) [31, 46] Монтмориллониты [27–29]	Разработка нетоксичных сорбентов медицинского назначения с высокой сорбционной емкостью в отношении токсичных, балластных и патогенных компонентов
6	Компоненты раневых и ожоговых покрытий	Цеолиты (раневое покрытие “Литопласт”) [47, 48]	Цитотоксичность и гемолитическая активность Невозможность контроля характеристик	Монтмориллониты [27–29] Алюмосиликатные наногубки [36, 37]	Разработка эффективных раневых и ожоговых покрытий с высоким влапоглощением и высокой сорбционной емкостью в отношении маркеров эндотенной интоксикации
7	Сорбенты с антимикробной активностью	Цеолиты (Арголит, патент [49, 50]) Монтмориллонит-содержащие глины [51, 52] Нанотрубки таллуазита [53]	Цитотоксичность и гемолитическая активность Невозможность контроля характеристик Низкая сорбционная емкость	Монтмориллониты [54, 55] Цеолит Beta [23, 56]	Разработка сорбционно-активных материалов, обладающих комплексным влиянием на течение раневых инфекций
8	Сорбенты с противопухольной активностью для терапии сопровождения	Цеолиты (на стадии исследований) [57, 58]	Цитотоксичность и гемолитическая активность Невозможность контроля характеристик	Цеолиты, модифицированные наночастицами серебра [23]	Разработка сорбентов с противоопухольной активностью для снижения побочных эффектов химиотерапевтического лечения

характеристиками. Так, был разработан метод гидротермального синтеза алюмомагниевого монтмориллонита состава $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$. Впервые показано, что в гидротермальных условиях можно проводить направленный синтез слоистых силикатов со структурой монтмориллонита с заданными характеристиками, такими как химический состав, размер частиц, свойства поверхности, катионообменная емкость, микроструктурные и пористо-текстурные характеристики. Установлено влияние условий гидротермального синтеза на ход кристаллизации и морфологию слоистых силикатов со структурой галлуазита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и каолинита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), а также исследованы условия взаимной трансформации слоистых наноструктур с различной морфологией [36, 37]. Определены оптимальные условия синтеза алюмосиликатов подгруппы каолинита с заданной морфологией частиц: пластинчатой, сферической, губчатой и трубчатой. Впервые показана возможность синтеза наногубчатых алюмосиликатов [37]. Определены либо оптимизированы условия синтеза цеолитов различных структурных типов с заданным размером частиц и различной пористостью [46, 60, 61].

Проведены обширные исследования по изучению возможности использования синтетических алюмосиликатов для решения задач медицины [19, 23, 26–31, 36–38, 41–43, 54–56] (табл. 2). В статье представлены наиболее интересные и важные результаты, связанные с изучением особенностей адсорбции и десорбции модельных лекарственных препаратов из пористых алюмосиликатных матриц различного химического состава в средах, моделирующих биологические жидкости организма, адсорбции маркера интоксикации метиленового голубого (МГ), способности алюмосиликатов к биодеградации в средах организма, а также с изучением биологической активности, в частности цитотоксичности в отношении эндотелиальных клеток человека Ea.hy926 и гемолитической активности¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алюмосиликаты со структурой монтмориллонита и каолинита синтезировали путем гидротермальной обработки высушенных гелей соответствующего состава. Химический состав и условия синтеза образцов приведены в табл. 3. Исходные гели готовили с использованием тетраэтоксисилана (ТЕОС) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (о. с. ч., АО “Экос-1”), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., Нева Реактив), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., Нева

Реактив), HNO_3 (х. ч., 65 мас. %, Нева Реактив), NH_4OH (о. с. ч., Сигма Тек) и этилового спирта по методикам [26, 63]. Нитраты алюминия, магния и натрия в необходимых количествах растворяли в воде с добавлением этилового спирта, в полученную смесь вливали ТЕОС и проводили осаждение раствором NH_4OH до величины $\text{pH} > 8$. Полученный гель сушили при температуре 100°C в течение 24 ч, затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч с целью разложения нитратов, удаления воды, органических соединений и образования геля на основе соответствующих оксидов. Высушенные гели подвергали гидротермальной обработке в автоклавах в различных условиях (табл. 3).

Синтезированы цеолиты трех структурных типов: Beta, Y и Rho, значительно различающиеся по соотношению Si/Al (13, 1.9 и 3.7 соответственно) и пористости (диаметр внутренних полостей и каналов меняется в диапазоне от 0.36 до 0.75 нм). В основе синтеза цеолитов лежит метод гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей в присутствии катионов органических оснований. Синтез цеолитов проводили путем гидротермальной обработки гелей соответствующего состава с использованием следующих органических структурообразующих агентов: тетраэтиламмония гидроксида для цеолита Beta и краун-эфира 18-С-6 для цеолита Rho [64]. Цеолит Y синтезировали без применения структурообразующих агентов по методике, описанной в работе [65]. В качестве исходных реагентов для синтеза цеолитов использовали реактивы фирмы Sigma Aldrich высокой степени чистоты: тетраэтиламмония гидроксид $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH})$, 35%-ный водный раствор), краун-эфир (18-С-6, Acros), гидроксид цезия (CsOH , 50 мас. %-ный водный раствор), алюминат натрия (Al_2O_3 50–51 мас. %, Na_2O 40–45 мас. %, Fe_2O_3 0.05 мас. %), гидроксид натрия (50%-ный водный раствор), силикатный золь (SiO_2 40 %, LUDOX HS-40), жидкое стекло (SiO_2 30.8 мас. %, Na_2O 11.3 мас. %, АО “ЛенРеактив”), натрий хлористый NaCl (ч., Нева Реактив), калий хлористый KCl (х. ч., Нева Реактив). Условия гидротермальной обработки представлены в табл. 3.

Продукты кристаллизации промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 24 ч. Исходные цеолиты предварительно прокаливали в течение 4 ч при температуре 300–550°C с целью удаления сорбированной воды и остатков органических молекул (краун-эфира, тетраэтиламмония), а затем проводили процедуру декатионирования.

¹ Гемоллиз — это процесс разрушения эритроцитов с выходом гемоглобина в плазму крови.

Таблица 3. Условия гидротермального синтеза и основные характеристики образцов

Название образцов	Обозначения образцов	Химическая формула (по синтезу)	Условия синтеза				Морфология	Удельная поверхность, м ² /г
			t, °C	P, атм	τ, сут	pH среды		
Монтмориллониты	MT	Na _{2x} (Al _{2(1-x)} Mg _{2x})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O	250–400	700	3–12	7	Слоистые и губчатые структуры	от 170 до 460 (в зависимости от состава и условий синтеза)
Алюмосиликаты со структурой каолинита (каолинит и галлуазит)	Kaol-пластины	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ · nH ₂ O	350	700	4		Пластины	10–20
	Kaol-сферы		220	200	3	7	Сферы	200–250
	Kaol-губки		220	200	3	12	Губки	400–500
	Gal-трубки		350	700	2	2.5	Трубки*	40–50
Цеолиты	Beta	Na ₇ [Al ₇ Si ₅₇ O ₁₂₈]	140	0.1–	2	13–14	Сферы	800–850
	Rho	(Na,Cs) ₁₂ (H ₂ O) ₄₄ [Al ₁₂ Si ₃₆ O ₉₆]	120	0.2	8	13–14	Сферы	900–950
	Y	Na ₅₈ (H ₂ O) ₂₄₀ [Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄]	75		1	13–14	Сферы	550–600

* В ряде случаев в исследованиях использовали природные галлуазитовые нанотрубки (Sigma Aldrich).

Полученные образцы комплексно исследовали с помощью физико-химических методов анализа. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов проводили на дифрактометрах D8-Advance (Bruker) и SmartLab (Rigaku Corporation) с CuK_α-излучением. Содержание кремния определяли гравиметрическим методом в виде хинолята кремнемолибденовой кислоты с точностью ±0.08 отн. % [66], содержание алюминия — методом комплексонометрического титрования при pH 5 с точностью ±1 отн. % [67], содержание натрия, калия и цезия в исследуемых образцах — методом атомно-абсорбционной спектроскопии (Thermo Scientific iCE 3000, США). Текстульные параметры материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, Бойнтон-Бич, США). Удельную поверхность образца рассчитывали методом БЭТ с использованием программы NOVWin (США). Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss Merlin (Oberkochen, Германия) с автоэмиссионным катодом. Электрокинетический (дзета) потенциал образцов рассчитывали по уравнению Хюккеля с помощью анализатора размера частиц и ζ-потенциала NaniBrook 90 PlusZeta (Brookehaven Instruments Corporation, США). Определение катионообменной емкости (КОЕ) образцов проводили по обменной реакции с ионами гексаамминкобальта [Co(NH₃)₆]³⁺. Концентрацию модельных препаратов (МГ, тиамин гидрохлорид, 5-фторурацил (5-ФУ), белки) определяли с использованием УФ-спектрофотометра LEKISS2109UV.

Магнитный наноккомпозит Beta-Fe₃O₄ исследовали на способность к биодegradации в среде синтетической биологической жидкости (СБЖ), имитирующей условия среды организма [68]. Эксперимент проводили в термостате при температуре 37°C в течение четырех недель. Фазовый состав образца оценивали с помощью рентгенофазового анализа.

Исследования гемолитической активности в отношении клеток крови и цитотоксичности в отношении эндотелиальных клеток человека Ea.hy926 были выполнены в лаборатории альтернативных антимикробных биопрепаратов научно-образовательного центра “Молекулярные основы взаимодействия микроорганизмов и человека” научного центра мирового уровня “Центр персонализированной медицины” ФГБНУ “ИЭМ” с использованием стандартизированных методик [37]. Для определения способности исследуемых образцов повреждать мембраны эукариотических клеток использовали гемолитический тест [29, 30]. Диапазон исследуемых концентраций составлял от 0.3 до 10 мг/мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния условий синтеза на ход кристаллизации алюмосиликатов, а также возможности их трансформации в гидротермальных условиях позволило синтезировать ряд образцов различных структурных типов и с разной морфологией частиц (рис. 1).

В условиях направленного гидротермального синтеза были получены слоистые силикаты со структурой монтмориллонита систематически меняюще-

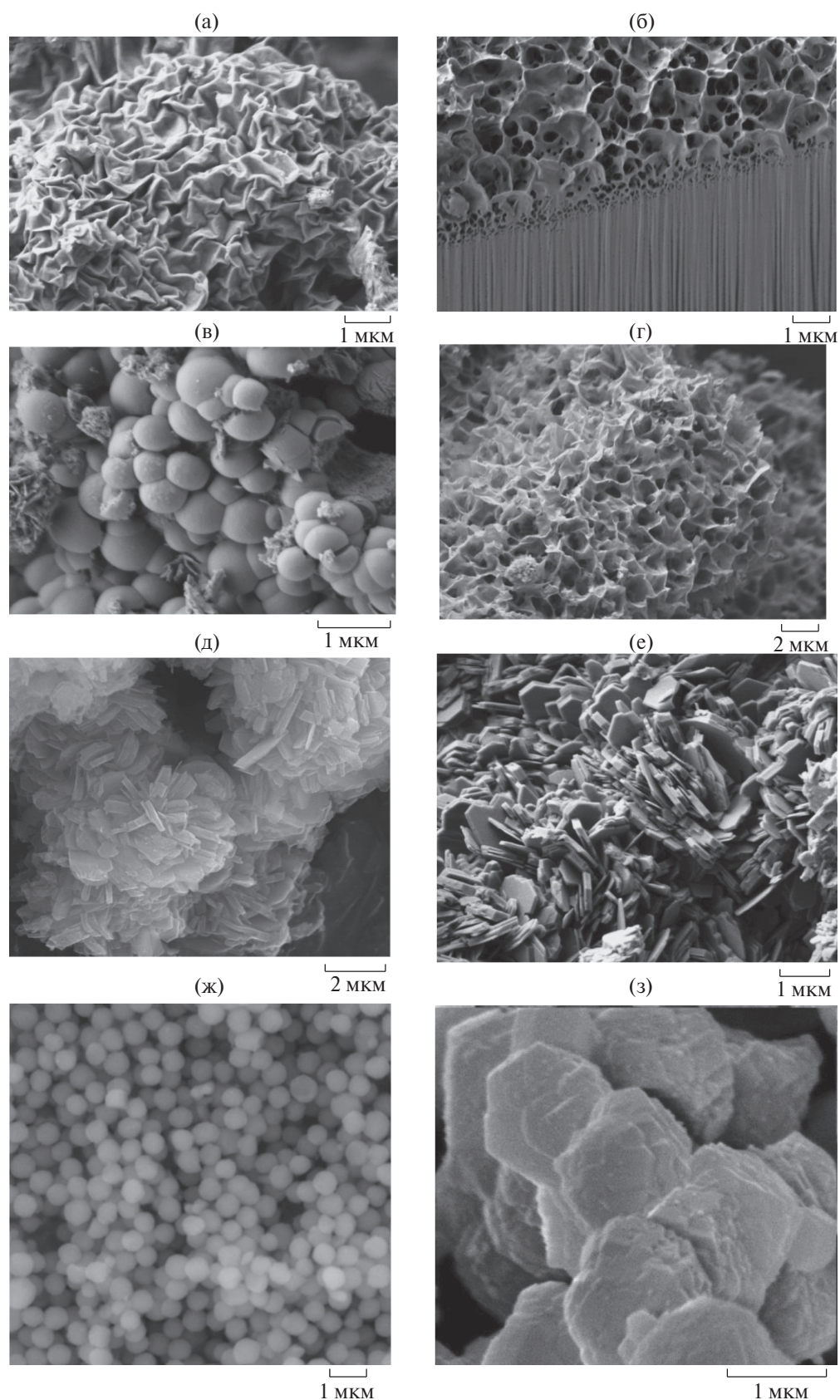


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов синтезированных алюмосиликатов: а, б – монтмориллониты, полученные в различных условиях; в, г, д, е – алюмосиликаты подгруппы каолинита со сферической, губчатой, трубчатой и пластинчатой морфологией соответственно; ж, з – цеолиты Beta и Rho.

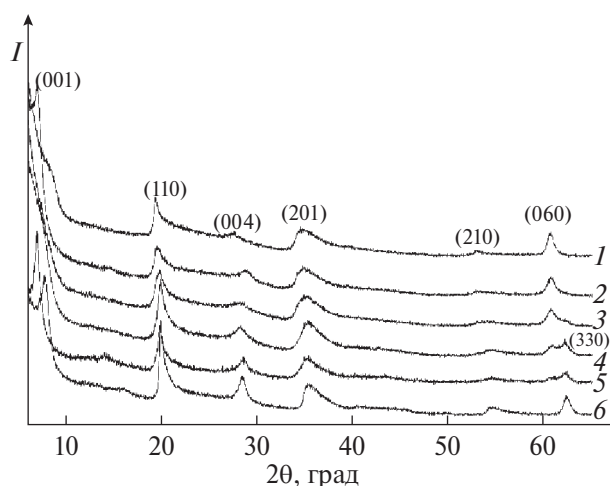


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов МТ, синтезированных в гидротермальных условиях в течение 3 ч при 350°C и 70 МПа: 1 – МТ-Al0.2, 2 – МТ-Al0.5, 3 – МТ-Al0.6, 4 – МТ-Al0.8, 5 – МТ-Al1.0, 6 – МТ-Al1.8 (обозначения образцов представлены в табл. S1).

гося состава с различной степенью изоморфного замещения атомов магния в октаэдрических слоях на алюминий (рис. 2), о чем свидетельствует положение характерных пиков отражений hkl . По мере увеличения содержания оксида алюминия в образцах (от МТ-Al0.2 к МТ-Al1.8) отмечается переход диоктаэдрической структуры образцов в триоктаэдрическую¹, сопровождаемый постепенным исчезновением полосы отражения при $2\theta = 60.6^\circ$ и ее появлением при $2\theta = 62.3^\circ$. Как показали исследования, контролируемое изменение химического состава и структуры монтмориллонита позволяет регулировать распределение активных центров на поверхности монтмориллонитов, ζ -потенциала поверхности, а также приводит к различиям в катионообменной емкости образцов (рис. 3), величине удельной поверхности, сорбционной емкости и влагопоглощению образцов [20, 26, 27, 59].

Проведены исследования сорбционной емкости образцов монтмориллонита и цеолитов в отношении катионов тяжелых металлов (свинца и меди), маркеров эндогенной интоксикации (на примере МГ [25]), модельных (тиамин гидрохлорид) и реальных лекарственных противоопухолевых препаратов (5-ФУ), а также молекул белковой природы различного молекулярного веса и ионогенности (окситоцин, альбумин, иммуноглобулин), имитирующих патологические белковые соединения [20, 26–30,

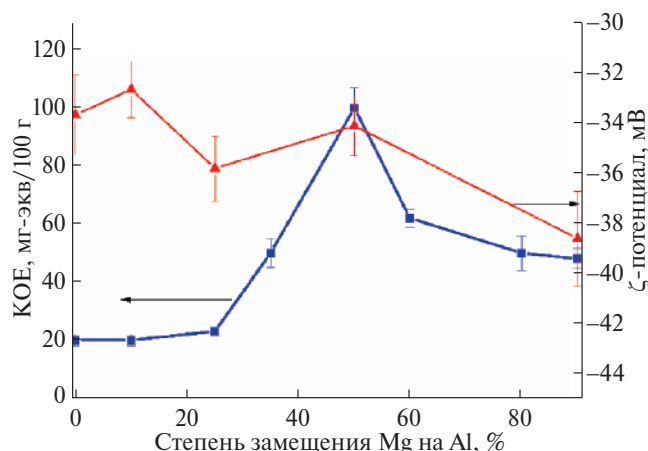


Рис. 3. Зависимость величины катионообменной емкости (■) и ζ -потенциала (▲) образцов МТ от степени замещения магния на алюминий в октаэдрических слоях.

38, 59]. На основании проведенных исследований установлено, что синтетические монтмориллониты являются более эффективными сорбентами по сравнению с природными бентонитами и другими известными сорбентами (активированный уголь).

С целью изучения возможности применения синтетических слоистых силикатов со структурой монтмориллонитов в качестве носителей лекарственных препаратов выполнены исследования десорбции модельного лекарственного препарата тиамин гидрохлорида (витамина В1) из алюмосиликатных матриц, предварительно им насыщенных. Динамику высвобождения (витамина В1) изучали *in vitro* в водных средах с различными значениями pH среды в статических условиях. Исследования высвобождения витамина В1 из матриц МТ проводили в средах, моделирующих среды желудка (pH 1.2) (рис. 4) и кишечника (pH 7.4) (рис. 5). Как показали результаты исследований высвобождения витамина В1 из матриц МТ, характер десорбции определяется составом МТ и pH среды.

Характер профиля десорбции тиамин гидрохлорида из исследуемых образцов показывает, что все образцы позволяют осуществлять пролонгированный выход лекарственных веществ. Время достижения равновесия составляет в среднем 350–400 мин, что позволяет говорить о возможности разработки эффективных систем для пролонгированного выхода. При этом в зависимости от поставленной задачи, которую необходимо решить с помощью системы доставки лекарственного вещества (ЛВ), например, осуществить пролонгированный выход в желудке или при использовании лекарства, разлагающегося в кислой среде, обеспечить минимальный выход в кислой среде и последующий пролонгированный выход в

¹ Монтмориллониты (сметиты) могут быть диоктаэдрическими, если две трети позиций в октаэдрических слоях заняты трехвалентными катионами, и триоктаэдрическими, если все позиции заняты двухвалентными катионами.

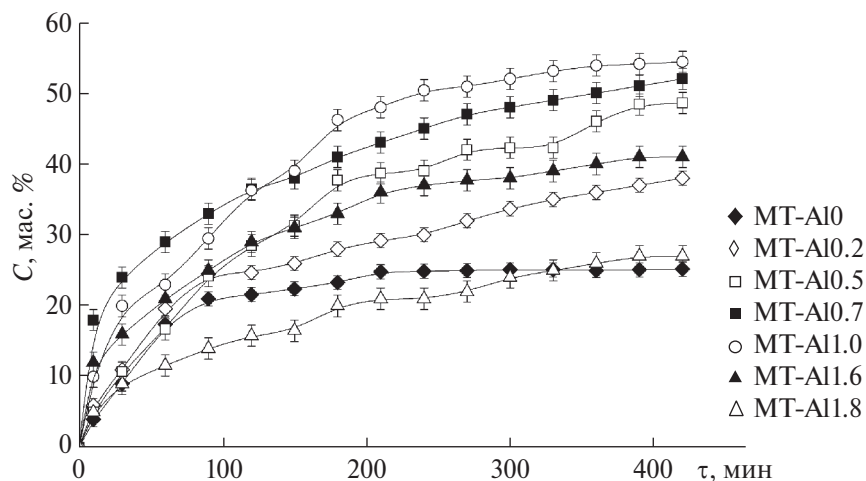


Рис. 4. Профиль десорбции тиамин гидрохлорида из MT различных составов в модельной среде желудка (pH 1.2).

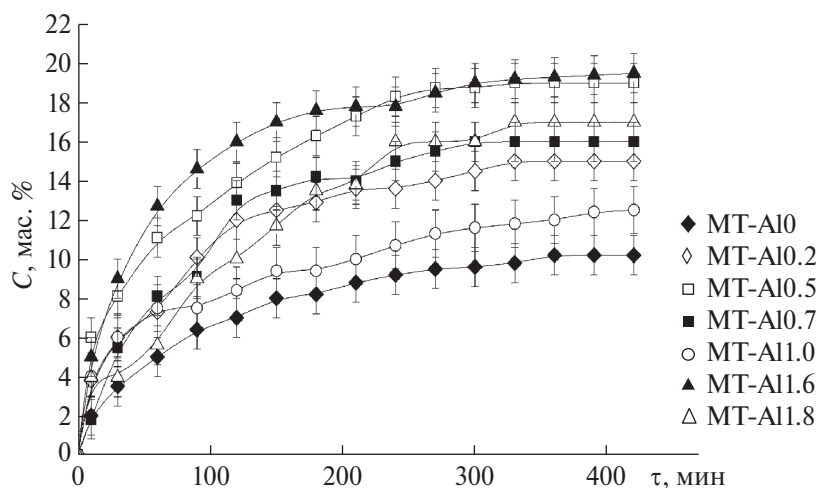


Рис. 5. Профиль десорбции тиамин гидрохлорида из MT различных составов в модельной среде кишечника (pH 7.4).

кишечнике, можно подобрать оптимальный состав носителя. Так, монтмориллониты состава AI0.7 и AI1.0 являются оптимальными носителями ЛВ, обеспечивающими контролируемый пролонгированный выход в кислой среде, для разработки систем пролонгированного выхода ЛВ в среде кишечника оптимальными являются составы AI1.8 и AI1.6.

Важнейшей проблемой, возникающей при химиотерапевтическом лечении больных онкологическими заболеваниями, являются значительные побочные эффекты, оказываемые на организм противоопухолевыми препаратами. Поэтому огромное значение приобретает адресная доставка лекарственных препаратов непосредственно к больному органу. Проведены исследования по подбору алюмосиликатных матриц для систем доставки противоопухолевых препаратов [38]. Установлено, что эффективность адсорбции противоопухолевого препарата 5-ФУ во многом определяется химиче-

ским составом исходной алюмосиликатной матрицы и ее морфологией. Наибольшая адсорбционная способность по 5-ФУ в любых условиях насыщения характерна для цеолита Beta, а наименьшая — для галлуазитовых нанотрубок. Синтетический цеолит со структурой Beta имеет трехмерные каналы, состоящие из 12-членной кольцевой системы пор, включающие прямые и синусоидальные каналы вдоль осей [100] и [001] с размерами 0.66×0.67 и 0.56×0.56 нм соответственно, однако максимальный диаметр молекулы, которая может диффундировать по каналам, составляет 0.59 нм, что сопоставимо с размерами молекулы противоопухолевого препарата 5-ФУ (0.49×0.53 нм). Поэтому цеолит Beta идеально подходит для использования в качестве носителя для противоопухолевого препарата 5-ФУ. С целью разработки магнитоуправляемой системы доставки ЛВ в гидротермальных условиях были синтезированы магнитные наноконкомпозиты на основе цеолита Beta и наночастиц магнетита. Разработанная

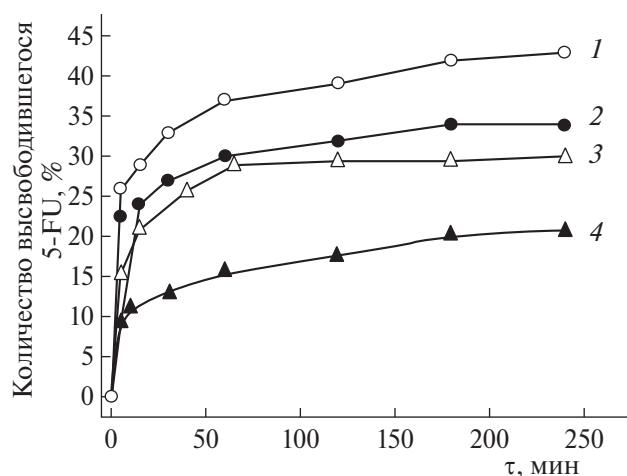


Рис. 6. Профили высвобождения 5-ФУ из цеолитных матриц: 1 – Beta-Fe₃O₄ при pH 5.2; 2 – Beta-Fe₃O₄ при pH 7.4; 3 – Beta при pH 5.2; 4 – Beta при pH 7.4

технология позволяет получать частицы типа ядро–оболочка – цеолиты с магнитным ядром, что приводит к отсутствию снижения сорбционной емкости цеолитов после модификации. Кинетические кривые высвобождения 5-ФУ из пористых матриц представлены на рис. 6. Эти результаты показывают, что высвобождение 5-ФУ из цеолитных матриц чувствительно к изменению pH среды, что свидетельствует о перспективах разработки систем доставки ЛВ с pH-контролируемым высвобождением активного компонента из цеолитной матрицы.

На рис. 7 представлены результаты исследования процесса биodeградации композита Beta-Fe₃O₄ в среде СБЖ. Проблема биodeградации имеет важное значение при разработке систем доставки лекарственных препаратов с парентеральным введением. Имеются данные о возможном накоплении ряда препаратов в различных органах (например, [62, 64]), поэтому способность материала-носителя ЛВ деградировать в среде организма с образованием нетоксичных компонентов определяет перспективы его применения. На дифрактограмме, представленной на рис. 7, можно наблюдать быстрое разрушение магнитного композита во времени. После первой недели наблюдается исчезновение характерного для цеолита Beta рефлекса при $2\theta = 7.7^\circ$. Ко второй неделе алюмокремниевый каркас начинает разрушаться с образованием нетоксичных оксидов кремния и алюминия, а также исчезает рефлекс при $2\theta = 43^\circ$, характерный для магнетита, что свидетельствует о разрушении магнетита под действием СБЖ. Наиболее ярко эффект наблюдается спустя 4 недели нахождения образца в СБЖ. Таким образом, алю-

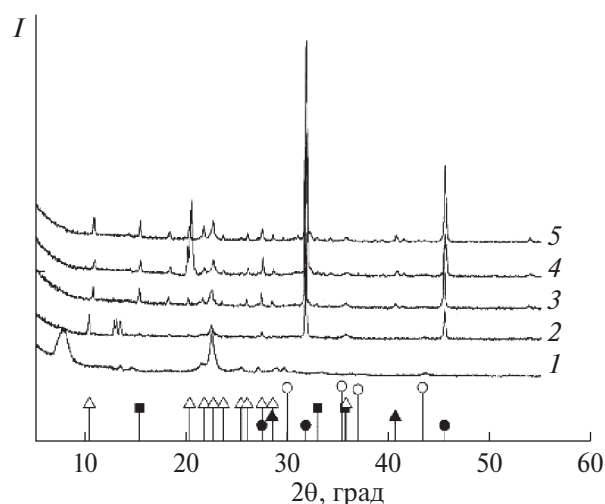


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы образца Beta-Fe₃O₄ после обработки в синтетической биологической жидкости в течение: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4 недели. Штрих-диаграммы стандартов: о – наночастицы магнетита; Δ – SiO₂; ■ – Al₂O₃; • – NaCl; ▲ – KCl.

мосиликатные носители имеют склонность к постепенной биodeградации в СБЖ [69].

Изменение условий синтеза позволяет регулировать такие параметры образцов, как размер частиц и их морфологию. Получены алюмосиликаты подгруппы каолинита со сферической, пластинчатой и трубчатой морфологией. Впервые получены образцы с наногубчатой морфологией. Исследования адсорбции катионного красителя МГ показали, что сорбционная способность алюмосиликатов в значительной степени определяется морфологией их частиц (рис. 8). Как следует из полученных данных, наибольшей сорбционной емкостью обладают частицы каолинита со сферической и губчатой морфологией частиц, что делает дальнейшее применение в медицине наиболее перспективным.

Исследования электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) [70] поверхности показали, что синтезированные образцы изменяют заряд поверхности с отрицательного на положительный по мере уменьшения значений pH среды от 10 до 2 (рис. S1). При этом наиболее ярко данный эффект проявляется в случае алюмосиликатов с губчатой морфологией частиц (ζ -потенциал изменяется от -39.97 до 13.52 мВ). Представленные результаты свидетельствуют о высоком сорбционном потенциале синтетических образцов в отношении разноименно заряженных ионов в водных растворах, а также отражают перспективы использования частиц алюмосиликатов с губчатой морфологией в качестве матриц ле-

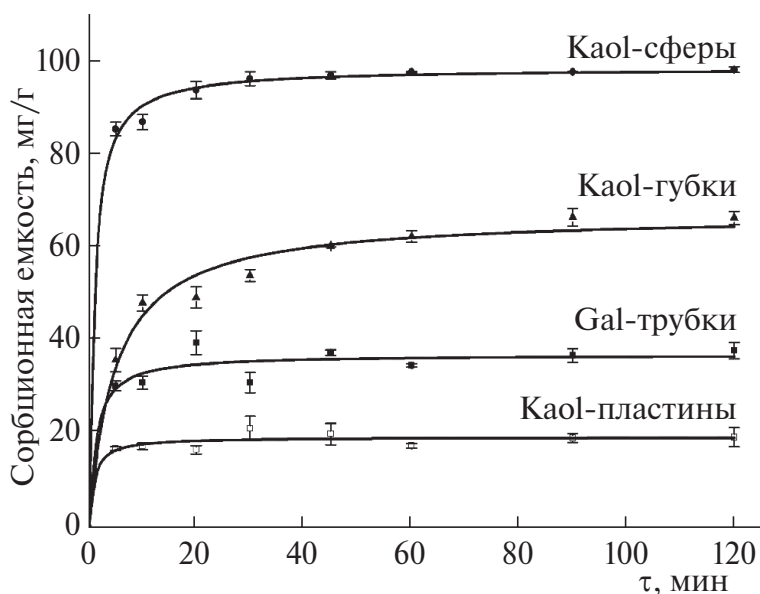


Рис. 8. Интегральные кинетические кривые сорбции МГ образцами алюмосиликатов с различной морфологией частиц: • — сферы, ▲ — наногубки, ■ — нанотрубки, □ — пластины.

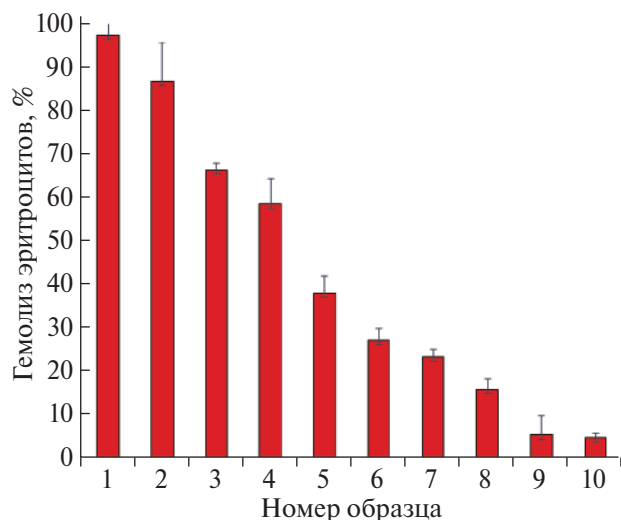


Рис. 9. Гемолитическая активность образцов алюмосиликатов. 1 — Gal-трубки, 2 — MT-Al1.0, 3 — Kaol-пластины, 4 — MT-Al0.2, 5 — Rho, 6 — Kaol-губки, 7 — Kaol-сферы, 8 — Beta, 9 — MT-Al0, 10 — Y.

карственных препаратов с рН-контролируемым выходом активного вещества.

Наличие токсичности (гемолитической активности или цитотоксичности) является важным фактором, ограничивающим использование в медицине целого ряда препаратов и материалов. Для всех синтезированных алюмосиликатов были проведены исследования гемолитической активности и цитотоксичности в отношении эндотелиальных клеток человека Ea.hy926.

На рис. 9 представлены результаты исследования гемолитической активности исследуемых образцов

с концентрацией 10 мг/мл. Из полученных данных можно сделать вывод о влиянии морфологии частиц, их пористо-текстурных характеристик и химического состава на наличие у них токсичности [29, 30, 36]. Отсутствует токсичность у цеолита Y, наибольшую токсичность имеют частицы с нанотрубчатой и пластинчатой морфологией, а также образцы, содержащие значительное количество оксида алюминия. Следует отметить, что при более низких концентрациях образцов гемолитическая активность может быть снижена до значений, позволяющих считать образцы нетоксичными (при значениях гемолитической активности <5%). Результаты исследования цитотоксичности образцов показали аналогичные тенденции по влиянию химического состава, структуры и морфологии образцов на наличие у них токсичности [29, 30].

На основании полученных результатов сделан вывод о перспективах дальнейшего развития работ по направленному синтезу алюмосиликатов для решения задач медицины, представленных в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что сорбционная способность и биологическая активность пористых алюмосиликатов в значительной мере определяются их химическим составом, свойствами поверхности и морфологией частиц. В условиях направленного гидротермального синтеза могут быть получены алюмосиликаты, имеющие высокую сорбционную емкость в отношении лекарственных препаратов, экзо- и эндогенных веществ, способность к пролонгиро-

ванному и/или pH-контролируемому высвобождению данных веществ в различных средах, а также к биodeградации в средах организма, обладающие магнитовосприимчивостью и не обладающие токсичностью. Полученные результаты свидетельствуют о значительных перспективах применения синтетических алюмосиликатов для решения задач медицины.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке государственного задания Института химии силикатов РАН (тема № 1023033000085-7-1.4.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24030154>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физикохимия силикатов и оксидов: к 50-летию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова / Отв. ред. Шульц М.М. СПб.: Наука, 1998. ISBN 5-02-024867-3.
2. Шульц М.М. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 8. С. 45.
3. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1963. С. 559.
4. Li Y., Yu J. // Nat. Rev. Mater. 2021. V. 6. P. 1156. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00347-3>
5. Zhang H., Samsudin I., Jaenicke S. et al. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. P. 6024. <https://doi.org/10.1039/D2CY01325H>
6. Kantevari S., Vuppapalapati V.N., Nagarapu L. // Catal. Commun. 2007. V. 8. № 11. P. 1857. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.02.022>
7. Mitsudome T., Nose K., Mizugaki T. et al. // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. № 38. P. 5464. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.07.011>
8. Chankeshwara S.V., Chakraborti A.K. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 253. № 1–2. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.042>
9. McCusker L.B., Baerlocher C. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. V. 137. P. 37. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80244-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80244-5)
10. Zhou C., Tong D., Yu W. // Micro and Nano Technologies, Nanomaterials from Clay Minerals / Eds. Wang A., Wang W. Elsevier, 2019. P. 335. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814533-3.00007-7>
11. Шапкин Н.П., Ермак И.М., Разов В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 766. <https://doi.org/10.1016/10.7868/S0044457X14060191>
12. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Супонина А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 993.
13. Воловичева Н.А., Королькова С.В., Везенцев А.И. // Научные ведомости. Серия: Естественные науки. 2016. Т. 25. № 246. С. 63.
14. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1258. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22090045>
15. Паничев А.М., Богомолов Н.И., Бгатов Н.П. и др. Цеолиты в хирургии. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2004. 120 с.
16. Ghadiri M., Chrzanowski W., Rohanizadeh R. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 37. P. 29467. <https://doi.org/10.1039/C4RA16945J>
17. Везенцев А.И., Трубицын М.А., Кормош Е.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 6. С. 998.
18. Паничев А.М., Гульков А.Н. Природные минералы и причинная медицина будущего. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2001. 210 с.
19. Park J.H., Shin H.J., Kim M.H. et al. // J. Pharm. Invest. 2016. V. 46. № 4. P. 363. <https://doi.org/10.1007/s40005-016-0258-8>
20. Golubeva O.Yu., Pavlova S.V., Yakovlev A.V. // Appl. Clay Sci. 2015. V. 112–113. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.013>
21. Joshi G.V., Patel H.A., Kevadiya B.D. et al. // Appl. Clay Sci. 2009. V. 45. № 4. P. 248. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.06.001>
22. Голубева О.Ю., Ульянова Н.Ю., Жаркова М.С. и др. // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 57. <https://doi.org/10.7868/S0132665118060082>
23. Jana S., Kondakova A.V., Shevchenko S.N. et al. // Colloid Surf., B. 2017. V. 151. P. 249. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.12.017>
24. Галкина Г.А., Грибкова Е.И., Курашов М.М. и др. // Фармация. Организация и экономика. 2017. Т. 66. № 6. С. 38.
25. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Геращенко И.И. // Хим.-фарм. журн. 2008. Т. 42. № 7. С. 30. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2008-42-7-30-33>
26. Голубева О.Ю., Ульянова Н.Ю., Костырева Т.Г. и др. // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 753.
27. Голубева О.Ю., Масленникова Т.П., Ульянова Н.Ю. и др. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 343.
28. Голубева О.Ю., Павлова С.В. // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 2. С. 291.
29. Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Brazovskaya E.Yu. et al. // J. Nanomater. 2023. V. 13. № 9. P. 1470. <https://doi.org/10.3390/nano13091470>
30. Golubeva O.Yu., Alikina Y.A., Brazovskaya E.Y. et al. // J. Chem. Eng. 2022. V. 6. № 5. P. 78. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6050078>

31. *Ul'yanova N.Y., Brazovskaya E.Y., Golubeva O.Y. et al.* // *Pet. Chem.* 2023. <https://doi.org/10.1134/S096554412305002X>
32. *Sciascia L., Calabrese I., Cavallaro G. et al.* // *Minerals.* 2021. V. 11. № 12. P. 1315. <https://doi.org/10.3390/min11121315>
33. *Kryuchkova M., Batasheva S., Akhatova F. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 18. P. 9670. <https://doi.org/10.3390/ijms22189670>
34. *Santos A.C., Ferreira C., Veiga F. et al.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 257. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.05.007>
35. *Lisuzzo L., Cavallaro G., Milioto S. et al.* // *J. Nanostruct. Chem.* 2021. V. 11. № 4. P. 663. <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00391-z>
36. *Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Khatova T.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 22. P. 17008. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02122>
37. *Golubeva O.Y., Alikina Y.A., Brazovskaya E.Y.* // *Nanomaterials (Basel).* 2022. V. 12. № 15. P. 2559. <https://doi.org/10.3390/nano12152559>
38. *Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Brazovskaya E.Yu. et al.* // *Appl. Clay Sci.* 2020. V. 184. P. 105401. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105401>
39. *Hovhannisyan V., Siposova K., Musatov A. et al.* // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 5528. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84927-x>
40. *Loiola A.R., Bessa R.A., Oliveira C.P. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. V. 560. P. 169651. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169651>
41. *Голубева О.Ю., Бразовская Е.Ю., Ульянова Н.Ю. и др.* // *Физика и химия стекла.* 2018. Т. 44. № 2. С. 138.
42. *Голубева О.Ю., Бразовская Е.Ю., Аликина Ю.А. и др.* // *Физика и химия стекла.* 2019. Т. 45. № 1. С. 74. <https://doi.org/10.1134/S0132665119010037>
43. *Brazovskaya E.Yu., Golubeva O.Yu.* // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. № 8. P. 857. <https://doi.org/10.1134/S0965544120080046>
44. *Маркова М.Н., Гармаева Д.К., Баландина И.А.* // *Современные проблемы науки и образования.* 2018. № 6. <https://science-education.ru/ru/article/view?id=28250> (дата обращения: 13.09.2023).
45. *Дрозд В.А., Мартыненко Е.Е., Митряшов К.В. и др.* // *Успехи современного естествознания.* 2013. № 8. С. 44.
46. *Ульянова Н.Ю., Куриленко Л.Н., Шамова О.В. и др.* // *Физика и химия стекла.* 2020. Т. 2. С. 174. <https://doi.org/10.31857/S0132665120020110>
47. *Бородин Ю.И., Бгатова Н.П., Паничев А.М. и др.* // *Бюл. ВСНЦ СО РАМН.* 2007. № 4. Т. 56. С. 41.
48. *Бояринцев В.В., Самойлов А.С., Юдин А.Б. и др.* // *Инфекции в хирургии.* 2011. № 2. С. 43.
49. *Буханов В.Д., Шапошников А.А., Покровский М.В. и др.* // *МНИЖ.* 2013. № 10. Ч. 1. С. 86.
50. *Благитко Е.М., Благитко Е.М., Родионов П.П. и др.* *Пат. RU № 2245151.* 2004.
51. *Буханов В.Д., Везенцев А.И., Соколовский П.В. и др.* // *Научные ведомости Бел. ГУ. Серия: Естественные науки.* 2014. Т. 26. № 3. С. 98.
52. *Horue M., Cacicedo M.L., Fernandez M.A. et al.* // *Mater. Sci. Eng., C: Mater. Biol. Appl.* 2020. V. 116. P. 111152. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111152>
53. *Zhang Y., Chen Y., Zhang Y. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2013. V. 118. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.07.025>
54. *Golubeva O.Yu., Brazovskaya E.Yu., Shatova O.V.* // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 163. P. 56. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.015>
55. *Голубева О.Ю., Яковлев А.В., Шамова О.В. и др.* // *Физика и химия стекла.* 2016. Т. 42. № 1. С. 123.
56. *Golubeva O.Yu., Ulyanova N.Yu., Vladimirova E.V. et al.* // *Langmuir.* 2021. V. 37. № 42. P. 12356. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01899>
57. *Eisenwagen S., Pavelić K.* // *Arch. Phys. Med. Rehabil.* 2020. V. 3. № 2. P. 029. <https://doi.org/10.26502/fapr0011>
58. *Zarkovic N., Zarkovic K., Kralj M. et al.* // *Anticancer Res.* 2003. V. 23. P. 1589.
59. *Golubeva O.Yu.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 224. P. 271. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.057>
60. *Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю.* // *Физика и химия стекла.* 2017. Т. 43. № 4. С. 401. <https://doi.org/10.1134/S1087659617040046>
61. *Голубева О.Ю., Ульянова Н.Ю., Яковлев А.В.* // *Физика и химия стекла.* 2015. Т. 41. № 4. С. 552.
62. *Moshoeshe M., Nadiye-Tabbiruka M.S., Obuseng V.* // *Am. J. Med. Sci.* 2017. V. 7. № 5. P. 196. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12>
63. *Аликина Ю.А., Калашиникова Т.А., Голубева О.Ю.* // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 1. С. 56. <https://doi.org/10.31857/S0132665121010029>
64. *Голубева О.Ю., Ульянова Н.Ю.* // *Физика и химия стекла.* 2015. Т. 41. № 5. С. 726.
65. *Tang T., Zhang L., Dong H. et al.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 7711. <https://doi.org/10.1039/C6RA27129D>
66. *Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В., Корсак Л.Ф.* // *Стекло и керамика.* 1981. № 8. С. 3.
67. *Шварценбах Г., Флашка Г.* *Комплексонометрическое титрование.* М.-Л.: Химия, 1965. С. 360.
68. *Tas A.C., A Cuneys Tas.* // *J. Funct. Biomater.* 2000. V. 21. № 14. P. 1429. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00019-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00019-3)
69. *Brazovskaya E.Yu., Golubeva O.Yu.* // *Pet. Chem.* 2023. V. 63. P. 820. <https://doi.org/10.1134/S0965544123050055>
70. *Аликина Ю.А., Голубева О.Ю., Хамова Т.В.* // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 4. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0132665121040028>

DIRECTED HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ALUMINOSILICATES OF VARIOUS STRUCTURAL TYPES AND PROSPECTS FOR THEIR USE IN MEDICINE

O. Yu. Golubeva^{a,*}, Yu. A. Alikina^a, E. Yu. Brazovskaya^a, and N. Yu. Ul'yanov^a

^a*Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia*

^{*}*e-mail: olga_isc@mail.ru*

The results of analysis and experimental studies of the possibilities of using synthetic aluminosilicates (montmorillonites, kaolinites, zeolites) in medicine, in particular in the field of entero- and hemosorption, in the development of targeted drug delivery systems with prolonged and pH-controlled release of the active substance in various environments, as well as components of wound dressings are presented. Montmorillonites, aluminosilicates of the kaolinite subgroup with different particle morphologies and zeolites of structural types Beta, Rho and Y were obtained under hydrothermal conditions and characterized by a complex of physicochemical research methods. The results of studying the adsorption and desorption of model drugs (thiamine hydrochloride, 5-fluorouracil) from porous aluminosilicate matrices of various chemical compositions in various media simulating body environments, adsorption of markers of endogenous intoxication (methylene blue), the ability of aluminosilicates to biodegrade in body environments, and also studies of biological activity, in particular cytotoxicity and hemolytic activity of synthetic aluminosilicates are presented. The results obtained show significant prospects for the use of synthetic aluminosilicates to obtain non-toxic, highly effective sorbents for medical use and drug carriers.

Keywords: montmorillonite, kaolinite, zeolites, adsorption, biological activity

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ:
ТЕРМОДИНАМИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 544(015.3, 344.2, 344.015, .228), 661.635

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ФАЗЫ
В СИСТЕМЕ $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--}(\text{H}_2\text{O})$

© 2024 г. М. О. Еникеева^{a, b, *}, О. В. Проскурина^{a, b}, В. В. Гусаров^a

^aФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194064 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: odin2tri45678@gmail.com

Поступила в редакцию 20.09.2023 г.

После доработки 19.10.2023 г.

Принята к публикации 26.10.2023 г.

Исследовано фазообразование в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--}(\text{H}_2\text{O})$ в гидротермальных условиях при $T \sim 230^\circ\text{C}$ и после термообработки на воздухе в интервале температур 1000–1400°C. Построена диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$. Рассчитаны области метастабильного би- и спинодального распада фазы со структурой монацита с критической точкой $T_{\text{кр}} = 931^\circ\text{C}$. Экспериментально определенная температура эвтектики $1850 \pm 35^\circ\text{C}$ хорошо согласуется с расчетным значением $T_{\text{эвт}} = 1820^\circ\text{C}$. Максимальная растворимость YPO_4 в LaPO_4 при эвтектической температуре, полученная по результатам термодинамической оптимизации фазовой диаграммы, составляет 50.5 мол. %.

Ключевые слова: монацит, ксенотим, гидротермальный синтез, фазовые равновесия, фазовая диаграмма, спинодальный распад

DOI: 10.31857/S0044457X24030161 EDN: YDKJVI

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ, RE) ортофосфаты REPO_4 представляют значительный интерес в связи с их уникальными физико-химическими свойствами: высокой температурой плавления по сравнению с другими оксидными соединениями ($T_m \sim 1900\text{--}2300^\circ\text{C}$) [1–4], низкой теплопроводностью [5–7], способностью к изоморфному замещению актиноидов [8, 9], устойчивостью к радиационным повреждениям [10–14], небольшой растворимостью в водных и агрессивных средах [15–18].

В работах [10, 11, 13, 19–21] керамика на основе REPO_4 рассматривается в качестве перспективного материала для иммобилизации радиоактивных отходов. Установлено, что для ортофосфатов “легкой” (L) подгруппы РЗЭ (LREPO_4 , $\text{LRE} = \text{La} \rightarrow \text{Gd}$) характерна кристаллизация в структуре монацита с $\text{KЧ} = 9$ [22–25]. Для ортофосфатов РЗЭ, содержащих “тяжелые” (H) катионы (HREPO_4 , $\text{HRE} = \text{Tb} \rightarrow \text{Lu}$, Y, Sc), свойственно образование структуры ксенотима (изоструктурна циркону) с $\text{KЧ} = 8$ [23, 26, 27]. В структуре ксенотима способны кристаллизоваться ионы RE^{3+} относительно небольшого размера, что ограничивает образование твердых растворов с более крупными ионами LRE^{3+} [23, 28]. Вместе с тем

существует ряд ортофосфатов РЗЭ (GdPO_4 , TbPO_4 , DyPO_4), кристаллизующихся в зависимости от условий синтеза в различных кристаллических структурах: монацита, ксенотима, рабдофана или черчита [24, 29, 30].

Исследования фазовых отношений в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ проводили как в низкотемпературной области, так и с использованием высокотемпературных методов [21, 31–33]. Низкотемпературный синтез ортофосфатов РЗЭ осуществляли с помощью различных методов “мягкой” химии (осаждение, золь-гель, гидротермальный синтез), в результате которых образуются гидратированные фазы рабдофана ($\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \leq n \leq 0.8$) или черчита ($\text{REPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [30, 31, 34–40], но возможна кристаллизация и безводных структур монацита или ксенотима [6, 16, 41–43]. Сложности изучения низкотемпературной области существования фаз на основе $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ определяются зависимостью формирования тех или иных фаз в системе от условий синтеза, а также неопределенностью в содержании структурно связанной воды в элементарной ячейке гидратированных соединений, которая может приводить к их стабилизации [44].

В работах [21, 45] исследовали процессы фазообразования в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--}(\text{H}_2\text{O})$ при

температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$. В работе [45] экспериментально установлено наличие твердого раствора на основе фазы со структурой монацита и крайне малая растворимость La^{3+} в структуре ксенотима на основе YPO_4 . Позднее в работе [46] были дополнены экспериментальные данные о пределах смесимости компонентов в твердой фазе в области температур $1000\text{--}1600^\circ\text{C}$ и рассчитаны термодинамические параметры фаз с использованием регулярной модели твердых растворов. Несмотря на наличие перечисленных выше работ по анализу фазовых состояний в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$, к настоящему времени отсутствует термодинамически согласованная информация о фазовых равновесиях в данной системе в широком диапазоне температур. Вместе с тем такая информация представляет значительный прикладной интерес, так как позволяет предсказывать поведение материалов, в которых температурные условия синтеза могут существенно отличаться от температурного диапазона их применения.

В связи с этим цель настоящей работы заключается в определении влияния условий низкотемпературного синтеза и высокотемпературной обработки на фазовые превращения в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--(H}_2\text{O)}$, построении термодинамически оптимизированной фазовой диаграммы системы $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$, описывающей ее состояние в широком диапазоне температур, а также в прогнозировании возможных метастабильных состояний в данной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза нанопорошков состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ использовали растворы солей шестиводного нитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), шестиводного нитрата иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и монозамещенного фосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (х. ч.).

На первом этапе проводили осаждение, добавляя к раствору нитратов РЗЭ раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при постоянном перемешивании при $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Полученную суспензию белого цвета с pH 1 перемешивали в течение 15 мин. Далее образцы промывали дистиллированной водой до pH 7, осаждали центрифугированием (10 000 об/мин), сушили при $T = 75^\circ\text{C}$ в течение 24 ч и измельчали в агатовой ступке.

Полученные порошки прессовали под давлением ~ 0.1 МПа. Термическую обработку образцов проводили в следующем режиме: нагрев со скоростью 3.5 град/мин в атмосфере воздуха до температуры отжига (при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 7 сут, при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 5 сут или при $T = 1400^\circ\text{C}$

в течение 2 сут), после чего образцы охлаждали в печи до комнатной температуры.

Для синтеза в низкотемпературной области полученную методом осаждения суспензию помещали в тefлоновый реактор лабораторного автоклава (коэффициент заполнения 0.7) и гидротермально обрабатывали при $T = 230^\circ\text{C}$ с продолжительностью изотермической выдержки 28 сут. Образцы промывали дистиллированной водой до pH 7, осаждали центрифугированием (10 000 об/мин), сушили при $T = 75^\circ\text{C}$ в течение 24 ч и измельчали в агатовой ступке.

Микрофотографии образцов получали в режиме фазового контраста при помощи растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH (Tescan, Чехия). Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием приставки к растровому электронному микроскопу Oxford Instruments INCA x-act (Великобритания). Из-за перекрывания профилей пиков энергетических линий L_α -серии иттрия (1.922 кэВ) и K_α -серии фосфора (2.013 кэВ) анализ состава проводили в диапазоне до 20 кэВ по пяти разным областям, усредняя полученные значения.

Рентгенодифракционное исследование образцов осуществляли по порошковым дифрактограммам, полученным на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (CuK_α -излучение) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ с шагом 0.01° и скоростью сканирования 0.2 и 0.8 град/мин. Фазовый анализ образцов проводили с использованием базы данных ICSD PDF-2 и открытой базы данных CSD. Полнопрофильный фазовый анализ выполняли с помощью программы SmartLab Studio IV (Rigaku Corporation, Япония).

Для определения температуры солидуса (T_{solid}) применяли визуально-политермический анализ (ВПА) с использованием высокотемпературного микроскопа конструкции Н.А. Торопова [47]. Появление первых капель расплава фиксировали высокоскоростной видеокамерой. Максимальная погрешность измерения данным методом не превышает 30°C [48, 49]. Применение ВПА с держателем образца из иридия обеспечивает практически полное отсутствие его взаимодействия с исследуемыми образцами. Измерения проводили в атмосфере воздуха в диапазоне температур $1000\text{--}2000^\circ\text{C}$ для образцов после их термической обработки при 1400°C .

Параметры термодинамической модели твердой фазы переменного состава определяли на основе комплекса экспериментальных данных, полученных в настоящей работе и взятых из литературных источников [21, 45, 46] (табл. 1). Поскольку растворимость

Таблица 1. Экспериментальные данные по пределам растворимости YPO_4 в фазе со структурой монацита и LaPO_4 в фазе со структурой ксенотима

№ образца	T , °C	τ , ч	Содержание YPO_4 в фазе со структурой монацита, мол. д.	Содержание LaPO_4 в фазе со структурой ксенотима, мол. д.	Источник
1	230	672	0.03	Отсутствует	Наст. работа
2	1000	100	0.12	<0.01	[21]
3	1000	168	0.13	Отсутствует	Наст. работа
4	1200	40	~0.23 / 0.23	<0.01 / ~0.006	[45, 46]
5	1200	120	0.16	Отсутствует	Наст. работа
6	1400	1	0.29	~0.02	[21]
7	1400	48	0.31	Отсутствует	Наст. работа
8	1500	40, 275	~0.38 / 0.37	<0.01 / ~0.012	[45, 46]
9	1590	330	>40 / 0.41	<0.01 / ~0.014	[45, 46]
10	1600	8	0.42	Данных нет	[21]

Примечание. T — температура изотермической выдержки, τ — продолжительность изотермической выдержки.

LaPO_4 в фазе на основе YPO_4 крайне мала, при расчетах ее значением $(1 - x_j^{\text{Xen}})$ пренебрегали.

Решение обратной задачи термодинамики фазовых равновесий проверяли на устойчивость параметров термодинамической модели к ошибкам в определении экспериментальных данных о пределах взаимной растворимости компонентов методом, описанным в работах [50, 51]. Для более устойчивого решения обратной задачи термодинамики фазовых равновесий первоначально была выбрана модель регулярного раствора на основе фазы состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита, содержащая минимально возможное число неизвестных параметров:

$$G_{m(x,T)}^{\text{Mon}} = G_{m,0}^{\text{Mon}} \cdot (1 - x) + G_{m,1}^{\text{Mon}} \cdot x + x \cdot (1 - x) \cdot Q^{\text{Mon}} - T \cdot S^{\text{id}}, \quad (1)$$

где $G_{m(x,T)}^{\text{Mon}}$ — мольная энергия Гиббса фазы переменного состава на основе $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита, $G_{m,0}^{\text{Mon}}$ — мольная энергия Гиббса чистого компонента LaPO_4 в фазе со структурой монацита, $G_{m,1}^{\text{Mon}}$ — мольная энергия Гиббса чистого компонента YPO_4 , гипотетически имеющего структуру монацита, Q^{Mon} — параметр регулярной модели фазы со структурой монацита, S^{id} — мольная энтропия идеального раствора, x — мольная доля компонента YPO_4 , T — температура, К.

В связи с пренебрежимо малой растворимостью LaPO_4 в фазе на основе YPO_4 со структурой ксенотима уравнение химического равновесия между твердыми фазами будет иметь вид:

$$\bar{G}_{m,1}^{\text{Mon}}(x, T) = \bar{G}_{m,1}^{\text{Xen}}(T), \quad (2)$$

где $\bar{G}_{m,1}^{\text{Mon}}$ и $\bar{G}_{m,1}^{\text{Xen}}$ — парциальные мольные энергии Гиббса YPO_4 в фазе на основе монацита и ксенотима соответственно.

Сопоставляя соотношения (1) и (2), по экспериментальным данным о значениях T, x^{Mon} (табл. 1) определяли параметры термодинамической модели Q^{Mon} , $\Delta G_{m,1}^{\text{Xen} \rightarrow \text{Mon}} = G_{m,1}^{\text{Mon}} - G_{m,1}^{\text{Xen}}$. После нахождения этих параметров регулярная модель твердых растворов в фазе монацита трансформировалась в субрегулярную с учетом выводов теории изоморфной смесимости [52] и в приближении параболической зависимости энтальпии смешения от концентрации компонентов [53, 54]. Значения ионных радиусов La^{3+} , Y^{3+} , O^{2-} в соответствующем координационном окружении были взяты из [55].

Определенные таким образом термодинамические модели твердых фаз использовали для построения термодинамически оптимизированной [56] диаграммы фазовых равновесий в твердофазной области.

Следует отметить, что предложенный подход к решению обратной задачи термодинамики фазовых равновесий позволил получить физически более обоснованную термодинамическую модель твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита по сравнению с чисто эмпирической моделью регулярных растворов без увеличения числа определяемых параметров.

Кроме построения термодинамически оптимизированной равновесной кривой распада твердого раствора в системе $\text{LaPO}_4\text{—YPO}_4$, на основании термодинамической модели фазы переменного состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита рассчитаны кривые метастабильного би- и спинодального расщепления этой фазы, т.е. в предположении, что фаза со структурой ксенотима не успевает сформироваться в данной системе. Такой расчет может представлять интерес для анализа фазообразования

в низкотемпературной области, в которой твердофазные процессы заторможены по кинетическим причинам.

Расчетные значения энтальпии и энтропии плавления индивидуальных компонентов LaPO_4 и YPO_4 определены по выражению, приведенному в [57], с использованием данных о значениях температуры плавления индивидуальных фаз: $T_m = 2050^\circ\text{C}$ для LaPO_4 и $T_m = 1950^\circ\text{C}$ для YPO_4 [1]. Линии равновесия между жидкой и твердой фазами рассчитаны с применением для жидкой фазы модели идеального раствора и термодинамической модели твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита, построенной по описанной выше процедуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным элементного анализа, молярное соотношение $\text{RE} : \text{P}$ близко к 1 : 1 во всех образцах, что отвечает стехиометрии ортофосфата РЗЭ. Экспериментально определенное молярное соотношение иттрия и лантана в образцах для удобства анализа результатов используется в дальнейшем при обозначении образцов в виде $\text{Y}n\% = n(\text{Y}) / (n(\text{Y}) + n(\text{La})) \times 100\%$, где $n(\text{Y})$ и $n(\text{La})$ — молярные доли иттрия и лантана в образце, $n\%$ — выраженная в процентах молярная доля иттрия по отношению к сумме РЗЭ.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных методом осаждения, представлены на рис. 1. Образцы в диапазоне составов $\text{Y}0\%\text{--Y}73\%$ кристаллизуются в структуре рабдофана с пр. гр. $C2$ [35, 38]. Дальнейшее увеличение доли иттрия в системе приводит к уменьшению доли кристаллической фазы со структурой рабдофана и увеличению содержания в ней рентгеноаморфной фазы (образец $\text{Y}81\%$). На дифрактограммах образцов $\text{Y}90\%\text{--Y}100\%$ появляется рентгеноаморфное гало в области сильно уширенных рефлексов структуры ксенотима. Отметим, что в образце $\text{Y}90\%$ обнаруживаются также слабые рефлексы фазы со структурой черчита, появление которой, по-видимому, связано с небольшим повышением температуры во время синтеза. Повторный синтез образцов в области составов $\text{Y}85\%\text{--Y}90\%$ показал формирование в них кристаллических фаз со структурой черчита и рабдофана.

На рис. 2 приведены зависимости объема элементарной ячейки твердых растворов со структурой рабдофана и ксенотима, отнесенного к числу формульных единиц V/z , в зависимости от содержания иттрия в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--(H}_2\text{O)}$. Полученные данные об уменьшении параметров элементарной ячейки рабдофана при увеличении доли иттрия согласуются с правилом Ретгерса [58]. Для образца

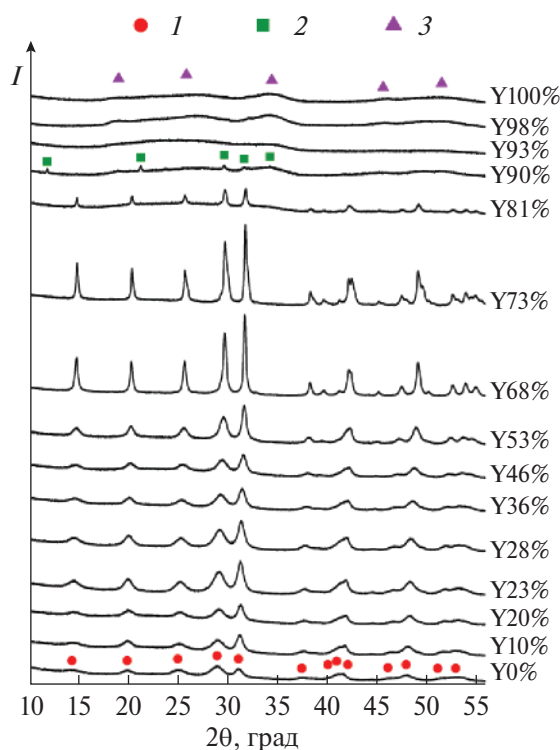


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных методом осаждения: 1, 2 и 3 — обозначения рефлексов со структурой рабдофана, черчита и ксенотима соответственно.

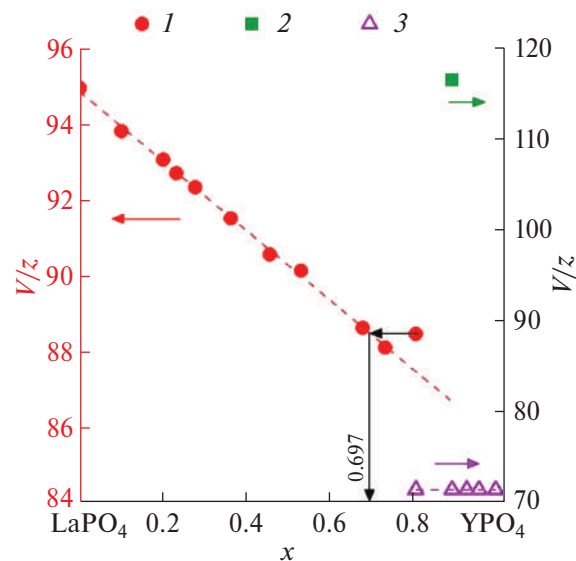


Рис. 2. Зависимость изменения объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице (V/z), в структурах рабдофана (1), черчита (2) и ксенотима (3) от содержания YPO_4 в системе.

$\text{Y}81\%$ полученные значения объема элементарной ячейки рабдофана выпадают из общей зависимости V/z от x . Заметно большие, чем можно было ожидать в соответствии с правилом Ретгерса, значения V/z для данного образца связаны, по-видимому, с появлением в нем фазы со структурой ксенотима, обо-

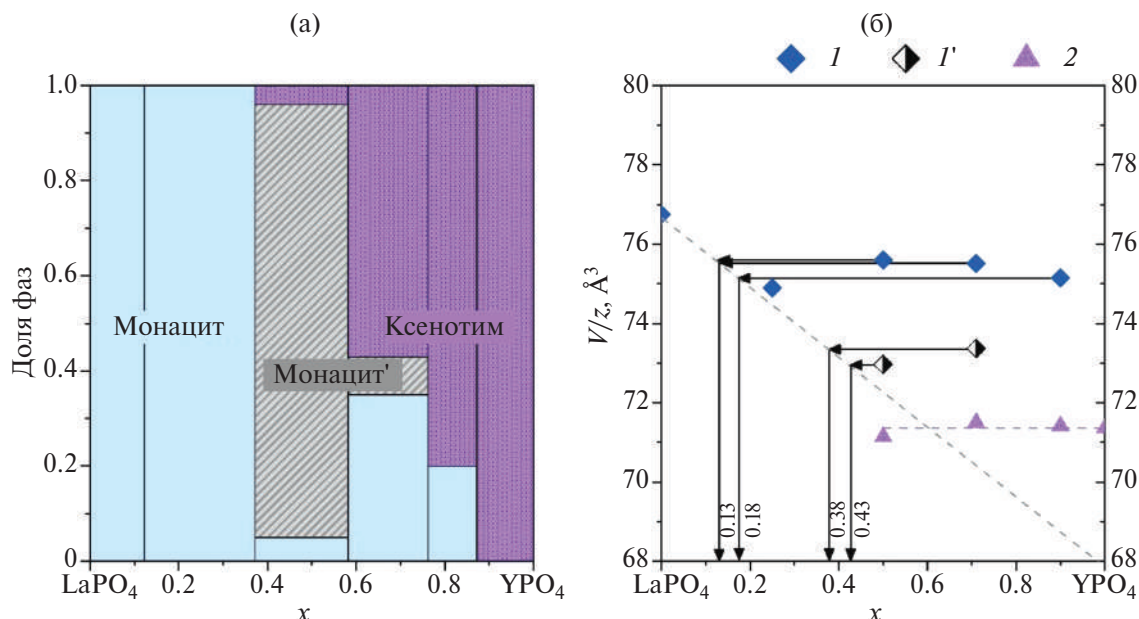


Рис. 3. Соотношение количества фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ после отжига при 1000°C в течение 7 сут в зависимости от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе (а) и зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице структуры (V/z), от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе для структур: 1, 1' — монацита, 2 — ксенотима (б).

гащенной YPO_4 , что приводит к уменьшению доли YPO_4 в фазе со структурой рабдофана. Значения параметра V/z фазы со структурой черчита в образце Y90% близки к значениям, характерным для индивидуального соединения $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [37]. По-видимому, фосфат лантана не растворяется в фазе со структурой черчита ($\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и существует в виде аморфной фазы.

После отжига образцов, полученных методом осаждения, при температурах 1000 , 1200 и 1400°C , как можно заключить на основе данных рентгенофазового анализа, формируются фазы монацита и ксенотима (дифрактограммы показаны в приложении, рис. S1–S3). Данные о пределах растворимости YPO_4 в фазе монацита и LaPO_4 в фазе ксенотима приведены в табл. 1.

На рис. 3 приведены данные о соотношении фаз и изменении объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице (V/z), для фаз со структурой монацита и ксенотима после отжига при 1000°C в течение 7 сут. Термообработка образцов приводит к образованию твердого раствора на основе фазы монацита с долей YPO_4 до 25 мол. %. Для образцов Y50% и Y71%, содержащих после осаждения фазу со структурой рабдофана, наблюдается образование двух фаз со структурой монацита различного состава и фазы со структурой ксенотима на основе YPO_4 . Полученные данные отличаются от результатов работы [21], в которой наблюдалось формирование фазы со структурой монацита только

одного состава и фазы со структурой ксенотима. Содержание YPO_4 в фазе со структурой монацита, определенное по линейной зависимости V/z от x , согласующейся с правилом Ретгерса, составило ~ 15 и 40 мол. %. Для образца Y90% фиксируется фаза со структурой монацита только одного состава, что указывает на более близкое к равновесию состояние.

Соотношение фаз и изменение объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице, фаз со структурой монацита и ксенотима после отжига при 1200°C в течение 5 сут приведены на рис. 4. В результате термообработки образцов Y78% и Y85% доля YPO_4 в твердом растворе со структурой монацита близка к 16 мол. %, а растворимость LaPO_4 в фазе со структурой ксенотима не наблюдается. Для образца с валовым составом Y50% доля фазы со структурой монацита уменьшается с 90 до 50% по сравнению с образцом того же состава, отожженным при 1000°C , вследствие перекристаллизации в фазы со структурами ксенотима и монацита, имеющего состав, более близкий к равновесному.

Анализ микроструктуры образцов Y50% и Y85% после отжига при 1200°C показал их расслаивание на фазы (микрофотографии в режиме фазового контраста представлены на рис. S4a, S4б), соответствующие структурам монацита состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ ($x < 0.4$ м.д.) и ксенотима YPO_4 .

На рис. 5 показано соотношение фаз в образцах после отжига при 1400°C в течение 2 сут и изменение

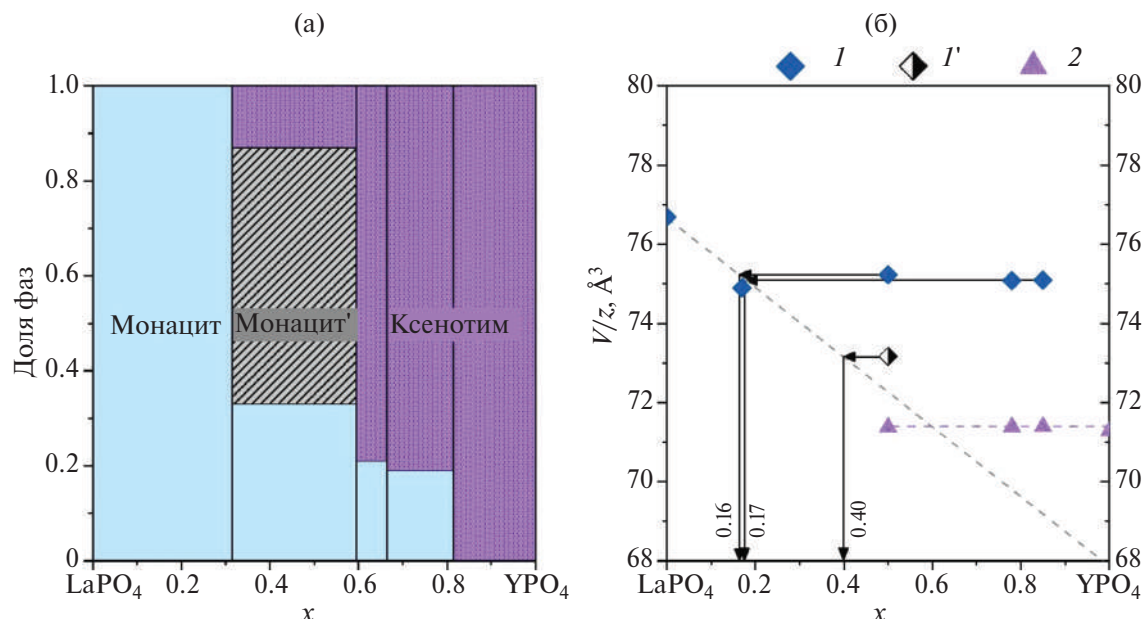


Рис. 4. Соотношение количества фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ после отжига при 1200°C в течение 5 сут в зависимости от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе (а) и зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице структуры (V/z), от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе для структур: 1, 1' – монацита, 2 – ксенотима (б).

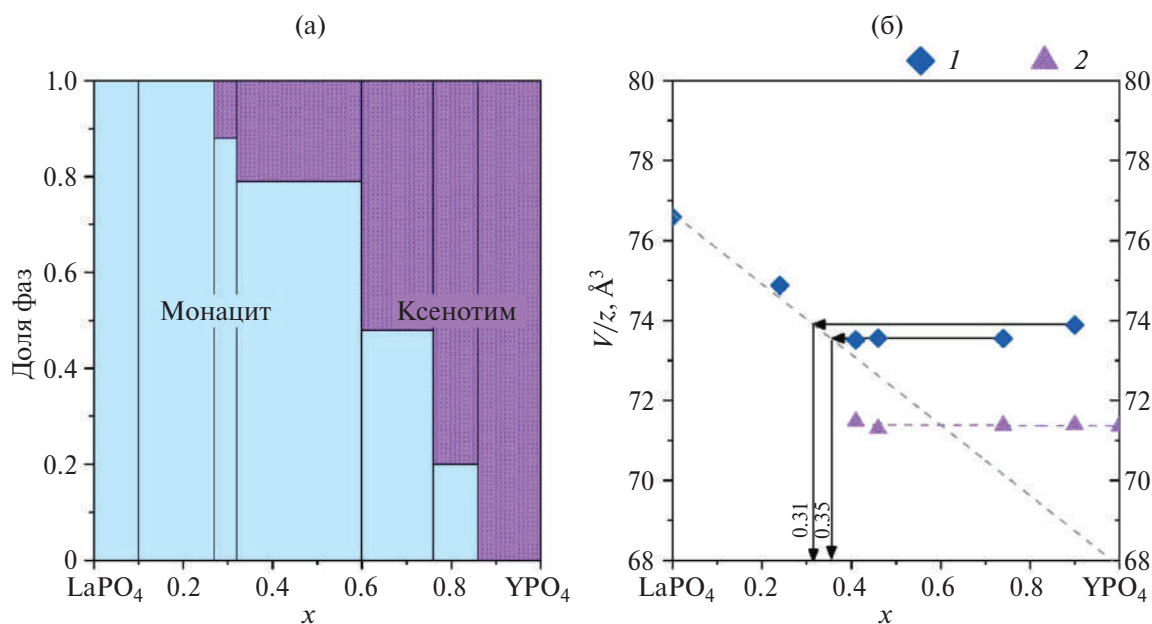


Рис. 5. Соотношение количества фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ после отжига при 1400°C в течение 2 сут в зависимости от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе (а) и зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице структуры (V/z), от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе для структур: 1 – монацита, 2 – ксенотима (б).

объема элементарной ячейки фаз со структурами монацита и ксенотима в зависимости от состава. Для образцов Y32%–Y90% получена двухфазная область с фазами со структурами монацита и ксенотима. Растворимость LaPO_4 в фазе со структурой ксенотима в пределах погрешности близка к нулю. Соотношение фаз во всей двухфазной области имеет

линейный характер, что отвечает характеру равновесного соотношения фаз в системе.

Синтез в гидротермальных условиях в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ подробно исследован в работе [59]. Соотношение количества фаз и объемы элементарных ячеек фаз со структурами монацита и

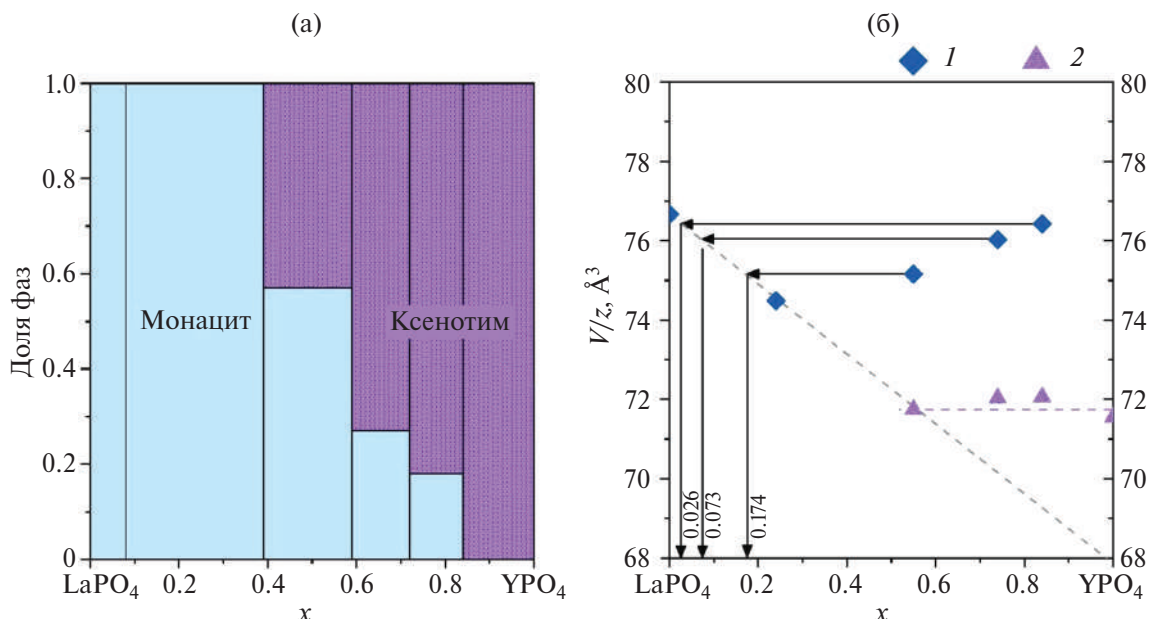


Рис. 6. Соотношение количества фаз в системе LaPO_4 – YPO_4 после отжига при 230°C в течение 28 сут в зависимости от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе (а) и зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице структуры (V/z), от содержания YPO_4 (x , мол. д.) в системе для структур: 1 – монацита, 2 – ксенотима (б).

ксенотима для образцов, полученных в гидротермальных условиях при 230°C в течение 28 сут, приведены на рис. 6. В области невысоких температур формируется фаза со структурой ксенотима, близкая по составу к чистому YPO_4 , и фаза со структурой монацита с содержанием $\text{YPO}_4 \sim 3$ мол. %.

На основании данных об изотермических разрезах и соответствующих им равновесных составах (табл. 1) определены параметры термодинамической модели в приближении модели регулярных растворов для фазы переменного состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита. Параметры субрегулярной модели для этой фазы, определенные с учетом соотношений энергетической модели В.С. Урусова для энтальпии смешения [52] в варианте их полиномиального представления [53, 54], составляют $Q_1^{\text{Mon}} = 20.75 \pm 2.90$ кДж/моль и $Q_2^{\text{Mon}} = 18.55 \pm 1.78$ кДж/моль. Для мольной энергии Гиббса гипотетического превращения $\Delta G_{m,1}^{\text{Xen} \rightarrow \text{Mon}}$ получено значение 6.84 ± 0.64 кДж/моль.

С использованием выражений (1), (2) и полученных значений параметров термодинамических моделей сосуществующих фаз в системе LaPO_4 – YPO_4 построена диаграмма фазовых равновесий и определено положение метастабильной бинодали и спинодали фазы со структурой монацита (рис. 7). Расчетные координаты эвтектической точки в системе соответствуют значениям $x_{\text{эвт}} = 0.560$ м.д. YPO_4 , $T_{\text{эвт}} = 1820^\circ\text{C}$. Критическая точка метастабильного

расслаивания фазы со структурой монацита, по данным термодинамического расчета, соответствует значениям $x_{\text{кр}} = 0.541$ м.д. YPO_4 , $T_{\text{кр}} = 931^\circ\text{C}$.

Следует отметить, что сравнение рассчитанного значения температуры эвтектики ($T_{\text{эвт}} = 1820^\circ\text{C}$) с экспериментально полученным методом ВПА ($1850 \pm 35^\circ\text{C}$) показывает достаточно высокую степень их взаимного соответствия. Так как при параметризации термодинамических моделей экспериментальные данные о температуре эвтектики не использовались, вышеуказанный факт может служить подтверждением достаточно высокой точности расчетных данных о равновесии фаз в данной системе, по крайней мере в высокотемпературной области. Подтверждением приемлемости использования метода ВПА для определения температуры начала плавления является тот факт, что полученное данным методом значение температуры плавления LaPO_4 (2035°C) в пределах погрешности метода совпадает с литературными данными ($T_m = 2050^\circ\text{C}$) [1].

Показателем приемлемой точности расчетных значений пределов растворимости компонентов в низкотемпературной области является близость результатов расчета и экспериментальных данных о растворимости фосфата иттрия в фазе со структурой монацита в гидротермальных условиях при $T = 230^\circ\text{C}$ (рис. 7), которые также не были использованы для определения параметров термодинамических моделей сосуществующих фаз.

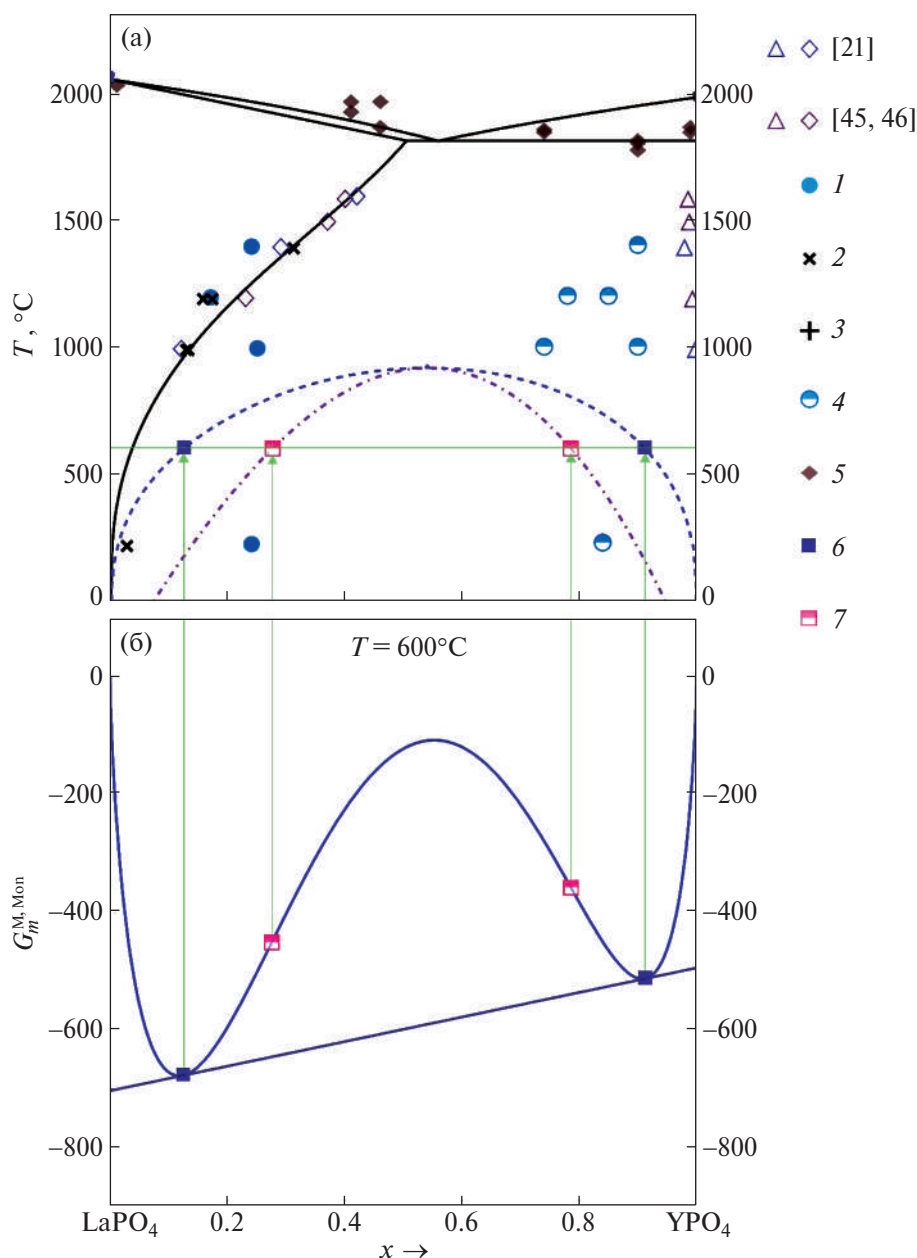


Рис. 7. (а) Диаграмма состояния системы $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$. Сплошная кривая – термодинамически оптимизированная диаграмма фазовых равновесий, пунктирная кривая – метастабильная бинадаль – гипотетическое расслаивание фазы со структурой монацита, точка-пунктирная кривая – спинодальный распад фазы со структурой монацита. Экспериментальные данные: 1 – однофазный состав со структурой монацита, 2 – равновесный состав на основе фазы со структурой монацита, 3 – равновесный состав со структурой ксенотима, 4 – валовый состав образцов в двухфазной области, 5 – температура начала плавления твердой фазы, определенная методом ВПА. Расчетные данные: 6 – точки метастабильной бинадали для фазы со структурой монацита при 600°C , 7 – точки спинодального распада для фазы со структурой монацита при $T = 600^{\circ}\text{C}$. (б) Кривая молярной энергии Гиббса смешения фазы со структурой монацита с общей касательной к кривой: x – мол. д. YPO_4 , $G_m^{\text{M, Mon}}$ – молярная энергия смешения Гиббса фазы со структурой монацита (субрегулярная модель), Дж/моль .

Следует отметить, что завышенные по сравнению с расчетом экспериментальные значения температуры солидуса твердого раствора со структурой монацита могут быть связаны со сложностью фиксации начала плавления методом ВПА в условиях близости значений температур солидуса и ликвидуса и с вы-

сокой испаряемостью компонентов фосфатного расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы фазовые равновесия в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--(H}_2\text{O)}$. Построена

термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ с использованием модели субрегулярных твердых растворов и проведен расчет метастабильной бинадали и спинодали фазы со структурой монацита. Показано, что система $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ является эвтектической с областью ограниченной растворимости YPO_4 в LaPO_4 и практически с отсутствующей растворимостью LaPO_4 в YPO_4 . По результатам термодинамической оптимизации фазовой диаграммы можно заключить, что координаты эвтектической точки близки к значениям $x_{\text{эвт}} = 0.560$ мол. д. YPO_4 , $T_{\text{эвт}} = 1820^\circ\text{C}$, максимальная растворимость YPO_4 в LaPO_4 при температуре эвтектики составляет 50.5 мол. %. Параметры субрегулярной модели для фазы со структурой монацита на основе $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ составляют $Q_1^{\text{Mon}} = 20.75 \pm 2.90$ кДж/моль и $Q_2^{\text{Mon}} = 18.55 \pm 1.78$ кДж/моль, значение мольной энергии Гиббса гипотетического превращения компонента YPO_4 в структуру монацита $\Delta G_{m,l}^{\text{Xen} \rightarrow \text{Mon}}$ составило 6.84 ± 0.64 кДж/моль. Расчетные значения равновесной растворимости компонентов при $T \sim 230^\circ\text{C}$ (в условиях гидротермальной обработки) пренебрежимо малы, что согласуется с экспериментальными данными.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеновская дифракция и сканирующая электронная микроскопия проведены с использованием оборудования и программного обеспечения Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ). Визуально-политермический анализ выполнен на оборудовании Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

Авторы выражают благодарность А.А. Красилену и О.Ю. Синельниковой за помощь в исследованиях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00260).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

М.О. Еникеева — синтез и исследование образцов, обработка данных, проведение расчетов, визуализация данных, написание и подготовка оригинального текста.

О.В. Проскурина — написание и редактирование текста, курирование работы.

В.В. Гусаров — написание и редактирование текста, проведение расчетов, курирование работы, руководство проектом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bondar I.A., Mezentseva L.P. // Prog. Cryst. Growth Charact. 1988. V. 16. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/0146-3535\(88\)90016-0](https://doi.org/10.1016/0146-3535(88)90016-0)
2. Hikichi Y., Nomura T. // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. № 10. P. C252.
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1987.TB04890.X>
3. Барзаковский В.П., Курцева Н.Н., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Выпуск первый. Двойные системы. Л., 1969. 822 с.
4. Kropiwnicka J., Znamierowska T. // Polish. J. Chem. 1988. V. 62. № 2. P. 587.
5. Hikichi Y., Nomura T., Tanimura Y. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 12. P. 3594.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb04263.x>
6. Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Motaylo E.S. et al. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2021. V. 12. № 6. P. 799.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-6-799-807>
7. Sudre O., Cheung J., Marshall D. et al. // 2008. P. 367.
<https://doi.org/10.1002/9780470294703.CH44>
8. Dacheux N., Clavier N., Podor R. // Am. Mineral. 2013. V. 98. № 5–6. P. 833.
<https://doi.org/10.2138/am.2013.4307>
9. Hetherington C.J., Dumond G. // Am. Mineral. 2013. V. 98. № 5–6. P. 817.
<https://doi.org/10.2138/AM.2013.4454>
10. Schlenz H., Heuser J., Neumann A. et al. // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. № 3. P. 113.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1597>
11. Boatner L.A., Beall G.W., Abraham M.M. et al. // Advances in Nuclear Science & Technology ((ANST)). Springer, 1980. P. 289.
https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3839-0_35
12. Lessing P.A., Erickson A.W. // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. № 16. P. 3049.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00100-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00100-6)
13. Leys J.M., Ji Y., Klinkenberg M. et al. // Materials (Basel). 2022. V. 15. № 10. P. 3434.
<https://doi.org/10.3390/ma15103434>
14. Mikhailova P., Burakov B., Eremin N. et al. // Sustain. 2021. V. 13. P. 1203.
<https://doi.org/10.3390/SU13031203>
15. Gysi A.P., Harlov D., Miron G.D. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2018. V. 242. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/J.GCA.2018.08.038>
16. Van Hoozen C.J., Gysi A.P., Harlov D.E. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2020. V. 280. P. 302.
<https://doi.org/10.1016/J.GCA.2020.04.019>

17. Arinicheva Y., Gausse C., Neumeier S. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 509. P. 488.
<https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2018.07.009>
18. Qin D., Shelyug A., Szenknect S. et al. // Appl. Geochem. 2023. V. 148. P. 105504.
<https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2022.105504>
19. Arinicheva Y., Bukaemskiy A., Neumeier S. et al. // Prog. Nucl. Energy. 2014. V. 72. P. 144.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2013.09.004>
20. Ma J., Teng Y., Huang Y. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 465. P. 550.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.046>
21. Mogilevsky P., Boakye E.E., Hay R.S. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 6. P. 1899.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01653.x>
22. Hirsch A., Kegler P., Alencar I. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 245. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.09.032>
23. Yunxiang Ni, Hughes J.M., Mariano A.N. // Am. Mineral. 1995. V. 80. № 1–2. P. 21.
<https://doi.org/10.2138/AM-1995-1-203>
24. Heuser J.M., Neumeier S., Peters L. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 273. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2019.02.028>
25. Clavier N., Podor R., Dacheux N. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 941.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>
26. Milligan W.O., Mullica D.F., Beall G.W. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 60. P. 39.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)91148-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91148-4)
27. Strzelecki A.C., Zhao X., Estevenon P. et al. // Am. Mineral. 2024. V. 109.
<https://doi.org/10.2138/am-2022-8632>
28. Ushakov S.V., Helean K.B., Navrotsky A. et al. // J. Mater. Res. 2001. V. 16. № 9. P. 2623.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0361>
29. Clavier N., Mesbah A., Szenknect S. et al. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2018. V. 205. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/J.SAA.2018.07.016>
30. Rafiuddin M.R., Guo S., Donato G. et al. // J. Solid State Chem. 2022. V. 312. P. 123261.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2022.123261>
31. Maslennikova T.P., Osipov A.V., Mezentseva L.P. et al. // Glass. Phys. Chem. 2010. V. 36. № 3. P. 351.
<https://doi.org/10.1134/S1087659610030120>
32. Ugolkov V.L., Mezentseva L.P., Osipov A.V. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 1. P. 28.
<https://doi.org/10.1134/S1070427217010050>
33. Boakye E.E., Hay R.S., Mogilevsky P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 1. P. 17.
<https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2007.02005.X>
34. Boakye E.E., Mogilevsky P., Hay R.S. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 10. P. 2740.
<https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2005.00525.X>
35. Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Levin A.A. et al. // J. Solid State Chem. 2023. V. 319. P. 123829.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2022.123829>
36. Mezentseva L.P., Kruchinina I.Y., Osipov A.V. et al. // Glass. Phys. Chem. 2017. V. 43. № 1. P. 98.
<https://doi.org/10.1134/S1087659617010114>
37. Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S., Selevich A.F. // Phosphorus Res. Bull. 2013. V. 28. P. 45.
<https://doi.org/10.3363/PRB.28.45>
38. Mesbah A., Clavier N., Elkaim E. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 249. P. 221.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2017.03.004>
39. Yasuo Hikichi, Toshitaka Ota, Tomotoshi Hattori et al. // Mineral. J. 1996. V. 183. P. 87.
40. Khorvat I., Bondar' I.A., Mezentseva L.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 1986. V. 31. № 9. P. 2250.
41. Pechkovskaya K.I., Nikiforova G.E., Kritskaya A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1785.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120123>
42. Ioku K., Okada T., Okano E. et al. // Phosphorus Res. Bull. 1995. V. 5. P. 71.
https://doi.org/10.3363/PRB1992.5.0_71
43. Gratz R., Heinrich W. // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. № 3. P. 579.
<https://doi.org/10.1127/EJM/10/3/0579>
44. Shelyug A., Mesbah A., Szenknect S. et al. // Front. Chem. 2018. V. 6. № DEC. P. 427386.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00604>
45. Emden B. V., Thornber M., Graham J. et al. // 45th Annual Denver X-ray Conference. Denver, Colorado, USA. 1996.
46. Mogilevsky P. // Phys. Chem. Miner. 2007. V. 34. № 3. P. 201.
<https://doi.org/10.1007/s00269-006-0139-1>
47. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И. и др. // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46.
48. Bechta S.V., Krushinov E.V., Almashev V.I. et al. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 362. № 1. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2006.11.004>
49. Bechta S.V., Krushinov E.V., Almashev V.I. et al. // J. Nucl. Mater. 2006. V. 348. № 1–2. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2005.09.009>
50. Чебраков Ю.В., Гусаров В.В. // Изв. вузов. Физика. 1990. Т. 33. № 1. С. 126.
51. Чебраков Ю.В. Теория оценивания параметров в измерительных экспериментах. СПб.: СПбГУ, 1997. 300 с.
52. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
53. Гусаров В.В., Семин Е.Г., Суворов С.А. Термодинамика гетероалентных изоморфных смесей $\text{Be}_{1-1.5x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me – 3d-элемент) // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 9. С. 1956.
54. Суворов С.А., Семин Е.Г., Гусаров В.В. Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. 140 с.

55. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751.
56. *Saunders N.* CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide / N. Saunders, A.P. Miodownik. Elsevier Science Ltd., 1998. 479 p.
57. *Epstein L.F.* // J. Nucl. Mater. 1967. V. 22. № 3. P. 340.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90052-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90052-9)
58. *Retgers J.W.* // Z. Phys. Chem. 1889. V. 3. P. 497.
[https://doi.org/10.1016/0146-3535\(84\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0146-3535(84)90002-9)
59. *Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Gerasimov E.Yu. et al.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2023. V. 14. № 6. P. 660.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2023-14-6-660-671>

PHASE DIAGRAM AND METASTABLE PHASES IN THE $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--}(\text{H}_2\text{O})$ SYSTEM

M. O. Enikeeva^{a, b, *}, O. V. Proskurina^{a, b}, and V. V. Gusarov^a

^a*Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

^b*St. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, 190013 Russia*

^{*}*e-mail: odin2tri45678@gmail.com*

Phase formation in the $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--}(\text{H}_2\text{O})$ system was studied under hydrothermal conditions at $T \approx 230^\circ\text{C}$ and after thermal treatment in the temperature range $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$. The phase equilibrium diagram was constructed for the $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ system. The regions of metastable binodal and spinodal phase transition monazite-structured with a critical point $T_{\text{cr}} = 931^\circ\text{C}$ have been calculated. The experimentally determined eutectic temperature of $1850 \pm 35^\circ\text{C}$ is in good agreement with the calculated value $T_{\text{e}} = 1820^\circ\text{C}$. The maximum solubility of YPO_4 in LaPO_4 at eutectic temperature obtained from the thermodynamic optimized phase diagram is 50.5 mol.%.

Keywords monazite, xenotime, hydrothermal synthesis, phase equilibria, phase diagram, spinodal decomposition

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ:
ТЕРМОДИНАМИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 544.015.35

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$
С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ БАЗЫ ДАННЫХ NUCLEA

© 2024 г. В. А. Ворожцов^{a, *}, В. И. Альмяшев^{a, b}, В. Л. Столярова^{a, c}

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bНаучно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова,
Копорское ш., 72, Сосновый Бор, 188540 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: v.vorozhcnov@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 16.10.2023 г.

Принята к публикации 23.10.2023 г.

Изучены фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, перспективной в качестве основы для разработки высокотемпературной керамики и материалов с уникальными оптическими, электрохимическими и каталитическими свойствами. Проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в рассматриваемой системе с привлечением базы данных NUCLEA и минимизатора энергии Гиббса GEMIN12. Рассчитано 13 изотермических и одно политеермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ в температурном интервале 600–3023 К. Полученные данные о фазовых равновесиях в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ сопоставлены с известной информацией для соответствующих бинарных систем. Показано, что фазовые соотношения в изученной системе полностью коррелируют с наличием фаз, присутствующих в соответствующих бинарных системах. Рассмотрены изменения фазовых соотношений и границ одно-, двух- и трехфазных областей в исследуемой системе при повышении температуры. Выявлены четыре точки тройной эвтектики при 2039, 2105, 2120 и 2351 К.

Ключевые слова: фазовые равновесия, диаграммы состав–температура, CALPHAD, термодинамическое моделирование, база данных NUCLEA

DOI: 10.31857/S0044457X24030176 EDN: YDIIDM

ВВЕДЕНИЕ

Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ является частью многокомпонентных систем, на основе которых возможно получение сложных высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита [1–3]. Подобные соединения благодаря широким возможностям по изменению химического состава обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств, таких как высокотемпературная стабильность, химическая стойкость, а также перспективные оптические, электрохимические, магнитные и каталитические характеристики [3]. В связи с этим предлагаются многочисленные области практического применения высокоэнтропийных оксидных систем, имеющих структуру перовскита. Так, многокомпонентные перовскиты, содержащие лантан и стронций, рассматривались в качестве термобарьерных покрытий [4], носителей кислорода в каталитических реакциях риформинга с организацией химических циклов [5, 6], материалов для хранения и транспортировки кислорода [7], высокотемпературных протонных

проводников [8], электродных материалов [9] для твердооксидных топливных элементов [10] и анодов для литий-ионных батарей [11].

Для успешного синтеза и применения указанных материалов необходима информация о фазовых равновесиях в системах, на основе которых разрабатываются новые материалы. Однако следует отметить, что с ростом числа компонентов значительно усложняется экспериментальное изучение фазовой диаграммы исследуемой многокомпонентной системы. В этой связи особую актуальность приобретает возможность расчета фазовых равновесий в многокомпонентной системе на основе подробных данных о бинарных системах и отдельных сведений о фазовых соотношениях в многокомпонентной системе. При этом не вызывает сомнений, что моделирование фазовых диаграмм многокомпонентных систем невозможно без предварительного исследования и оптимизации фазовых равновесий в системах с меньшим числом компонентов. Этим обусловлена актуальность расчета фазовых

равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrO—ZrO}_2$ как части многокомпонентных оксидных систем, представляющих значительный интерес для разработки новых материалов. Необходимо подчеркнуть, что в литературе не найдена информация о фазовой диаграмме трехкомпонентной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrO—ZrO}_2$, но ранее изучались соответствующие бинарные системы. Известные данные о фазовых соотношениях в бинарных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrO}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ и SrO—ZrO_2 будут кратко рассмотрены в разделе “Методическая часть”.

Существует большое разнообразие методов для расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах, как показано, например, Шестаковым и Грачевым [12]. Следует отметить, что с участием авторов настоящей работы был предложен полуэмпирический метод расчета температур ликвидуса в многокомпонентных системах по данным о температурах ликвидуса в соответствующих бинарных системах [13]. Отдельного упоминания заслуживает геометрический метод сборки пространственных компьютерных моделей изобарных фазовых диаграмм из поверхностей и фазовых областей [14–17]. Преимуществом этого подхода является возможность учета всех топологических особенностей строения фазовой диаграммы исследуемой системы, включая прогнозирование всех возможных инвариантных фазовых превращений, на основе немногочисленной известной информации о фазовых соотношениях, например, в бинарных системах и поверхностях первичной кристаллизации многокомпонентной системы [14] с привлечением правила фаз Гиббса и правила соприкасающихся пространств Палатника–Ландау [18]. Метод сборки компьютерных моделей фазовых диаграмм позволяет достоверно интерпретировать и разрешать противоречия в экспериментальных данных о фазовых равновесиях путем обоснованного выбора наиболее корректных сведений или построения нескольких вариантов фазовой диаграммы [17, 19].

В настоящее время наиболее распространенным методом расчета фазовых равновесий является подход CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [20, 21]. В подходе CALPHAD предполагается возможность разработки единой и непротиворечивой модели физико-химического описания изучаемой системы на основе всей имеющейся информации о фазовых соотношениях, термодинамических свойствах и других характеристиках (магнетизме, электропроводности). Полученная модель должна содержать оптимизированные концентрационные и температурные зависимости энергии Гиббса и их про-

изводных для всех фаз исследуемой системы, которые могут использоваться при моделировании фазовых превращений, эволюции микроструктуры, энергии метастабильных состояний, вязкости и диффузии в многокомпонентных материалах [21].

Для успешного применения подхода CALPHAD необходимо использование специальных баз термодинамических данных и моделей, описывающих различные термодинамические функции рассматриваемых систем в согласии с экспериментальными величинами. Разработка термодинамических баз данных и моделей требует значительных усилий больших исследовательских групп, в результате которых были созданы программные комплексы ThermoCalc [22], MTDATA [23], FactSage [24] и NUCLEA [25, 26]. В последние годы Агентством по атомной энергии Организации экономического сотрудничества и развития ведется работа по созданию наиболее современной термодинамической базы данных TAF-ID (Thermodynamics of Advanced nuclear Fuels – International Database, Термодинамика усовершенствованных видов топлива – Международная база данных), предназначенной для решения задач атомной энергетики и устранения недостатков, выявленных за четыре десятилетия применения существующих баз данных [27]. Однако даже в наиболее разработанных базах данных недостаточно представлена экспериментальная информация о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах, полученная отечественными научными группами за последние несколько десятилетий. Так, экспериментальные данные о термодинамических свойствах неорганических систем, определенные в нашей стране методом высокотемпературной масс-спектрометрии [28] за последние сорок лет, только на 10% входят в международные базы данных, а, например, результаты для систем на основе оксида гафния полностью отсутствуют. Эти обстоятельства свидетельствуют о необходимости создания Национальной базы термодинамических данных для расчета фазовых равновесий многокомпонентных систем и материалов при высоких температурах с учетом уникальной информации, накопленной за последнее время отечественными учеными, что потребует разработки независимого программного обеспечения и проведения новой оптимизации всего массива известных данных с привлечением усовершенствованных моделей.

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в изучении фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrO—ZrO}_2$ на основе подхода CALPHAD с использованием базы данных NUCLEA. В число

задач исследования входил расчет ряда изотермических сечений фазовой диаграммы рассматриваемой системы, позволяющих проследить изменение фазовых соотношений в ней с увеличением температуры, политермического сечения $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$ между соединениями, имеющими наибольшее практическое значение, а также рассмотрение полученных результатов при сопоставлении с известными данными о фазовых равновесиях в соответствующих бинарных системах.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчет фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ выполнен с привлечением базы данных NUCLEA и минимизатора энергии Гиббса GEMINI2 [25, 26]. База данных NUCLEA была предложена для расчета фазовых равновесий и термодинамического описания систем, представляющих интерес для анализа сценариев аварий на атомных реакторах. Однако впоследствии указанная база данных рекомендовала себя для решения более широкого круга задач и успешно использовалась при рассмотрении фазовых соотношений в различных многокомпонентных системах [25, 29]. Ранее с использованием рассматриваемого программного обеспечения при участии авторов настоящей работы проиллюстрирована возможность расчета изотермических и политермических сечений фазовых диаграмм на примере систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ [19, 30] и Zr--C--O [31].

База данных NUCLEA [25, 26] основана на оптимизации экспериментальных результатов изучения фазовых равновесий и термодинамических свойств в более чем 300 бинарных и трехкомпонентных системах. Эта информация хранится в рассматриваемой базе данных в виде концентрационных и температурных зависимостей энергии Гиббса всех изученных фаз. Для расчета фазовых равновесий проводится минимизация общей энергии Гиббса системы с использованием расчетного модуля GEMINI2. Общая энергия Гиббса системы рассматривается по отношению к выбранным стандартным состояниям базовых компонентов системы и рассчитывается как сумма энергий Гиббса отдельных фаз, также отнесенных к стандартным состояниям базовых компонентов. Среди фаз выделяют стехиометрические соединения, идеальные газовые смеси и растворы в конденсированной фазе. Для расчета энергии Гиббса исследуемого соединения по отношению к стандартному состоянию этого соединения рассматривают энергию Гиббса образования соединения из базовых компонентов, находящихся в ста-

ционарных состояниях при заданных условиях, и учитывают энергию Гиббса превращения базовых компонентов из своего стационарного состояния в форму их существования в соединении (lattice stabilities). Температурные зависимости энергий Гиббса соединений и превращения базовых компонентов описываются уравнением, включающим от минус девятой до седьмой степени переменной температуры, натуральный логарифм температуры и произведение температуры на ее натуральный логарифм.

Для моделирования термодинамических свойств конденсированных растворов используется обобщенная решеточная модель с возможностью введения нескольких подрешеток (sublattice model) [32]. Энергия Гиббса конденсированного раствора складывается из энергий Гиббса стандартных веществ, идеального смешения, избыточной энергии Гиббса и в некоторых случаях энергий магнетизма и упорядочения. Стандартные вещества получают при рассмотрении всех возможных перестановок в различных подрешетках с последующим предположением, что каждая подрешетка полностью заполнена только одним компонентом. Энергия Гиббса идеального смешения определяется через атомные доли компонентов в подрешетках. Избыточная энергия Гиббса связана с параметрами взаимодействия компонентов, которые зависят от состава, согласно полиному Редлиха–Кистера [33], в случае бинарных взаимодействий и как полином первой степени от атомных долей компонентов в подрешетке в случае тройных взаимодействий. Конкретные выражения для концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса и параметров взаимодействия зависят от количества подрешеток, используемых в модели. В целом для описания избыточной энергии Гиббса раствора можно вводить до четырех модельных подрешеток, однако параметры тройных взаимодействий учитываются только для одно- и двухподрешеточных моделей.

Минимизатор энергии Гиббса GEMINI2 позволяет экстраполировать имеющееся в базе данных термодинамическое описание на системы, которые не были учтены при ее разработке. Таким образом можно рассчитывать фазовые равновесия в широком ряде систем, содержащих фазы на основе двадцати элементов, включая лантан, стронций, кислород и цирконий, необходимые для настоящей работы. Однако следует отметить, что база данных NUCLEA является закрытой, то есть не предусматривает внесения изменений и дополнений пользователем. Одно из следствий этого — невозможность расчета

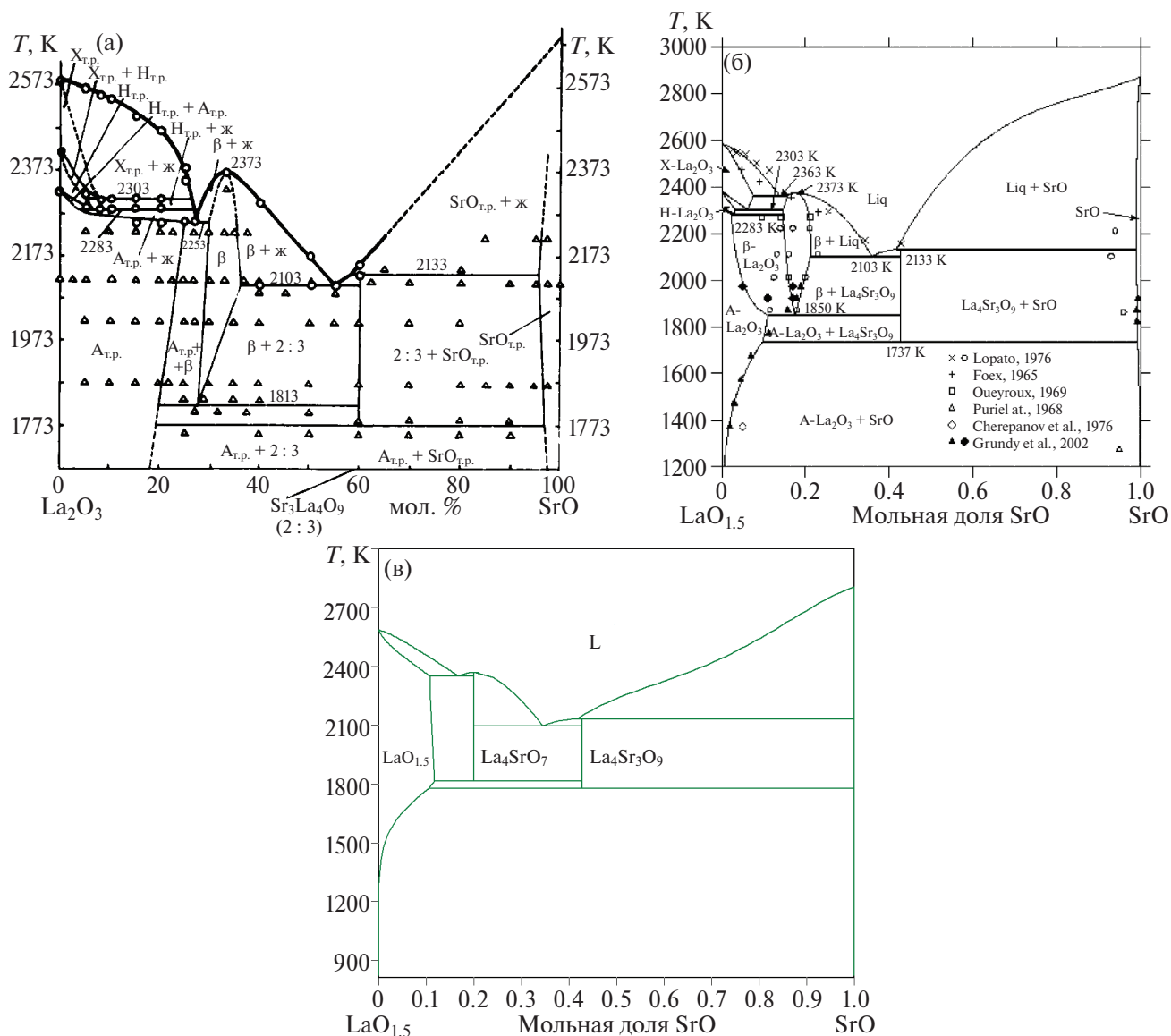


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы La_2O_3 -SrO, воспроизведенная из работы Лопато [34] (а), работы Гранди и др. [35] (б), базы данных NUCLEA [25] (в).

фазовых равновесий в системах, содержащих иные химические элементы помимо двадцати элементов, учитываемых в базе данных. Кроме того, существует проблема актуализации исходных данных для расчета, в особенности при появлении новых более достоверных экспериментальных результатов в более широких температурных интервалах.

Для корректной интерпретации рассчитанных в настоящей работе данных о фазовых равновесиях в системе La_2O_3 -SrO-ZrO₂ рассмотрим известную информацию о диаграммах состояния бинарных систем La_2O_3 -SrO, La_2O_3 -ZrO₂ и SrO-ZrO₂.

Фазовая диаграмма системы La_2O_3 -SrO изучена в ряде работ, обобщенных Лопато [34] и Гранди и др. [35] (рис. 1). Отмечено, что в рассматриваемой

системе не наблюдается существование промежуточных соединений при температурах 1173 [36] и 1373 K [37, 38]. В работе [39] установлено существование промежуточного соединения $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ в узком температурном интервале 2133–2173 K. Авторы [40] методом твердофазного синтеза при температуре отжига >1673 K получили фазу состава La_4SrO_7 , отметив, что не проверяли существование ее области гомогенности, но не смогли синтезировать соединение $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$. Согласно [34, 35], в системе La_2O_3 -SrO образуются два соединения: $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ с нулевой областью гомогенности и соединение нестехиометрического состава, называемое β -фазой, с содержанием оксида стронция ~25–35 мол. %. $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ устойчив при температуре >1773 K [34] или 1737 K [35] и плавится инконгруэнтно при 2133 K [34, 35].

β -Фаза устойчива при температуре >1813 К [34] или 1850 К [35] и плавится конгруэнтно при 2373 К [34, 35]. В фазах, соответствующих исходным оксидам, наблюдалось растворение второго компонента: более значительна растворимость SrO в La_2O_3 (>20 мол. % SrO) и <5 мол. % La_2O_3 растворяется в SrO . В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ найдены две эвтектические точки: кристаллизация La_2O_3 и β -фазы при температуре 2253 К и содержании 27 мол. % SrO [34] или, по другим данным, при температуре 2363 К и содержании 25 мол. % SrO [35], а также кристаллизация $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ и β -фазы при температуре 2103 К и содержании 55 мол. % SrO [34] или 53 мол. % SrO [35]. Таким образом, наибольшее противоречие наблюдается в области эвтектики $\text{La}_2\text{O}_3 + \beta\text{-фаза} \rightarrow \text{L}$ (L — расплав), температура которой в опубликованных работах различается больше, чем на 100 К.

В базе данных NUCLEA при оптимизации фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ использованы только данные о фазовых равновесиях Лопато [34]. При этом, как показано на рис. 1, оптимизированные фазовые равновесия в базе данных NUCLEA несколько отличаются от рассмотренных выше результатов опубликованных работ. Оба соединения рассматриваемой системы считаются не имеющими областей гомогенности, β -фазе приписана формула La_4SrO_7 . $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ устойчив при температуре >1777 К и плавится инконгруэнтно при 2131 К. La_4SrO_7 устойчив в температурном интервале $1814\text{--}2370$ К, выше которого происходит конгруэнтное плавление. SrO тоже рассматривается как соединение постоянного состава, а в La_2O_3 возможно растворение SrO до 21 мол. %. Кроме того, не учитывается полиморфизм La_2O_3 , вместо этого при всех температурах до плавления рассматривается единственная кубическая модификация оксида. Эвтектики имеют координаты 2349 К и 28.9 мол. % SrO для кристаллизации La_2O_3 и La_4SrO_7 , а также 2096 К и 51.4 мол. % SrO для кристаллизации La_4SrO_7 и $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$. Следовательно, температура 2349 К эвтектики $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{SrO}_7 \rightarrow \text{L}$ в базе данных NUCLEA ближе к результатам работы [35] (2363 К), чем к результатам Лопато [34] (2253 К), а по составу 28.9 мол. % SrO , наоборот, к работе Лопато [34] (27 мол. % SrO). При рассмотрении данных, рассчитанных с использованием базы данных NUCLEA, целесообразно с осторожностью относиться к результатам моделирования фазовых равновесий с участием La_4SrO_7 и SrO , которые в базе данных приняты как соединения с нулевой областью гомогенности, что противоречит опубликованным ранее в литературе исследованиям.

Фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ была исследована неоднократно, как показано в [41, 42]

(рис. 2). Экспериментально установлено существование в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ промежуточного соединения — цирконата лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора и областью гомогенности $28\text{--}41$ мол. % La_2O_3 [41]. Плавление $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ протекает конгруэнтно при температуре 2560 К. Отмечена заметная растворимость ZrO_2 в полиморфных модификациях La_2O_3 и La_2O_3 в кубическом оксиде циркония со структурой флюорита (свыше 20 мол. % La_2O_3). Растворимость La_2O_3 в тетрагональной модификации ZrO_2 не превышает 3 мол. % [41]. В концентрационном интервале между $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и La_2O_3 выше температуры 2223 К наблюдалась область гомогенности кубического твердого раствора, которую в работе [41] обозначили как раствор на основе модификации La_2O_3 со структурой биксбиита, хотя такая структура известна только для оксидов тех лантаноидов, которые находятся в ряду лантаноидов после прометия, но не для La_2O_3 [43].

Результаты экспериментального изучения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ с последующей оптимизацией в рамках подхода CALPHAD, приведенные в работе Вана и др. [42] и воспроизведенные на рис. 2б, подтвердили образование пироклора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со значительно меньшей областью гомогенности $31.8\text{--}34.6$ мол. % La_2O_3 и температурой плавления 2556 К. Растворимость La_2O_3 в кубическом ZrO_2 не превышала 20 мол. %, а в тетрагональном оксиде была <1 мол. %. Область гомогенности в концентрационном интервале между $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и La_2O_3 имеет, по мнению авторов [42], структуру флюорита ZrO_2 . Впоследствии при изучении фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ показано [44], что для наилучшего соответствия оптимизированного описания бинарной и трехкомпонентной систем целесообразно отказаться от области гомогенности в концентрационном интервале между $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и La_2O_3 , заменив ее на равновесие твердых растворов на основе $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и La_2O_3 (рис. 2в).

В базе данных NUCLEA для оптимизации фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ использованы экспериментальные результаты более старой работы [45]. В результате моделирования фазовой диаграммы рассматриваемой системы в базе данных NUCLEA (рис. 2г) получено существование цирконата лантана, плавящегося конгруэнтно при температуре 2554 К, растворение ZrO_2 в La_2O_3 , для которого рассматривается единственная полиморфная модификация, с образованием твердого раствора в интервале $71.2\text{--}100.0$ мол. % La_2O_3 , а также растворение La_2O_3 только в кубической модификации ZrO_2

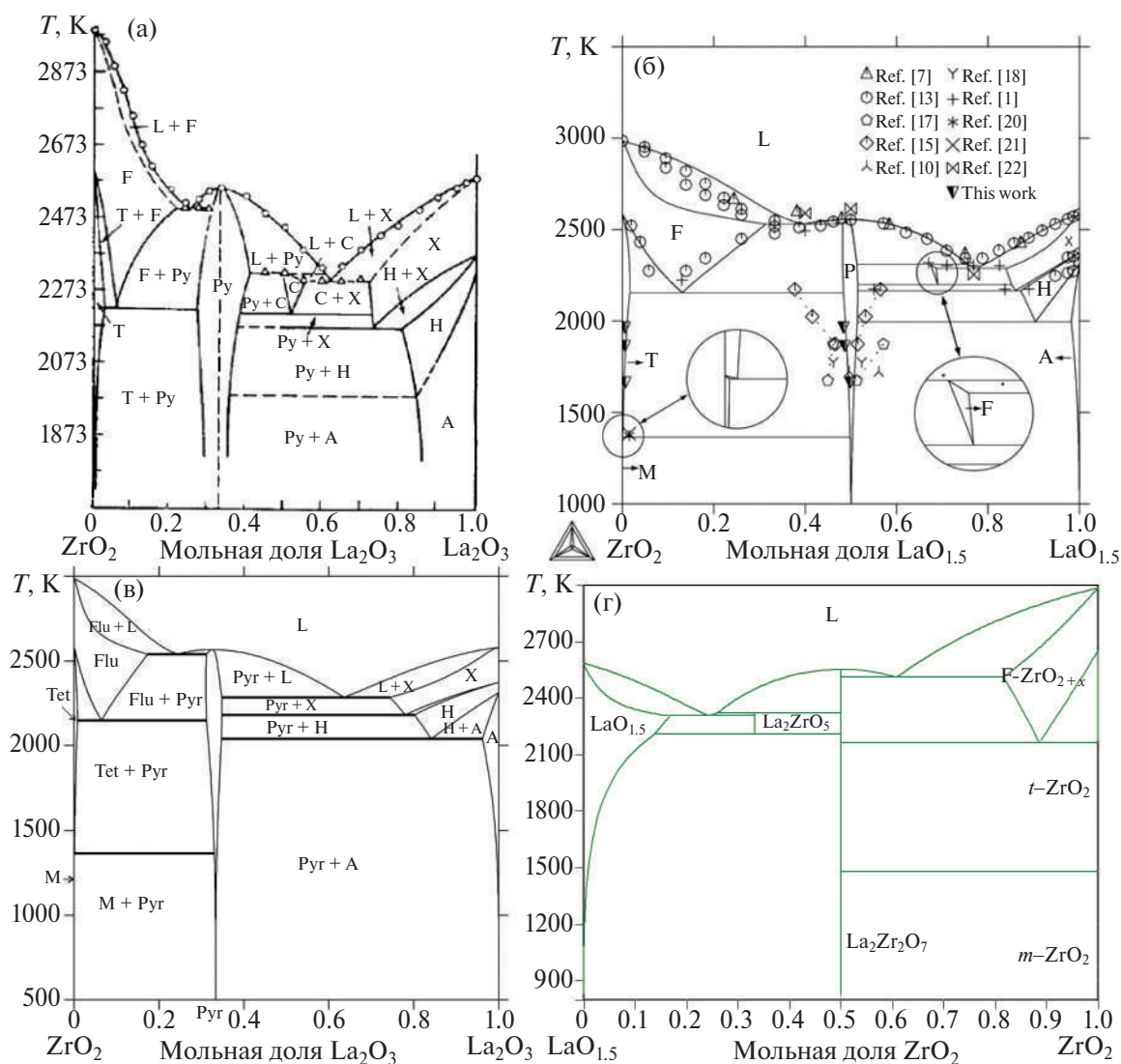


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы La_2O_3 - ZrO_2 , воспроизведенная из работы Андриевской [41] (а), работы Вана и др. [42] (б), работы Фабричной и др. [44] (в), базы данных NUCLEA [25] (г).

до содержания 10.1 мол. % La_2O_3 . Вместо области гомогенности в концентрационном интервале между $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и La_2O_3 , отмеченной в работах [41, 42], в базе данных NUCLEA предполагается образование соединения La_2ZrO_5 с нулевой областью гомогенности. Таким образом, противоречия результатов расчета фазовых равновесий в системе La_2O_3 - SrO - ZrO_2 с использованием базы данных NUCLEA по сравнению с более совершенными подходами могут возникнуть при рассмотрении областей гомогенности соединений $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и La_2ZrO_5 , возможности растворения La_2O_3 в тетрагональном оксиде ZrO_2 и существования полиморфных модификаций La_2O_3 .

Фазовые соотношения в системе SrO - ZrO_2 были изучены в работах [46–49]. Существуют разногласия по количеству соединений, образующихся в этой системе. В [46] найдены три промежуточных соеди-

нения: SrZrO_3 , Sr_2ZrO_4 и $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, причем два последних плавятся инконгруэнтно, а SrZrO_3 — конгруэнтно при температуре 3023 К. В исследованиях [47–49] отмечено существование в рассматриваемой системе четырех соединений: SrZrO_3 , Sr_2ZrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$. В [49] наряду с экспериментальным изучением фазовых равновесий проведена оптимизация в рамках подхода CALPHAD. Показано, что плавление SrZrO_3 протекает конгруэнтно при температуре 2917 К, а Sr_2ZrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ плавятся инконгруэнтно при 2532, 2690 и 2736 К соответственно (рис. 3а). Оптимизация фазовых равновесий в системе SrO - ZrO_2 в базе данных NUCLEA выполнена по экспериментальным данным работ [46, 47] с учетом только трех соединений, как в [46] (рис. 3б). При этом, согласно информации в базе данных NUCLEA, $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ образуется при

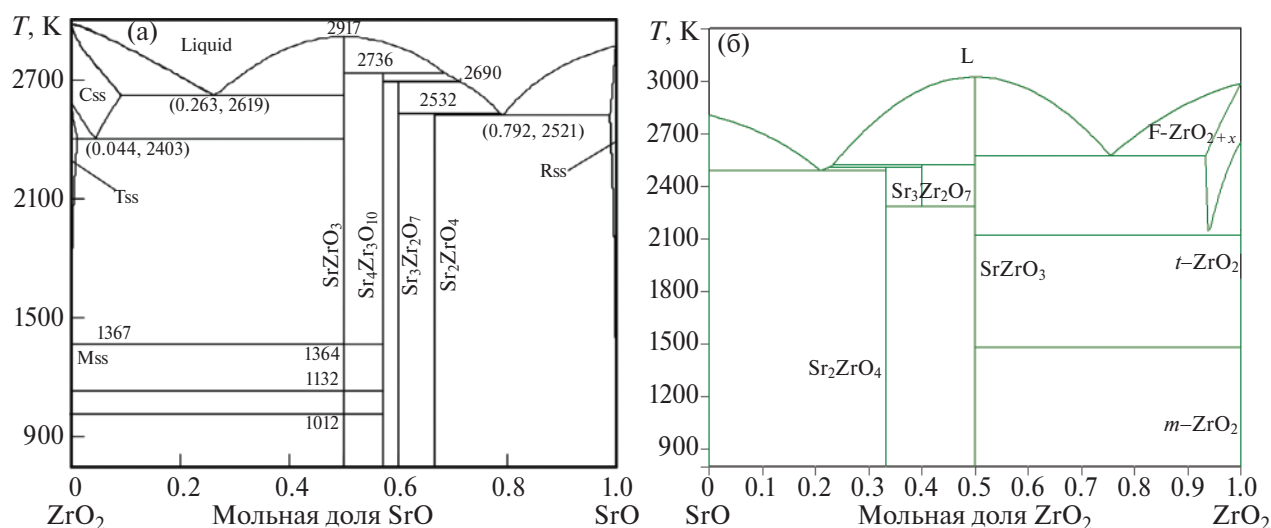


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы SrO--ZrO_2 , воспроизведенная из работы [49] (а), базы данных NUCLEA [25] (б).

температуре 2289 К в результате взаимодействия SrZrO_3 и Sr_2ZrO_4 , в отличие от [49], где экспериментально показана устойчивость $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ при более низких температурах. В базе NUCLEA Sr_2ZrO_4 и $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ плавятся инконгруэнтно при 2507 и 2521 К соответственно. Температура конгруэнтного плавления SrZrO_3 составляет 3023 К. Таким образом, результаты моделирования фазовой диаграммы системы SrO--ZrO_2 в базе данных NUCLEA значительно отличаются от наиболее достоверной работы [49] как по числу соединений, образующихся в системе, так и по температурам образования (для $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$) и плавления.

Информация об изучении фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ в литературе не найдена, что подчеркивает новизну настоящей работы. Как уже отмечено выше, к ограничениям расчета, впервые проведенного в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA, могут быть отнесены:

- рассмотрение только одной полиморфной модификации La_2O_3 ;
- отсутствие растворимости компонентов в SrO и тетрагональном ZrO_2 ;
- учет областей гомогенности в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ как стехиометрических соединений La_4SrO_7 и La_2ZrO_5 ;
- отсутствие твердого раствора на основе $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора;
- отсутствие одного из соединений ($\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$) в системе SrO--ZrO_2 ;
- погрешности в оптимизации линии ликвидуса системы SrO--ZrO_2 и температурного интервала устойчивости соединения $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Для решения этих и других проблем расчетного изучения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ в дальнейшем целесообразно проведение нового исследования как экспериментально, так и с использованием базы данных и программного обеспечения, которые позволяют внесение изменений и актуализацию данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала рассмотрим изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные с использованием базы данных NUCLEA [25, 26] при повышении температуры и постоянном внешнем давлении, равном 1 атм. При температурах до 646 К на изотермических сечениях фазовой диаграммы наблюдалось четыре трехфазных равновесия фаз постоянного состава: $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 + m\text{-ZrO}_2$ (рис. 4а), где $m\text{-ZrO}_2$ – моноклинная модификация оксида циркония. При температуре 646 К отмечено изменение двух трехфазных равновесий: вместо $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ на изотермическом сечении наблюдаются равновесия $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrZrO}_3 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ и $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3$ (рис. 4б). Следовательно, до температуры 646 К существовало двухфазное равновесие пироцирконата лантана и ортоцирконата стронция, которое при повышении температуры исчезло и сменилось на двухфазное равновесие оксида лантана и метацирконата стронция, не наблюдавшееся при меньшей температуре. Указанное изменение фазовых равновесий можно назвать квазиперитектоидной перегруппировкой:

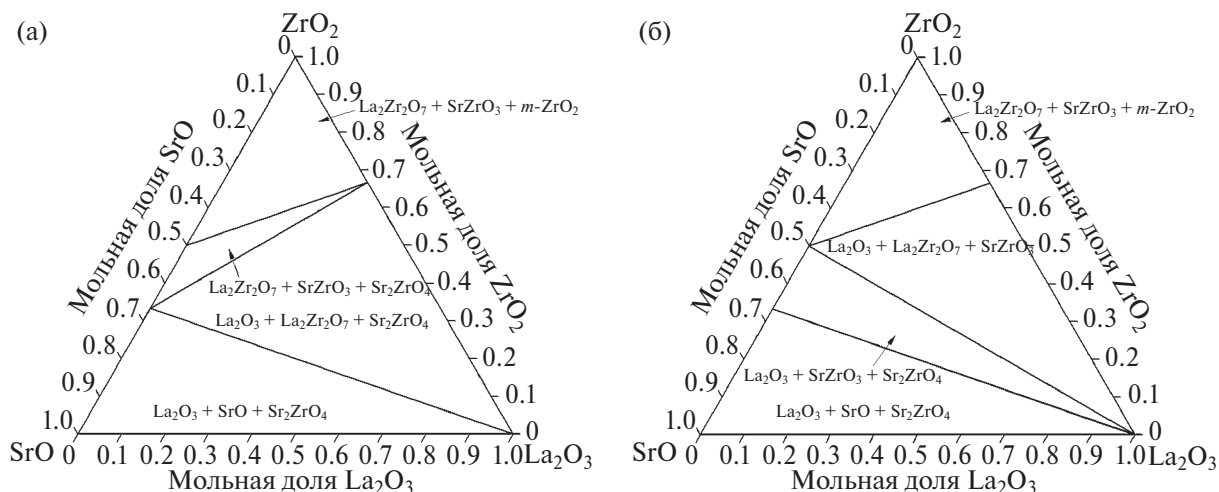
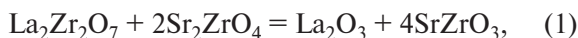


Рис. 4. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы La_2O_3 – SrO – ZrO_2 , рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] до температуры 646 К (а), при температуре 647 К (б).



в результате которой стабильная диагональ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – Sr_2ZrO_4 при повышении температуры сменяется на La_2O_3 – SrZrO_3 . Аналогичная квазиперитектоидная перегруппировка была обнаружена ранее [19, 30] при расчете фазовой диаграммы системы Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2 при температуре 1328.54 К с использованием базы данных NUCLEA. Можно предположить, что обсуждаемое изменение фазовых равновесий является не свойством исследуемой системы, а погрешностью проводимого расчета. Как было отмечено выше в разделе “Методическая часть”, расчет фазовых равновесий в рамках подхода CALPHAD проводится на основе оптимизированных зависимостей энергий Гиббса всех фаз, образующихся в системе. Фазовые соотношения и термодинамические свойства в рассматриваемых системах, как правило, определяются при более высоких температурах. Следовательно, для расчета фазовой диаграммы при низких температурах проводится экстраполяция энергий Гиббса, при которой возможно появление погрешностей экстраполяции оптимизированных температурных зависимостей термодинамических свойств из-за сходства величин энергий Гиббса различных наборов фаз.

При дальнейшем увеличении температуры наблюдалось превращение моноклинной модификации оксида циркония в тетрагональную при температуре 1478 К и расширение области гомогенности твердого раствора на основе La_2O_3 и, как следствие, полей двухфазных равновесий оксида лантана с цирконатами самария (рис. 5а). При температуре 1777 К в системе La_2O_3 – SrO образуется соединение $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$. По этой причине на изотермическом се-

чении фазовой диаграммы системы La_2O_3 – SrO – ZrO_2 , рассчитанном при 1778 К и представленном на рис. 5б, вместо одного трехфазного равновесия $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ появляются два трехфазных равновесия: $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{SrO} + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ и $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$. Кроме того, по мере увеличения протяженности области гомогенности твердого раствора на основе La_2O_3 проявилось поле двухфазного равновесия $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. По этой причине далее под формулой La_2O_3 будет пониматься твердый раствор на основе оксида лантана.

При температуре 1813.5 К в системе La_2O_3 – SrO происходит образование второго соединения La_4SrO_7 . Однако, несмотря на это, на изотермическом сечении фазовой диаграммы системы La_2O_3 – SrO – ZrO_2 , рассчитанном при температуре 1814 К (рис. 6а), указанное соединение не проявляется. Это может быть связано с погрешностями расчета минимума общей энергии Гиббса системы при использовании аппроксимированных полиномами концентрационных и температурных зависимостей термодинамических свойств. При температуре 1815 К формирование соединения La_4SrO_7 проявляется в замене равновесия $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ на трехфазные равновесия $\text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ и $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, как показано на рис. 6б.

В системе La_2O_3 – SrO наблюдается наиболее низкотемпературная двойная эвтектика в рассматриваемой трехкомпонентной системе, соответствующая кристаллизации двух промежуточных соединений La_4SrO_7 и $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ при температуре 2096 К. Расчет изотермического сечения фазовой диаграммы системы La_2O_3 – SrO – ZrO_2 при температуре 2100 К (рис. 7а) свидетельствует о том, что тройная эвтектическая точка должна иметь меньшую температуру.

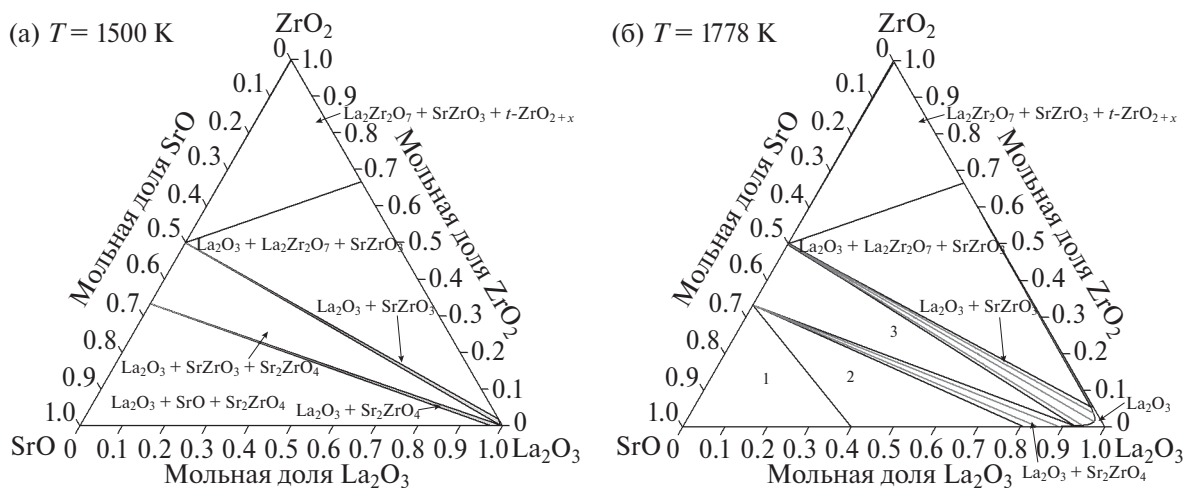


Рис. 5. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] при температуре 1500 (а) и 1778 К (б): 1 – $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ + SrO + Sr_2ZrO_4 , 2 – La_2O_3 + $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ + Sr_2ZrO_4 и 3 – La_2O_3 + SrZrO_3 + Sr_2ZrO_4 . Серые линии соответствуют нодам, соединяющим составы сосуществующих фаз в двухфазных равновесиях.

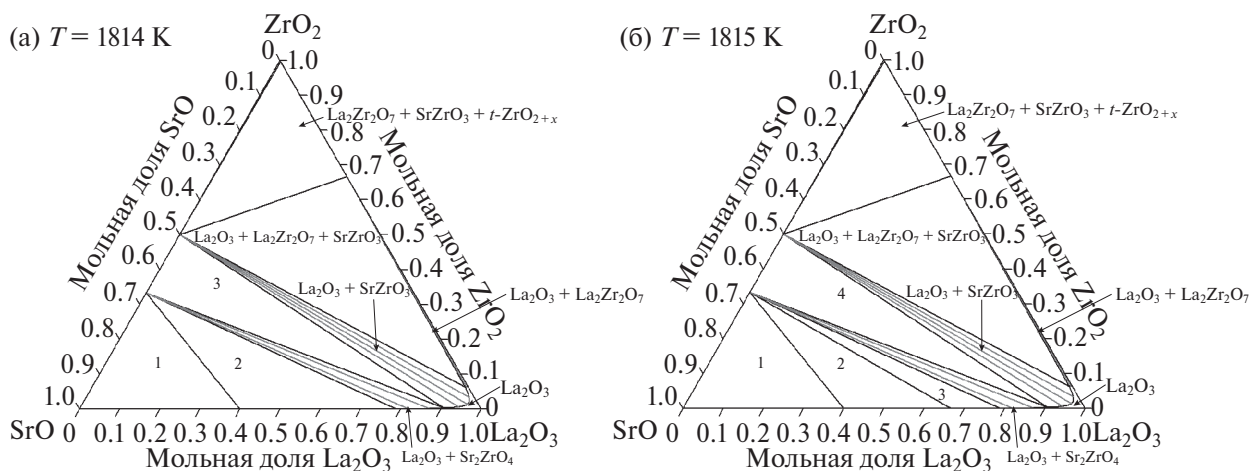


Рис. 6. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] при температуре 1814 К (а): 1 – $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ + SrO + Sr_2ZrO_4 , 2 – La_2O_3 + $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ + Sr_2ZrO_4 , 3 – La_2O_3 + SrZrO_3 + Sr_2ZrO_4 ; при температуре 1815 К (б): 1 – $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ + SrO + Sr_2ZrO_4 , 2 – La_4SrO_7 + $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ + Sr_2ZrO_4 , 3 – La_2O_3 + La_4SrO_7 + Sr_2ZrO_4 и 4 – La_2O_3 + SrZrO_3 + Sr_2ZrO_4 . Серые линии соответствуют нодам, соединяющим составы сосуществующих фаз в двухфазных равновесиях.

Установлено, что первая тройная эвтектика в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ наблюдается при температуре 2039 К, что на 57 К меньше, чем температура эвтектики в бинарной системе, и соответствует четырехфазному равновесию La_4SrO_7 , $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$, Sr_2ZrO_4 и расплава, содержащего 44.9 мол. % La_2O_3 , 50.5 мол. % SrO и 4.6 мол. % ZrO_2 (табл. 1).

На рис. 7а отмечены область гомогенности расплава при температуре 2100 К, поля двухфазных и трехфазных равновесий с участием расплава, обозначенные номерами 1–9, область гомогенности твердого раствора на основе La_2O_3 и поля фазовых равновесий с ним, обозначенные номерами 10–13. Отдельно следует обратить внимание на область

гомогенности твердого раствора F--ZrO_{2+x} на основе оксида циркония со структурой флюорита. Согласно величинам, оптимизированным в базе данных NUCLEA, в индивидуальном ZrO_2 переход между тетрагональной и флюоритной фазами наблюдается при температуре 2650 К. Однако введение оксидов стронция и лантана позволяет стабилизировать твердый раствор F--ZrO_{2+x} со структурой флюорита при более низких температурах (<2100 К). На рис. 7а поля под номерами 14–16 соответствуют равновесиям с участием F--ZrO_{2+x} .

Следующее сечение фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, представленное на рис. 7б, рассчитано при температуре 2132 К с учетом того, что

Таблица 1. Координаты эвтектических точек, рассчитанные в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ с использованием базы данных NUCLEA

Равновесие	T, K	Состав расплава, мол. %		
		La_2O_3	SrO	ZrO_2
$\text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4 \rightarrow \text{L}$	2039	44.9	50.5	4.6
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 \rightarrow \text{L}$	2105	49.3	17.0	33.7
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{SrZrO}_3 \rightarrow \text{L}$	2120	52.4	34.1	13.5
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 + \text{F--ZrO}_{2+x} \rightarrow \text{L}$	2351	15.7	14.8	69.5

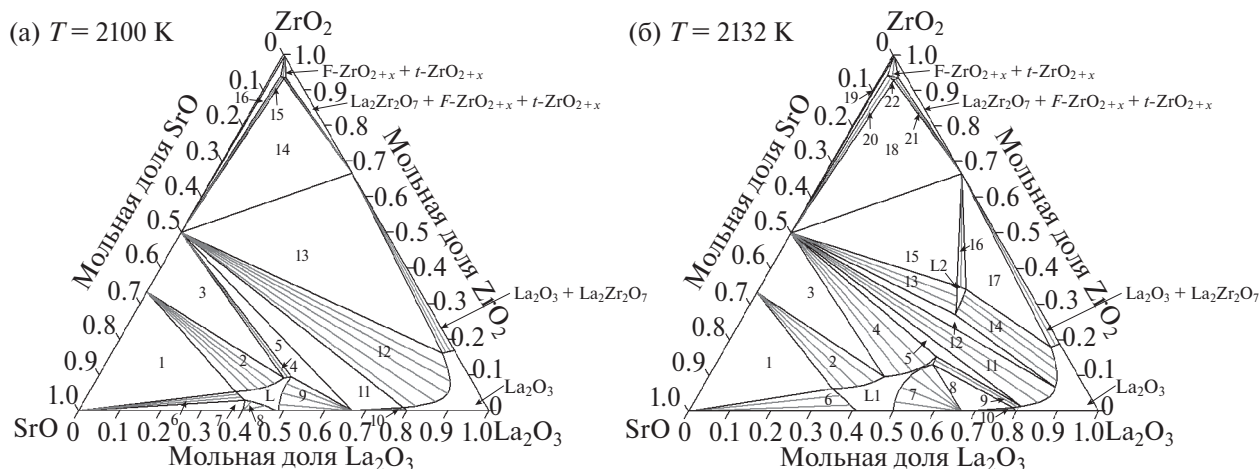


Рис. 7. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] при температуре 2100 K (а): 1 – L + SrO + Sr_2ZrO_4 , 2 – L + Sr_2ZrO_4 , 3 – L + SrZrO_3 + Sr_2ZrO_4 , 4 – L + SrZrO_3 , 5 – L + La_4SrO_7 + SrZrO_3 , 6 – L + SrO, 7 – L + $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ + SrO, 8 – L + $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$, 9 – L + La_4SrO_7 , 10 – La_2O_3 + La_4SrO_7 , 11 – La_2O_3 + La_4SrO_7 + SrZrO_3 , 12 – La_2O_3 + SrZrO_3 , 13 – La_2O_3 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO_3 , 14 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} , 15 – SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} , 16 – SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} + t– ZrO_{2+x} ; при температуре 2132 K (б): 1 – L1 + SrO + Sr_2ZrO_4 , 2 – L1 + Sr_2ZrO_4 , 3 – L1 + SrZrO_3 + Sr_2ZrO_4 , 4 – L1 + SrZrO_3 , 5 – L1 + La_2O_3 + SrZrO_3 , 6 – L1 + SrO, 7 – L1 + La_4SrO_7 , 8 – L1 + La_2O_3 + La_4SrO_7 , 9 – L1 + La_2O_3 , 10 – La_2O_3 + La_4SrO_7 , 11 – La_2O_3 + SrZrO_3 , 12 – L2 + La_2O_3 + SrZrO_3 , 13 – L2 + SrZrO_3 , 14 – L2 + La_2O_3 , 15 – L2 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO_3 , 16 – L2 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 17 – L2 + La_2O_3 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 18 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} , 19 – SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} + t– ZrO_{2+x} , 20 – SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} , 21 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + F– ZrO_{2+x} , 22 – F– ZrO_{2+x} . Серые линии соответствуют нодам, соединяющим составы сосуществующих фаз в двухфазных равновесиях.

в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ соединение $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ инконгруэнтно плавится при температуре 2131 K. Действительно, на рис. 7б не наблюдаются фазовые равновесия с участием $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$. Особенностью сечения при температуре 2132 K является образование второй области гомогенности расплава, обозначенной на рис. 7б как L2. Фазовые поля 1–9 соответствуют равновесиям с участием первого расплава L1, а поля 12–17 – равновесиям с участием L2.

По виду изотермического сечения при температуре 2132 K можно предположить существование еще двух эвтектических точек в исследуемой системе. Одна эвтектика соответствует области гомогенности расплава L2, а вторая расположена в области, заключенной между фазовыми полями L1 + SrZrO_3 (поле 4 на рис. 7б), L1 + La_4SrO_7 (поле 7) и L1 + La_2O_3 (поле 9). Действительно, более детальное рассмотрение фазовых равновесий в указанных областях позволило выявить неинвариантные равновесия:



при температуре 2105 K и составе расплава в точке эвтектики 49.3 мол. % La_2O_3 , 17.0 мол. % SrO и 33.7 мол. % ZrO_2 , а также



при температуре 2120 K и составе расплава 52.4 мол. % La_2O_3 , 34.1 мол. % SrO и 13.5 мол. % ZrO_2 (табл. 1).

При дальнейшем увеличении температуры в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и SrO--ZrO_2 образуются соединения La_2ZrO_5 ($T = 2208$ K) и $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($T = 2289$ K) соответственно. На изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ при 2290 K наблюдаются фазовые равновесия с участием этих соединений: три поля равновесий с участием La_2ZrO_5 (L + La_2ZrO_5 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (поле 8 на рис. 8а), L + La_2ZrO_5 (поле 9) и L + La_2O_3 + La_2ZrO_5 (поле 10)) и два трехфазных равновесия с участием $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ (L + Sr_2ZrO_4 + $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ (поле 3 на рис. 8а) и

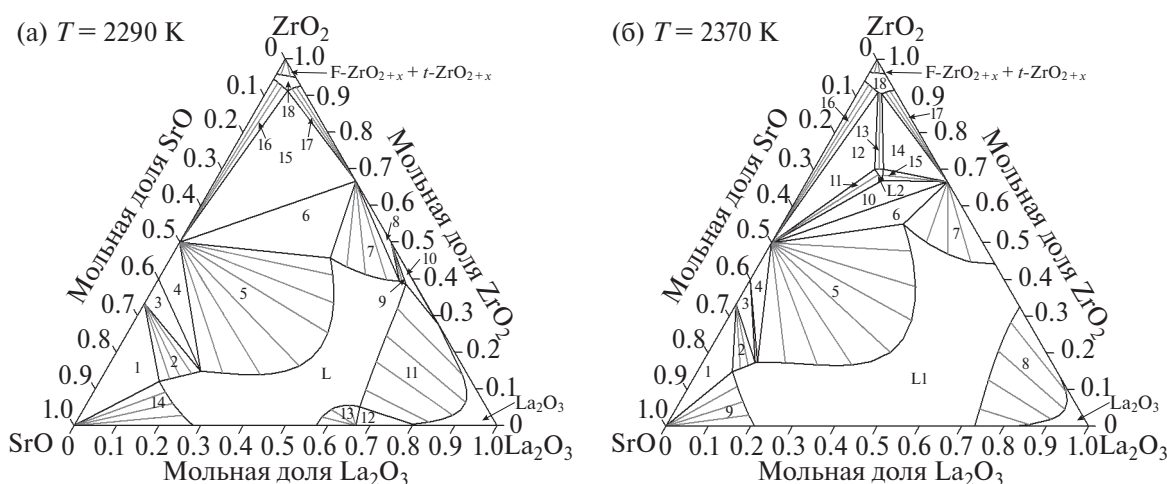


Рис. 8. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] при температуре 2290 К (а): 1 – L + SrO + Sr_2ZrO_4 , 2 – L + Sr_2ZrO_4 , 3 – L + Sr_2ZrO_4 + $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, 4 – L + SrZrO_3 + $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, 5 – L + SrZrO_3 , 6 – L + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO_3 , 7 – L + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 8 – L + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + La_2ZrO_5 , 9 – L + La_2ZrO_5 , 10 – L + La_2O_3 + La_2ZrO_5 , 11 – L + La_2O_3 , 12 – L + La_2O_3 + La_4SrO_7 , 13 – L + La_4SrO_7 , 14 – L + SrO, 15 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} , 16 – SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} , 17 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + F– ZrO_{2+x} , 18 – F– ZrO_{2+x} ; при температуре 2370 К (б): 1 – L1 + SrO + Sr_2ZrO_4 , 2 – L1 + Sr_2ZrO_4 , 3 – L1 + Sr_2ZrO_4 + $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, 4 – L1 + SrZrO_3 + $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, 5 – L1 + SrZrO_3 , 6 – L1 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO_3 , 7 – L1 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 8 – L1 + La_2O_3 , 9 – L1 + SrO, 10 – L2 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO_3 , 11 – L2 + SrZrO_3 , 12 – L2 + SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} , 13 – L2 + F– ZrO_{2+x} , 14 – L2 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + F– ZrO_{2+x} , 15 – L2 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 16 – SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} , 17 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + F– ZrO_{2+x} , 18 – F– ZrO_{2+x} . Серые линии соответствуют нодам, соединяющим составы сосуществующих фаз в двухфазных равновесиях.

L + SrZrO_3 + $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ (поле 4)). Можно также обратить внимание на то, что области расплава L1 и L2, отмеченные на рис. 7, объединились в единую однофазную область, простирающуюся от бинарной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ до максимального содержания ZrO_2 , равного 45.7 мол. %. При этом какие-либо равновесия с расплавом при температуре 2290 К в концентрационных областях отсутствуют, если содержание ZrO_2 не меньше, чем на концентрационном сечении $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$.

Особенностями изотермического сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ при температуре 2370 К являются отсутствие равновесий с участием La_2ZrO_5 и La_4SrO_7 из-за плавления указанных соединений по инконгруэнтному и конгруэнтному типам соответственно при температурах 2320 и 2370 К, касание областью расплава бинарной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и появление еще одной области гомогенности расплава L2 при содержании ZrO_2 , большем, чем на концентрационном сечении $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$. Указанная область гомогенности L2 соответствует четвертой эвтектической точке в рассматриваемой системе $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} → L2 при температуре 2351 К и составе расплава 15.7 мол. % La_2O_3 , 14.8 мол. % SrO и 69.5 мол. % ZrO_2 (табл. 1). Впервые на рассчитанных сечениях появляется поле двухфазного равновесия твердого раствора на основе ZrO_2 со структурой флюорита (F– ZrO_{2+x}) и расплава.

Последующий рост температуры приводит к последовательному плавлению фаз в бинарных системах. При температурах 2507 и 2521 К протекает инконгруэнтное плавление Sr_2ZrO_4 и $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ соответственно. По этой причине на сечении фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ при температуре 2522 К отсутствуют фазовые равновесия с участием указанных цирконатов стронция (рис. 9а). Однако сохраняются двухфазные равновесия расплава с SrO (поле 1 на рис. 9а), SrZrO_3 (поле 2), F– ZrO_{2+x} (поле 4), $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (поле 5) и La_2O_3 (поле 6), а также равновесия SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} (поле 7) и растворов на основе кубической и тетрагональной модификаций оксида циркония. Дальнейшее увеличение температуры приводит к плавлению $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и исчезновению равновесия L + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на сечении при температуре 2554 К (рис. 9б). На изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ при температуре 2587 К (рис. 9в) в дополнение к исчезновению области гомогенности La_2O_3 и поля равновесия L + La_2O_3 вследствие плавления оксида лантана при температуре 2586 К не наблюдаются какие-либо поля трехфазных равновесий и отсутствует равновесие SrZrO_3 + F– ZrO_{2+x} , поскольку область расплава коснулась бинарной системы SrO– ZrO_2 в интервале составов от SrZrO_3 до ZrO_2 . Таким образом, при температурах >2587 К в рассматриваемой системе существуют только двухфазные равновесия с рас-

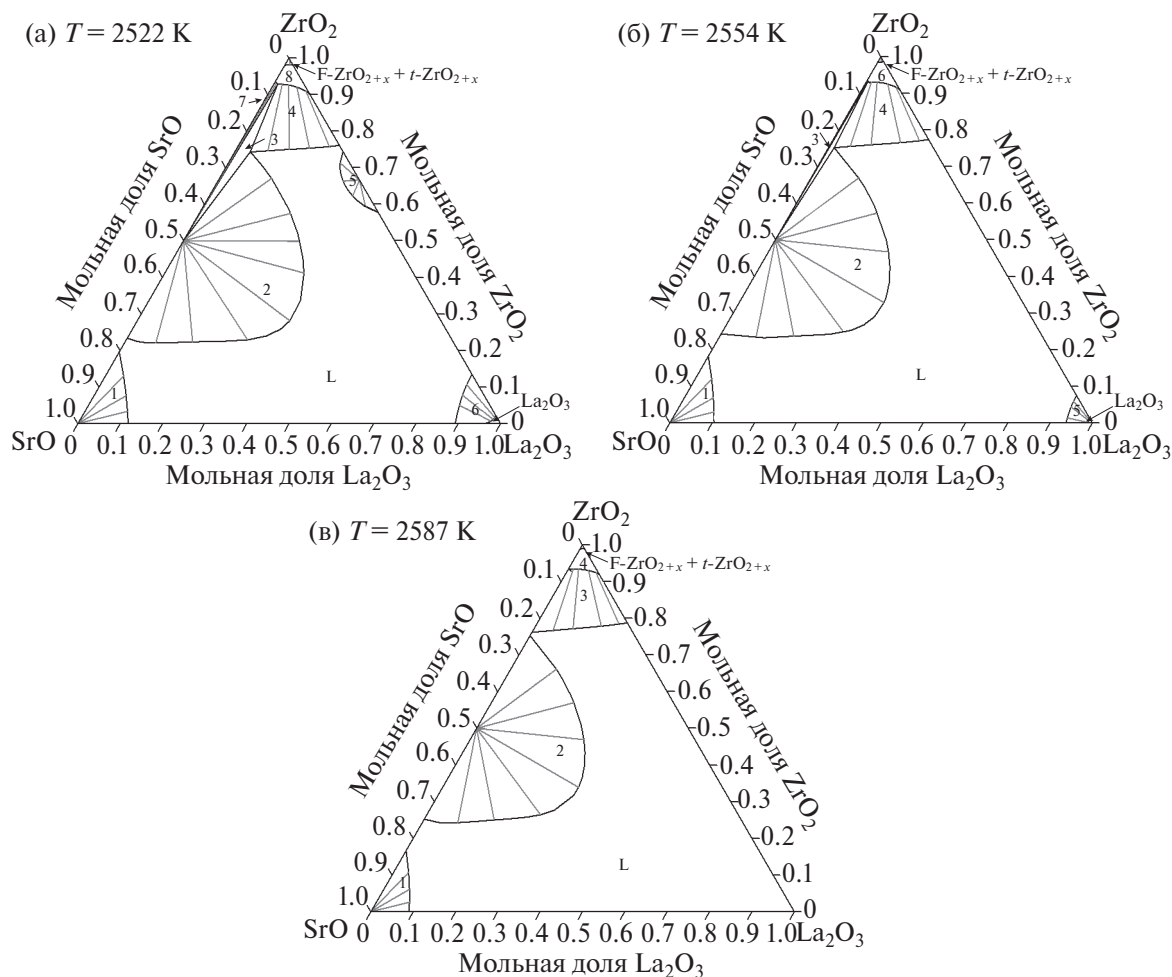


Рис. 9. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] при температуре 2522 К (а): 1 – $\text{L} + \text{SrO}$, 2 – $\text{L} + \text{SrZrO}_3$, 3 – $\text{L} + \text{SrZrO}_3 + \text{F--ZrO}_{2+x}$, 4 – $\text{L} + \text{F--ZrO}_{2+x}$, 5 – $\text{L} + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 6 – $\text{L} + \text{La}_2\text{O}_3$, 7 – $\text{SrZrO}_3 + \text{F--ZrO}_{2+x}$, 8 – F--ZrO_{2+x} ; при температуре 2554 К (б): 1 – $\text{L} + \text{SrO}$, 2 – $\text{L} + \text{SrZrO}_3$, 3 – $\text{L} + \text{SrZrO}_3 + \text{F--ZrO}_{2+x}$, 4 – $\text{L} + \text{F--ZrO}_{2+x}$, 5 – $\text{L} + \text{La}_2\text{O}_3$, 6 – F--ZrO_{2+x} ; при температуре 2587 К (в): 1 – $\text{L} + \text{SrO}$, 2 – $\text{L} + \text{SrZrO}_3$, 3 – $\text{L} + \text{F--ZrO}_{2+x}$, 4 – F--ZrO_{2+x} . Серые линии соответствуют нодам, соединяющим составы сосуществующих фаз в двухфазных равновесиях.

плавом: оксида стронция, метацирконата стронция и твердого раствора на основе оксида циркония со структурой флюорита. Кроме того, устойчива область гомогенности F--ZrO_{2+x} , а также двухфазное равновесие $\text{F--ZrO}_{2+x} + t\text{-ZrO}_{2+x}$, которое будет существовать до превращения индивидуального тетрагонального оксида циркония в кубическую фазу при температуре 2650 К.

В связи с практической важностью соединений $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и SrZrO_3 в различных областях современного материаловедения [4, 8, 10] рассчитано также политермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ для концентрационного сечения $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$, представленное на рис. 10. Полученное политермическое сечение относится к простейшему эвтектическому типу без образования твердых растворов. По-видимому, отсутствие твер-

дых растворов на данном политермическом сечении, по крайней мере со стороны пироцирконата лантана, вытекает из допущения, принятого в базе данных NUCLEA, о нулевой области гомогенности промежуточных соединений в бинарных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и SrO--ZrO_2 , тогда как, согласно более поздним литературным данным, описанным в разделе “Методическая часть”, пироцирконат лантана имеет ненулевую область гомогенности и может образовывать твердые растворы. По этой причине определение растворимости оксида стронция в $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ представляет собой небезынтесную научную проблему для будущих экспериментальных исследований.

Рассчитанное в настоящей работе сечение $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$ (рис. 10) является квазибинарным, то есть составы всех фаз двухфазных равновесий лежат на рассматриваемом сечении и отсутствуют

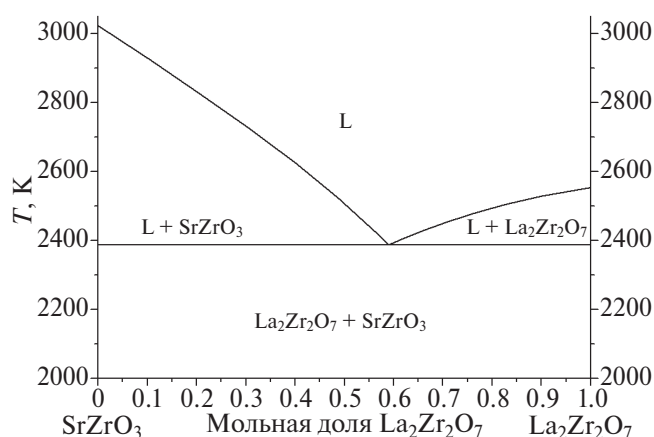


Рис. 10. Политермическое сечение $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$ фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанное в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25].

поля трехфазных равновесий во всем изученном температурном интервале. Следовательно, точка на рис. 10, соответствующая равновесию $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 \rightarrow \text{L}$ при температуре 2387 К и составе расплава 22.8 мол. % La_2O_3 , 15.8 мол. % SrO , 61.4 мол. % ZrO_2 , является эвтектической в квазибинарной системе $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$, а в трехкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ — аналогом седловой точки, то есть с наибольшим значением температуры ликвидуса на пути первичной кристаллизации между второй и четвертой эвтектиками из табл. 1 с наименьшим значением температуры ликвидуса на пути между $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и SrZrO_3 (рис. 10). Это становится более очевидным, если рассмотреть рис. 8б, из которого следует, что эвтектика квазибинарной системы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$ образуется при касании областей гомогенности расплавов L1 и L2 на концентрационном сечении $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$ и исчезновении равновесий $\text{L1} + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3$ (поле 6) и $\text{L2} + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3$ (поле 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследована фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ при расчете четырнадцати сечений с использованием базы данных NUCLEA [25, 26]. Информация об изучении фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ в литературе не найдена, поэтому полученные результаты являются первой попыткой исследования фазовых соотношений в рассматриваемой системе, перспективной для широкого спектра актуальных приложений в современном материаловедении. Результаты моделирования фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ сопоставлены с известными данными о бинарных системах.

Выявлены потенциальные проблемы выполненных расчетов, в том числе связанные с невозможностью внесения пользователем изменений в базу данных NUCLEA с целью уточнения исходной информации, используемой при моделировании, и учета результатов новых исследований фазовых соотношений и термодинамических свойств. Указанное обстоятельство свидетельствует о целесообразности дальнейшего рассмотрения фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ на основе подхода CALPHAD с обязательным предварительным экспериментальным изучением фазовых равновесий и термодинамических свойств в указанной трехкомпонентной системе при высоких температурах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 23-13-00254).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarkar A., Djenadic R., Wang D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 5. P. 2318. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058>
2. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 2. P. 268. <https://doi.org/10.3390/NANO10020268>
3. Zaitseva O.V., Gudkova S.A., Trofimov E.A. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2021. V. 1014. № 1. P. 012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012060>
4. Ma W., Jin X.-L., Ren Y. et al. // ITSC Proc. 2015. P. 867. <https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2015p0867>
5. Nalbandian L., Evdou A., Zaspalis V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 11. P. 6657. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.146>
6. Keller M., Anderson D.P., Leion H. et al. // Appl. Catal., A: Gen. 2018. V. 550. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.020>
7. Klimkowicz A., Świerczek K., Takasaki A. et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 257. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.01.018>
8. Speakman S.A., Carneim R.D., Payzant E.A. et al. // J. Mater. Eng. Perform. 2004. V. 13. № 3. P. 303. <https://doi.org/10.1361/10599490419270>
9. Dąbrowa J., Olszewska A., Falkenstein A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 46. P. 24455. <https://doi.org/10.1039/d0ta06356h>
10. Antonova E., Tropin E., Khodimchuk A. // Ionics. 2022. V. 28. № 11. P. 5181. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04750-w>

11. Yan J., Wang D., Zhang X. et al. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 16. P. 6942.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04482-0>
12. Shestakov V.A., Grachev E.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 488.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040179>
13. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L. // Tech. Phys. 2021. V. 66. № 6. P. 872.
<https://doi.org/10.1134/S1063784221060219>
14. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 966.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618070148>
15. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1087.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618080132>
16. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. et al. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 616.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621060328>
17. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 894.
<https://doi.org/10.1134/S003602362106022X>
18. Hillert M. // Int. Met. Rev. 1985. V. 30. № 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1179/imtr.1985.30.1.45>
19. Vorob'eva V., Zelenaya A., Lutsyk V. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 2023. V. 297. P. 116790.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2023.116790>
20. Saunders N., Miodownik A.P. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Oxford: Pergamon Materials Series, 1998. 478 p. <https://www.elsevier.com/books/calphad-calculation-of-phase-diagrams-a-comprehensive-guide/saunders/978-0-08-042129-2> (accessed May 14, 2020)
21. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational thermodynamics: The Calphad method. N.Y.: Cambridge University Press, 2007. 324 p.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511804137>
22. Andersson J.O., Helander T., Höglund L. et al. // Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2002. V. 26. № 2. P. 273.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
23. Davies R.H., Dinsdale A.T., Gishby J.A. et al. // Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2002. V. 26. № 2. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00036-6](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00036-6)
24. Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A. et al. // Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2002. V. 26. № 2. P. 189.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00035-4)
25. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S. et al. // Prog. Nucl. Energy. 2010. V. 52. № 1. P. 84.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2009.09.014>
26. NUCLEA: Thermodynamic database for nuclear applications [Электронный ресурс]. URL: <http://thermodata.online.fr/nuclea.html> (дата обращения 30.03.2020).
27. Guéneau C., Dupin N., Kjellqvist L. et al. // Calphad. 2021. V. 72. P. 102212.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102212>
28. Stolyarova V.L. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 1. P. 60.
<https://doi.org/10.1070/RCR4549>
29. Bechta S.V., Granovsky V.S., Khabensky V.B. et al. // Nucl. Eng. Des. 2008. V. 238. № 10. P. 2761.
<https://doi.org/10.1016/J.NUCENGDES.2008.04.018>
30. Vorozhtcov V.A., Yurchenko D.A., Almjashhev V.I. et al. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 5. P. 417.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621050175>
31. Ворожцов В.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Расчет сечений фазовой диаграммы системы Zr-C-O с использованием базы данных NUCLEA / Под ред. Гельфонда Н.В. // Тез. докл. Симп. с международным участием «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2023. С. 76.
https://doi.org/10.26902/THERM_2023_056
32. Sundman B., Ågren J. // J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. № 4. P. 297.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90144-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90144-X)
33. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 345.
<https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
34. Lopato L.M. // Ceramurg. Int. 1976. V. 2. № 1. P. 18.
[https://doi.org/10.1016/0390-5519\(76\)90004-1](https://doi.org/10.1016/0390-5519(76)90004-1)
35. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. // Acta Mater. 2002. V. 50. № 9. P. 2209.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00432-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00432-3)
36. Kitaguchi H., Ohno M., Kaichi M. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1988. V. 96. № 4. P. 397.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.96.397>
37. Gavrilova L.Y., Aksenova T.V., Cherepanov V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 6. P. 953.
<https://doi.org/10.1134/S0036023608060235>
38. Zhang W.-W., Povoden-Karadeniz E., Shang Y. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. № 10. P. 4419.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.026>
39. Schulze A.-R., Müller-Buschbaum H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. V. 471. № 1. P. 59.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19804710106>
40. Huang Z.K., Yan D.S., Tien T.Y. et al. // Mater. Lett. 1991. V. 11. № 8–9. P. 286.
[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90204-J](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90204-J)
41. Andrievskaya E.R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 12. P. 2363.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
42. Wang C., Fabrichnaya O., Zinkevich M. et al. // Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2008. V. 32. № 1. P. 111.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.07.005>
43. Zinkevich M. // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. № 4. P. 597.
<https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2006.09.002>
44. Fabrichnaya O., Lakiza S., Wang C. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 453. № 1–2. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.102>

45. Rouanet A. // Rev. Int. des Hautes Temp. des Refract. 1971. V. 8. № 2. P. 161.
46. Traverse J.P., Foex M. // High Temp. - High Press. 1969. V. 1. P. 409.
47. Noguchi T., Okubo T., Yonemochi O. // J. Am. Ceram. Soc. 1969. V. 52. № 4. P. 178.
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1969.TB13360.X>
48. Dash S., Sood D.D., Prasad R. // J. Nucl. Mater. 1996. V. 228. № 1. P. 83.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00199-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00199-9)
49. Gong W., Xie Y., Zhao Z. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 2. P. 1425.
<https://doi.org/10.1111/jace.16812>

MODELING OF THE PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ SYSTEM USING THE NUCLEA DATABASE

V. A. Vorozhtcov^{a, *}, V. I. Almjashv^{a, b}, and V. L. Stolyarova^{a, c}

^a*Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia*

^b*Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor, 188540 Russia*

^c*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

*e-mail: v.vorozhtcov@rambler.ru

The goal of this study was to examine the phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ system, which is promising as a base for the development of high-temperature ceramics and materials with unique optical, electrochemical, and catalytic properties. Thermodynamic modeling of the phase equilibria in the system under consideration was carried out using the NUCLEA database and the GEMINI2 Gibbs energy minimizer. As a result, thirteen isothermal and one polythermal sections of the phase diagram of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ system were calculated in the temperature range 600–3023 K. The obtained data on the phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ system were discussed in comparison with the known information for the corresponding binary systems. The phase relations in the system under study were shown to correlate completely with the presence of the phases present in the corresponding binary systems. Temperature changes in the phase relations and boundaries of single-phase, two-phase, and three-phase regions in the system under study were considered. Four ternary eutectic points were identified at the temperatures equal to 2039 K, 2105 K, 2120 K, and 2351 K.

Keywords: phase equilibria, composition-temperature diagrams, CALPHAD, thermodynamic modeling, NUCLEA database

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ:
ТЕРМОДИНАМИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 5544.032.4

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ИСПАРЕНИЯ ОКСИКАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ

© 2024 г. В. А. Ворожцов^{a, *}, В. Л. Столярова^{a, b}, С. И. Лопатин^{a, b}, А. Л. Шилов^a

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: v.vorozhkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принята к публикации 02.11.2023 г.

Изучены процессы испарения карбидных материалов химического состава Ti_2SiC , Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 , содержащих МАХ-фазы, а также оксикарбидных систем на их основе с добавлением HfO_2 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена до температуры 2200 К. Установлено, что основной молекулярной формой пара над образцами состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 при температуре 1500 К является атомарный алюминий. Образцы, содержащие кремний, менее летучи, по сравнению с карбидными материалами с алюминием, и переходят в пар при температурах >1900 К с образованием газообразных Si , Si_2 , SiC_2 и Si_2C . Введение оксида гафния в изученные карбиды приводит к появлению в паре кислородсодержащих молекулярных форм, в частности Al_2O и SiO , и уменьшению общего давления пара над образующимися системами. Показано, что наиболее труднолетучими являются образцы оксикарбидной системы $Ti_2SiC-HfO_2$, а среди оксикарбидных систем, содержащих алюминий, — образцы системы $Zr_2AlC-HfO_2$ при содержании оксида гафния до 10 мол. % и системы $Ti_2AlC-HfO_2$ при большем содержании HfO_2 .

Ключевые слова: масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена, испарение, карбидные МАХ-фазы, давление пара

DOI: 10.31857/S0044457X24030189 EDN: YDHSSQ

ВВЕДЕНИЕ

Изучено высокотемпературное поведение углеродных материалов, содержащих МАХ-фазы, а также оксикарбидных систем на их основе с добавлением оксида гафния. МАХ-фазы — это слоистые соединения с гексагональной структурой, имеющие общую химическую формулу $M_{n+1}AX_n$, где M — это d -металл, A — p -элемент, X — углерод или азот, $n = 1, 2$ или 3 [1–3]. В данной работе для исследования процессов испарения выбраны образцы, соответствующие по химическому составу МАХ-фазам $M_{n+1}AX_n$ при $M = Ti$ или Zr , $A = Si$ или Al , $X = C$, $n = 1$ или 2 .

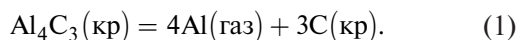
Как известно [1–3], МАХ-фазы представляют большой интерес благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств, перспективных для разработки новых материалов. Например, карбидные МАХ-фазы, сохраняя достоинства карбидов переходных металлов, такие как высокие тепло- и электропроводность, тугоплавкость, высокие коэффициенты упругости и низкие коэффициенты термического расширения [2], отличаются повышенной трещиностойкостью и устойчивостью к окислению и коррозии [4–6]. Это позволяет использовать МАХ-

фазы в качестве высокотемпературной керамики или добавок для повышения стабильности материалов высшей огнеупорности на основе боридов циркония/гафния в кислородсодержащих средах при температурах выше 2273 К [5]. Отмечаются электрохимические, термические и каталитические свойства МАХ-фаз, способствующие разработке на их основе соответственно омических контактов, теплообменников и катализаторов в процессах окисления и гидрирования [3]. Указывается также, что МАХ-фазы являются прекурсорами для других перспективных наноматериалов — максенов [5, 6]. Благодаря устойчивости МАХ-фаз к окислению, коррозии и ионизирующему излучению особый интерес представляет их использование в атомной промышленности [3, 4], например в качестве материалов оболочек тепловыделяющих элементов атомных реакторов [7–9]. Ранее показана высокая устойчивость карбидного материала на основе МАХ-фазы Zr_2AlC , а также оксикарбидной системы, содержащей оксид циркония и Zr_2AlC , в прототипном расплаве кориума до температуры 2773 К, что открывает широкие возможности для использования изученных фаз в качестве элементов активной зоны атом-

ных реакторов [10]. Добавление термически прочных оксидов к углеродным фазам может еще сильнее повысить огнеупорные свойства и устойчивость к окислению соответствующих материалов [11], что обуславливает актуальность изучения оксикарбидных систем на основе МАХ-фаз.

Однако, как отмечено выше, многие из указанных материалов на основе МАХ-фаз синтезируют или эксплуатируют при высоких температурах, что может приводить к избирательному испарению наиболее легколетучих компонентов и, как следствие, к неконтролируемому изменению физико-химических свойств. Таким образом, для успешного применения карбидных МАХ-фаз и оксикарбидных систем на их основе на практике необходимо в качестве первого этапа изучить их стабильность при высоких температурах с целью выявления температурных пределов термической устойчивости и продуктов, переходящих в газовую фазу при нагревании.

В литературе имеется информация об экспериментальном изучении испарения индивидуальных карбидов, обобщенная в монографии [12]. Так, индивидуальный карбид алюминия при испарении из эффузионных камер, изготовленных из графита, переходит в пар в виде атомарного алюминия при обогащении конденсированной фазы углеродом [13]:



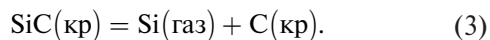
Здесь и далее в химических уравнениях в скобках указано агрегатное состояние вещества: кр — твердая фаза, газ — газовая фаза.

Зависимость давления пара атомарного алюминия над системой $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{C}$ в температурном интервале 1321–1607 К описывается следующим уравнением:

$$\lg p(\text{Al}, \text{Па}) = -\frac{18\,000}{T} + 11.74, \quad (2)$$

где $p(\text{Al})$ — парциальное давление молекулярной формы пара i , T — абсолютная температура.

Согласно данным работы [14], пар над индивидуальным карбидом кремния при испарении из эффузионных камер, изготовленных из графита, состоит из атомарного кремния Si , его димера Si_2 и карбидов кремния SiC_2 и Si_2C :



Температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара Si , Si_2 , SiC_2 и Si_2C над карбидом кремния в температурном интервале 2149–2316 К описываются следующими уравнениями:

$$\lg p(\text{Si}, \text{Па}) = -\frac{29339 \pm 157}{T} + (13.98 \pm 0.07), \quad (4)$$

$$\lg p(\text{Si}_2, \text{Па}) = -\frac{37783 \pm 1667}{T} + (15.16 \pm 0.75), \quad (5)$$

$$\lg p(\text{SiC}_2, \text{Па}) = -\frac{35561 \pm 2063}{T} + (15.84 \pm 0.93), \quad (6)$$

$$\lg p(\text{Si}_2\text{C}, \text{Па}) = -\frac{35395 \pm 1641}{T} + (15.64 \pm 0.74). \quad (7)$$

В системе $\text{Ti}-\text{C}$ идентифицирован твердый раствор TiC_x , называемый δ -фазой. Максимальное содержание углерода в δ -фазе TiC_x зависит от температуры и не превышает 49.2 мол. %. При более высоком содержании углерода наблюдается область двухфазного равновесия $\delta\text{-TiC}_x + \text{C}$ в широком температурном интервале 300–2800 К [15]. Показано, что TiC_x испаряется инконгруэнтно [16, 17] с избирательным переходом в пар титана в виде атомарного титана. Кроме того, в паре над TiC_x , испаряемым из вольфрамовой и танталовой камер Кнудсена, были идентифицированы молекулярные формы (в порядке уменьшения парциальных давлений) C_3 , C , C_2 , TiC_2 , C_5 , C_4 и TiC_4 [16, 18]. Температурная зависимость парциального давления атомарного титана над системой TiC_x-C в интервале 2518–2790 К описывается уравнением [18]:

$$\lg p(\text{Ti}, \text{Па}) = -\frac{28950}{T} + (11.28 \pm 0.74). \quad (8)$$

Однако информация о процессах испарения карбидных МАХ-фаз и оксикарбидных систем на их основе в литературе не найдена. В связи с этим целью настоящей работы является масс-спектрометрическое изучение процессов испарения карбидных материалов химического состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 , содержащих МАХ-фазы, а также (впервые) оксикарбидных систем на основе указанных образцов с добавлением оксида гафния — одного из наиболее термически стойких оксидов. Следует обратить внимание на два важных обстоятельства. Во-первых, в данной работе формулы Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 используются для обозначения целевого химического состава исследованных образцов без учета полученного в действительности фазового состава материала. Например, обозначение “ Ti_2SiC ” говорит о том, что при синтезе соответствующего образца количества реагентов подбирались таким образом, чтобы обеспечить соотношение мольных долей элементов $\text{Ti}:\text{Si}:\text{C} = 2:1:1$, но не предполагает, что в результате синтеза может быть получена индивидуальная МАХ-фаза Ti_2SiC , которая, как известно [19, 20], не является термодинамически

Таблица 1. Элементный состав синтезированных в настоящей работе карбидных и оксикарбидных материалов, содержащих МАХ-фазы, по данным, полученным методом рентгеноспектрального микроанализа

№ образца	Целевой химический состав, мол. %	Содержание элементов, по данным анализа, ат. %						
		Ti	Si	C	Al	Zr	Hf	O
1	Ti ₂ SiC	42.6	21.8	35.6	—	—	—	—
2	Ti ₃ SiC ₂	50.5	11.8	37.7	—	—	—	—
3	Ti ₂ AlC	54.5	—	27.8	17.8	—	—	—
4	Ti ₃ AlC ₂	45.7	—	39.9	14.3	—	—	—
5	Zr ₂ AlC	—	—	66.2	11.9	21.9	—	—
6	Zr ₃ AlC ₂	—	—	39.5	28.4	32.1	—	—
7	90Ti ₂ SiC–10HfO ₂	35.6	18.1	23.5	—	—	2.1	20.7
8	50Ti ₂ SiC–50HfO ₂	24.7	11.7	19.1	—	—	14.5	30.0
9	20Ti ₂ SiC–80HfO ₂	17.0	—	16.4	—	—	30.8	36.8
10	90Ti ₃ SiC ₂ –10HfO ₂	36.2	11.2	36.5	—	—	1.2	14.9
11	50Ti ₃ SiC ₂ –50HfO ₂	31.1	7.6	27.9	—	—	10.5	22.8
12	20Ti ₃ SiC ₂ –80HfO ₂	19.1	—	20.3	—	—	26.1	34.5
13	90Ti ₂ AlC–10HfO ₂	31.4	—	14.0	13.6	—	2.4	38.6
14	50Ti ₂ AlC–50HfO ₂	23.1	—	18.0	12.6	—	13.8	32.5
15	20Ti ₂ AlC–80HfO ₂	14.3	—	12.2	8.8	—	25.6	39.2
16	90Ti ₃ AlC ₂ –10HfO ₂	39.7	—	20.8	13.6	—	1.6	24.3
17	50Ti ₃ AlC ₂ –50HfO ₂	25.7	—	36.3	8.1	—	10.0	19.9
18	20Ti ₃ AlC ₂ –80HfO ₂	17.0	—	14.0	7.4	—	24.4	37.2
19	90Zr ₂ AlC–10HfO ₂	—	—	45.6	10.8	20.5	2.7	20.4
20	50Zr ₂ AlC–50HfO ₂	—	—	20.4	10.5	22.2	14.6	32.2
21	20Zr ₂ AlC–80HfO ₂	—	—	20.7	6.6	12.4	25.4	34.9
22	90Zr ₃ AlC ₂ –10HfO ₂	—	—	14.4	16.4	16.2	11.0	42.0
23	50Zr ₃ AlC ₂ –50HfO ₂	—	—	25.5	15.8	14.3	1.9	42.5
24	20Zr ₃ AlC ₂ –80HfO ₂	—	—	20.6	9.9	10.1	23.3	36.0

стабильной и пока не была синтезирована на практике. Результаты идентификации полученного фазового состава синтезированных образцов приведены ниже в разделе “Экспериментальная часть”. Во-вторых, из рассмотренных выше индивидуальных карбидов наиболее летучим является карбид алюминия. В связи с этим при изучении высокотемпературного поведения карбидных и оксикарбидных систем, содержащих алюминий, следует ожидать избирательного испарения алюминия при температуре <1600 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе было получено шесть образцов карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы, химического состава Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, Zr₂AlC, Zr₃AlC₂, Ti₂SiC и Ti₃SiC₂, а также 18 образцов оксикарбидных систем при содержании HfO₂ 10, 50 и 80 мол. % (табл. 1). Синтез образцов проводили методами высокотемпературного спекания в вакуумной печи и горячего прессования из различных исходных веществ при различных температурах. Подробное опи-

сание синтеза карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы, и оксикарбидных систем на их основе приведено в работах [21–26]. Максимальные температуры синтеза составляли 1773 и 2073 К. Химический и фазовый состав полученных образцов был изучен методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа. Для идентификации соединений при рентгенофазовом анализе использовали программный пакет Crystallographica Search Match и картотеку JCPDS. Количественное определение фазового состава синтезированных образцов также проводили в пакете Crystallographica Search Match на основе анализа разности между рассчитанными (теоретическими) и экспериментальными профилями и интенсивностями пиков дифрактограмм с использованием метода наименьших квадратов. Результаты фазового анализа образцов, синтезированных при температурах 1773 и 2073 К, приведены в табл. 2. Показано, что увеличение температуры синтеза приводит к изменению фазового состава образцов, в частности к уменьшению содержания МАХ-фаз и преимущественному образованию

Таблица 2. Фазовый состав карбидных и оксикарбидных материалов, содержащих МАХ-фазы и синтезированных в настоящей работе при максимальных температурах 1773 и 2073 К, по данным, полученным методом рентгеновского фазового анализа

№ образца	Целевой химический состав, мол. %	T = 1773 К		T = 2073 К	
		фазы	содержание, мол. %	фазы	содержание, мол. %
1	Ti ₂ SiC	Ti ₃ SiC ₂ TiC	33.83 66.17	Ti ₃ SiC ₂ TiC	3.03 96.97
2	Ti ₃ SiC ₂	Ti ₃ SiC ₂ TiC	29.40 70.60	Ti ₃ SiC ₂ TiC	1.55 98.45
3	Ti ₂ AlC	Ti ₂ AlC TiC	40.11 59.89	Ti ₂ AlC TiC	4.86 95.14
4	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ AlC ₂ TiC	21.37 78.63	Ti ₃ AlC ₂ TiC	4.19 95.81
5	Zr ₂ AlC	Zr ₂ AlC ZrC	18.52 81.48	Zr ₂ AlC ZrC	7.41 92.59
6	Zr ₃ AlC ₂	Zr ₃ AlC ₂ ZrC	12.90 87.10	Zr ₃ AlC ₂ ZrC	4.06 95.94
7	90Ti ₂ SiC–10HfO ₂	Ti ₃ SiC ₂ TiC TiO _x HfO ₂ HfSiO ₄	7.85 29.98 29.87 21.53 10.76	SiC TiC	10.78 89.22
8	50Ti ₂ SiC–50HfO ₂	Ti ₃ SiC ₂ TiC TiO _x HfO ₂	7.60 13.09 13.99 65.33	SiC TiC HfTi ₂ O	10.81 70.65 18.54
9	20Ti ₂ SiC–80HfO ₂	TiC HfO ₂	13.93 86.07	TiC HfTi ₂ O	9.28 90.72
10	90Ti ₃ SiC ₂ –10HfO ₂	Ti ₃ SiC ₂ TiC TiO _x SiC HfO ₂	1.43 26.39 49.87 11.46 10.84	SiC TiC	10.45 89.55
11	50Ti ₃ SiC ₂ –50HfO ₂	Ti ₃ SiC ₂ TiC TiO _x HfO ₂	6.62 10.92 26.43 56.03	SiC TiC HfO ₂ HfO _{2 cubic}	4.97 35.38 27.07 32.58
12	20Ti ₃ SiC ₂ –80HfO ₂	TiC TiO _x HfO ₂ HfO _{2 cubic}	10.88 18.32 48.32 22.49	TiC HfO ₂ HfO _{2 cubic}	41.63 18.10 40.28
13	90Ti ₂ AlC–10HfO ₂	Ti ₂ AlC TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	19.64 39.30 13.86 20.01 7.18	TiC HfO ₂ Al ₂ O ₃	68.43 26.56 5.01
14	50Ti ₂ AlC–50HfO ₂	Ti ₂ AlC TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	10.69 8.50 23.24 52.41 5.16	TiC HfO ₂ HfO _{2 cubic} Al ₂ O ₃	42.44 25.00 23.47 9.09
15	20Ti ₂ AlC–80HfO ₂	Ti ₂ AlC TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	2.19 9.26 6.08 76.99 5.48	TiC HfO ₂ HfO _{2 cubic} Al ₂ O ₃	10.74 45.17 38.11 5.99

Окончание табл. 2

№ образца	Целевой химический состав, мол. %	T = 1773 К		T = 2073 К	
		фазы	содержание, мол. %	фазы	содержание, мол. %
16	90Ti ₃ AlC ₂ –10HfO ₂	Ti ₃ AlC ₂ TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	6.29 60.77 19.51 7.79 5.64	TiC HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	58.01 15.51 26.48
17	50Ti ₃ AlC ₂ –50HfO ₂	Ti ₃ AlC ₂ TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	6.38 6.97 38.52 42.85 5.27	TiC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	35.67 30.34 28.22 5.77
18	20Ti ₃ AlC ₂ –80HfO ₂	Ti ₃ AlC ₂ TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	1.77 7.34 7.74 80.95 2.20	TiC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	32.90 51.13 9.87 6.10
19	90Zr ₂ AlC–10HfO ₂	Zr ₂ AlC ZrC HfO ₂ Al ₂ O ₃	9.92 66.25 12.27 11.56	ZrC HfC	75.69 24.31
20	50Zr ₂ AlC–50HfO ₂	Zr ₂ AlC ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	10.35 6.91 27.60 21.92 19.22 14.00	ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	76.11 7.68 5.91 8.16 2.15
21	20Zr ₂ AlC–80HfO ₂	ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	6.20 13.58 57.86 20.06 2.31	ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	23.64 15.44 13.72 35.11 12.09
22	90Zr ₃ AlC ₂ –10HfO ₂	Zr ₃ AlC ₂ ZrC HfO ₂ Al ₂ O ₃	9.02 33.30 42.01 15.67	ZrC HfC	79.74 20.26
23	50Zr ₃ AlC ₂ –50HfO ₂	Zr ₃ AlC ₂ HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	10.81 41.02 41.79 2.10 4.28	ZrC HfC HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	54.13 39.25 4.23 2.40
24	20Zr ₃ AlC ₂ –80HfO ₂	ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	7.30 17.55 60.56 11.24 3.34	ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	11.23 44.56 28.03 13.63 2.55

бинарных оксидов и карбидов, таких как Al₂O₃, HfO₂, HfTi₂O, а также SiC, TiC, ZrC и HfC. В связи с этим предложено сопоставить состав пара над образцами систем MAX-фаза–HfO₂, синтезированными при различной температуре, для выявления степени чувствительности процессов испарения к фазовому составу исследуемых образцов.

Работа выполнена масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [27, 28] на масс-спектрометре МС-1301. Образцы испаряли из графитовых сдвоенных эффузионных камер Кнудсена. Диаметры эффузионных отверстий обоих отсеков эффузионной камеры составляли 0.6 мм, диаметры площадей испарения – 6 мм. Таким образом,

конструкция эффузионной камеры позволяла обеспечить условия динамического равновесия конденсированная фаза—пар внутри каждого отсека камеры. Эффузионные камеры были помещены в металлический кожух, изготовленный из листового молибдена, поскольку нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой. Остальные параметры использованного для исследования оборудования не отличались от стандартных и были описаны ранее [29, 30]. Температуру эффузионной камеры измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. Молекулярный пучок, эффундирующий из камеры Кнудсена, ионизировался в ионном источнике медленными электронами с энергией 30 эВ для получения масс-спектра пара над изучаемыми образцами.

Парциальные давления молекулярных форм пара над исследуемыми образцами определяли методом сравнения ионных токов [27, 28]:

$$p(i) = p(s) \frac{I(i^+)T(i)\sigma(s)\gamma(s^+)f(s^+)}{I(s^+)T(s)\sigma(i)\gamma(i^+)f(i^+)}, \quad (9)$$

где индексы i и s относятся к исследуемому образцу и стандарту давления, $\sigma(i)$ — сечение ионизации молекулярной формы пара i , $\gamma(i^+)$ — коэффициент конверсии вторичного электронного множителя, $f(i^+)$ — изотопное распределение иона i^+ в масс-спектре пара, полученного при ионизации молекулярной формы пара i .

Для изучения процессов испарения в один из отсеков эффузионной камеры помещали исследуемый образец, а в сравнительный отсек камеры — стандарт давления. При исследовании карбидных образцов, содержащих МАХ-фазы, в качестве стандартов давления использовали индивидуальные карбиды алюминия и кремния, для которых ранее были определены зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара от температуры. При этом для изучения парообразования оксикарбидных систем МАХ-фаза— HfO_2 в качестве стандартов давления были использованы соответствующие карбидные образцы химического состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 , парциальные давления молекулярных форм пара над которыми найдены в настоящей работе. Следует отметить, что при определении парциальных давлений молекулярных форм пара методом сравнения ионных токов, как правило, в качестве стандарта давления применяют золото, температурная зависимость парциального давления пара Au над которым рекомендована Международным союзом по теоретической и прикладной химии [31]. Однако известно [12], что золото образует с углеродом термически

прочные соединения. При этом его активность понижается, что приводит к искажению полученных данных. По этой причине в качестве стандартов давления в настоящей работе были выбраны индивидуальные карбиды. Кроме того, следует учитывать, что определение парциальных давлений пара над исследуемыми образцами выполняли при испарении из графитовых камер в условиях возможного взаимодействия с углеродом при высоких температурах, что может приводить к изменению состава конденсированной фазы. По этой причине для получения корректных данных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена необходимо было обеспечить идентичные условия испарения исследуемых карбидных фаз и индивидуальных карбидов, что выполнено в настоящей работе благодаря одновременному испарению образцов из различных ячеек одной и той же графитовой эффузионной камеры в рамках одного эксперимента. Поочередное измерение интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над исследуемым образцом и индивидуальным карбидом позволило выявить количественные различия в характере парообразования карбидных материалов на основе МАХ-фаз, по сравнению с Al_4C_3 или SiC .

Парциальные давления атомарного алюминия над карбидными материалами на основе МАХ-фаз, содержащих алюминий, определяли по преобразованному уравнению (9):

$$p(\text{Al}) = p_s(\text{Al}) \frac{I(\text{Al}^+)}{I_s(\text{Al}^+)}, \quad (10)$$

где парциальное давление пара Al над индивидуальным карбидом Al_4C_3 ($p_s(\text{Al})$) находили по уравнению (2).

На основе соотношения, аналогичного уравнению (10), получены парциальные давления пара Si над карбидными образцами, содержащими кремний. Парциальные давления молекулярных форм пара Si_2 , SiC_2 и Si_2C над изученными МАХ-фазами определяли по следующему соотношению:

$$p(i) = p_s(\text{Si}) \frac{I(i^+)T(i)\sigma_s(\text{Si})\gamma_s(\text{Si}^+)f_s(\text{Si}^+)}{I_s(\text{Si}^+)T_s(\text{Si})\sigma(i)\gamma(i^+)f(i^+)}, \quad (11)$$

где $i = \text{Si}_2$, SiC_2 или Si_2C , коэффициент конверсии вторично-электронного множителя $\gamma(i^+)$ принят пропорциональным молекулярной массе иона $1/\sqrt{M(i^+)}$, сечения ионизации для атомов взяты из [32], сечение ионизации Si_2 вычислено по формуле Майера и Линча [33], а сечения ионизации молекул SiC_2 и Si_2C получены по правилу аддитивности [28].

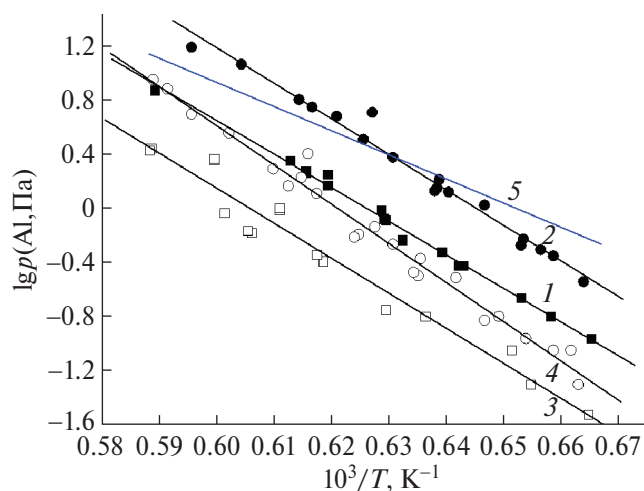


Рис. 1. Температурные зависимости парциальных давлений пара Al над карбидными материалами состава Ti_2AlC (1), Ti_3AlC_2 (2), Zr_2AlC (3) и Zr_3AlC_2 (4), определенные в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, при сопоставлении с соответствующими данными для Al_4C_3 (5) согласно уравнению (2) [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы испарения карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы

В масс-спектрах пара над карбидом алюминия Al_4C_3 и карбидными материалами, содержащими алюминий, химического состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 начиная с температуры ~ 1500 К идентифицированы ионы Al^+ с энергией появления 6.0 эВ. При сопоставлении с энергией ионизации атомарного алюминия [34] показано, что указанные ионы образовались в масс-спектре в результате прямой ионизации формы пара Al. Ионы Ti^+ и C_3^+ наблюдались в масс-спектрах пара над изученными образцами при значительно более высоких температурах (1870 и 2300 К соответственно). Это свидетельствует о том, что при нагревании исследованных образцов карбидных материалов, содержащих алюминий, до температуры 1500 К в условиях вакуума под давлением остаточных газов порядка 10^{-3} Па происходит избирательное испарение атомарного алюминия, а в конденсированной фазе накапливается углерод, а также титан или цирконий.

Измерение интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над изученными карбидными материалами, содержащими МАХ-фазы, позволило определить температурные зависимости парциальных давлений атомарного алюминия над образцами 3–6 (табл. 1) состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 соответственно в температурном интервале 1500–1700 К:

$$\lg p(\text{Al}, \text{Па}) = -\frac{25038 \pm 505}{T} + 15.68 \pm 0.32, \quad (12)$$

$$\lg p(\text{Al}, \text{Па}) = -\frac{26483 \pm 934}{T} + 17.09 \pm 0.59, \quad (13)$$

$$\lg p(\text{Al}, \text{Па}) = -\frac{26120 \pm 1529}{T} + 15.83 \pm 0.90, \quad (14)$$

$$\lg p(\text{Al}, \text{Па}) = -\frac{29234 \pm 857}{T} + 18.16 \pm 0.54. \quad (15)$$

Температурные зависимости парциальных давлений над карбидными материалами Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 , содержащими МАХ-фазы, приведены на рис. 1 и в табл. S1–S4 приложения. Показано, что в ряду Al_4C_3 , Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 наибольшей термической устойчивостью характеризуется Ti_2AlC . Парциальные давления атомарного алюминия над Al_4C_3 и Ti_3AlC_2 соответствуют друг другу в пределах погрешности определения, но с повышением температуры их соотношение уменьшается. Образец Zr_3AlC_2 является более труднолетучим, чем фазы на основе титана, хотя с увеличением температуры > 1550 К парциальные давления пара Al над Ti_2AlC и Zr_3AlC_2 не различаются в пределах экспериментальной погрешности. Установлено, что Zr_2AlC является наиболее труднолетучим среди рассмотренных карбидов, содержащих алюминий. Таким образом, летучесть исследованных карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы на основе алюминия, увеличивается в следующем ряду: $\text{Zr}_2\text{AlC} < < \text{Zr}_3\text{AlC}_2 < \text{Ti}_2\text{AlC} < \text{Ti}_3\text{AlC}_2$.

В масс-спектрах пара над карбидными образцами химического состава SiC , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 начиная с температуры 1900 К идентифицированы ионы Si^+ , Si_2^+ , SiC^+ и Si_2C^+ . Отмечен ряд трудностей, связанных с перекрытием ионов масс-спектра пара над исследуемыми образцами с сигналами от ионизации остаточных газов вакуумной системы. Так, не удалось провести надежное количественное измерение интенсивности ионного тока Si^+ при отношении массы к заряду, равном 28 (для наиболее распространенного изотопа кремния), из-за высокой интенсивности ионного тока азота N_2^+ и монооксида углерода CO^+ . Вследствие этого измерение интенсивности ионного тока Si^+ можно проводить лишь при отношении массы к заряду, равном 30, для изотопа кремния с молекулярной массой 30, содержание которого составляет 3.12%. Ион SiC^+ с молекулярной массой 40 перекрывается с высоким фоновым сигналом Ag^+ при соответствующем отношении массы к заряду. Из-за небольшого содержания SiC в паре над карбидом кремния, согласно данным [14], не представляется возможным и измерение ионного

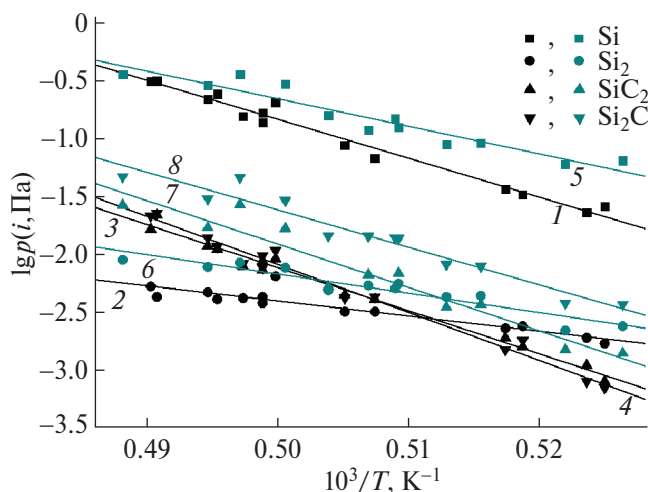


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных давлений пара Si (1, 5), Si₂ (2, 6), SiC₂ (3, 7) и Si₂C (4, 8) над образцами **1** и **2** (табл. 1) химического состава Ti₂SiC (1–4) и Ti₃SiC₂ (5–8) согласно уравнениям (16)–(23), определенные в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

тока SiC⁺ при отношениях массы к заряду, равных 41 и 42. Необходимо отметить, что в масс-спектрометре MC-1301 имеются электрическая и механическая заслонки, предназначенные для отделения “полезных” интенсивностей ионных токов, связанных с изучаемым образцом, от фонового сигнала. Однако при их использовании перекрывались не только токи ионов Si⁺ и SiC⁺, но и часть фоновых сигналов N₂⁺ + CO⁺ и Ar⁺, что искажало количественные результаты.

Все вышеперечисленные ионы (Si⁺, Si₂⁺, SiC₂⁺, Si₂C⁺), идентифицированные в масс-спектрах пара над карбидными образцами химического состава SiC, Ti₂SiC и Ti₃SiC₂, являются молекулярными [14]. Ионы Ti⁺ и C₃⁺ были зафиксированы в масс-спектрах пара над образцами **1** и **2** химического состава Ti₂SiC и Ti₃SiC₂, согласно табл. 1, при температуре 2330 К. Полученные данные позволяют утверждать, что пар над исследованными карбидными материалами, содержащими кремний, состоит из смеси атомарного кремния, Si₂, SiC₂ и Si₂C.

Измерение интенсивности ионных токов Si⁺, Si₂⁺, SiC₂⁺ и Si₂C⁺ в зависимости от температуры позволило получить с использованием метода сравнения ионных токов температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара Si, Si₂, SiC₂ и Si₂C над образцами **1** (уравнения (16)–(19)) и **2** (табл. 1, уравнения (20)–(23)) в температурном интервале 1900–2050 К:

$$\lg p(\text{Si}, \text{Па}) = -\frac{33677 \pm 1528}{T} + (16.01 \pm 0.77), \quad (16)$$

$$\lg p(\text{Si}_2, \text{Па}) = -\frac{13095 \pm 1626}{T} + (4.14 \pm 0.82), \quad (17)$$

$$\lg p(\text{SiC}_2, \text{Па}) = -\frac{37240 \pm 1297}{T} + (16.50 \pm 0.65), \quad (18)$$

$$\lg p(\text{Si}_2\text{C}, \text{Па}) = -\frac{41500 \pm 1600}{T} + (18.66 \pm 0.81), \quad (19)$$

$$\lg p(\text{Si}, \text{Па}) = -\frac{23852 \pm 2417}{T} + (11.27 \pm 1.23), \quad (20)$$

$$\lg p(\text{Si}_2, \text{Па}) = -\frac{16688 \pm 1817}{T} + (6.17 \pm 0.92), \quad (21)$$

$$\lg p(\text{SiC}_2, \text{Па}) = -\frac{37539 \pm 3536}{T} + (16.86 \pm 1.79), \quad (22)$$

$$\lg p(\text{Si}_2\text{C}, \text{Па}) = -\frac{32428 \pm 2543}{T} + (14.60 \pm 1.30). \quad (23)$$

Полученные данные о парциальных давлениях молекулярных форм пара над образцами **1** и **2** химического состава Ti₂SiC и Ti₃SiC₂ показаны на рис. 2, в табл. S5, S6 и свидетельствуют о том, что в ряду SiC, Ti₂SiC и Ti₃SiC₂ наименьшим общим давлением пара обладает Ti₂SiC. Таким образом, Ti₂SiC – это наиболее труднолетучий карбидный материал, изученный в настоящей работе.

Процессы испарения оксикарбидных систем МАХ-фаза–HfO₂

При изучении процессов испарения систем МАХ-фаза–HfO₂ из одного отсека сдвоенной эффузионной камеры испарялся изучаемый образец оксикарбидной системы, а из сравнительного отсека – соответствующий карбидный материал, содержащий МАХ-фазу, как отмечено в разделе “Экспериментальная часть”.

В ходе предварительных экспериментов установлено, что карбидные материалы, содержащие МАХ-фазы на основе алюминия, являются значительно более летучими, чем образцы оксикарбидных систем. В связи с этим оказалось невозможным проведение экспериментов методом дифференциальной масс-спектрометрии при попеременном выведении отсеков эффузионной камеры с образцом и стандартом давления на оптическую ось масс-спектрометра без изменения температуры. С одной стороны, при низких температурах (~1500 К), при которых наблюдается испарение карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы на основе алюминия, интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцами оксикарбидных систем, как правило, находятся на пределе чувствительности масс-спектрометра. С другой стороны, проведение измерений для образца и стандарта при высоких температурах, при которых

достоверно регистрируются масс-спектры пара над оксикарбидными системами, ограничено двумя факторами. Во-первых, в указанных условиях парциальное давление атомарного алюминия над карбидным материалом, содержащим МАХ-фазу, значительно превышает верхний предел измерений давления методом Кнудсена (13 Па). Во-вторых, при высоких температурах протекает процесс избирательного испарения алюминия из карбидного образца с изменением состава конденсированной фазы, что не позволяет отнести получаемые экспериментально величины к исходному составу материала. В связи с этим в настоящей работе сначала измеряли интенсивность ионного тока Al^+ в масс-спектре пара над карбидным материалом, содержащим МАХ-фазу, при температуре, при которой еще не наблюдается испарение образца оксикарбидной системы. После этого испаритель с эффузионной камерой перемещали в положение измерения интенсивностей ионных токов в масс-спектре пара над системой МАХ-фаза– HfO_2 , и температуру камеры увеличивали с целью измерения температурной зависимости интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над исследуемым образцом оксикарбидной системы. Для определения парциальных давлений молекулярных форм пара над системой МАХ-фаза– HfO_2 интенсивность ионного тока Al^+ в масс-спектре пара над карбидным образцом пересчитывали с использованием уравнений (12)–(15) на температуру, при которой проводили измерения интенсивности Al^+ в масс-спектрах пара над оксикарбидным образцом.

Следует особо отметить, что при начальном нагреве эффузионной камеры с образцами в масс-спектре пара идентифицировали многочисленные ионы, относящиеся к ионизации легколетучих органических веществ, CO и CO_2 . В связи с этим вакуумная система масс-спектрометра плохо справлялась с откачкой остаточных газов на высокий вакуум, поэтому после каждого ступенчатого увеличения температуры приходилось некоторое время ожидать восстановления вакуума до величины, позволяющей не срабатывать защитной системе прибора.

В масс-спектрах пара над системами МАХ-фаза– HfO_2 , содержащими алюминий, начиная с температуры 1600 К идентифицировали ионы Al^+ и Al_2O^+ с энергиями появления 6.0 и 7.7 эВ соответственно. При сопоставлении с энергиями ионизации форм пара Al и Al_2O [34] показано, что идентифицированные ионы являются продуктами прямой ионизации. Следует обратить внимание на то, что в масс-спек-

трах пара над карбидными материалами, содержащими МАХ-фазы на основе алюминия, тоже найден ион Al^+ , а не Al_2O^+ . Парциальные давления атомарного алюминия над оксикарбидными системами МАХ-фаза– HfO_2 получены по уравнению (10), где парциальные давления пара Al над алюминийсодержащими карбидными образцами ($p_s(\text{Al})$) определяли по уравнениям (12)–(15). Парциальные давления Al_2O над изученными оксикарбидными системами определяли по следующему соотношению, аналогичному уравнению (11):

$$p(\text{Al}_2\text{O}) = p_s(\text{Al}) \frac{I(\text{Al}_2\text{O}^+) \sigma_s(\text{Al}) \gamma_s(\text{Al}^+)}{I_s(\text{Al}^+) \sigma(\text{Al}_2\text{O}) \gamma(\text{Al}_2\text{O}^+)}, \quad (24)$$

где сечения ионизации алюминия взяты из [32], а сечения ионизации Al_2O вычислены как для молекулы оксида диалюминия. Согласно [28], сечение ионизации диалюминия составляет $1.8 \times \sigma(\text{Al})$, а сечение ионизации оксида диалюминия можно рассчитать как $0.65 \times \sigma(\text{Al}_2) = 1.17 \times \sigma(\text{Al})$. Полученные результаты приведены в табл. S7 и использованы для оценки коэффициентов температурных зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара над исследованными образцами оксикарбидных систем.

В системе Ti_2AlC – HfO_2 определены температурные зависимости парциальных давлений пара Al и Al_2O над образцами:

- 90 мол. % Ti_2AlC –10 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1600–1795 К:

$$\lg p(\text{Al}, \text{Па}) = -\frac{23715 \pm 988}{T} + 14.52 \pm 0.36, \quad (25)$$

$$\lg p(\text{Al}_2\text{O}, \text{Па}) = -\frac{25675 \pm 790}{T} + 15.28 \pm 0.32; \quad (26)$$

- 50 мол. % Ti_2AlC –50 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1627–1821 К:

$$\lg p(\text{Al}, \text{Па}) = -\frac{32906 \pm 2480}{T} + 18.17 \pm 1.435, \quad (27)$$

$$\lg p(\text{Al}_2\text{O}, \text{Па}) = -\frac{30168 \pm 2419}{T} + 16.00 \pm 1.38; \quad (28)$$

- 20 мол. % Ti_2AlC –80 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1632–1821 К:

$$\lg p(\text{Al}, \text{Па}) = -\frac{24380 \pm 1330}{T} + 12.79 \pm 0.43, \quad (29)$$

$$\lg p(\text{Al}_2\text{O}, \text{Па}) = -\frac{25084 \pm 806}{T} + 12.85 \pm 0.47. \quad (30)$$

Показано, что общее давление пара Al и Al_2O над образцами оксикарбидной системы Ti_2AlC – HfO_2 значительно меньше, чем парциальное давление

пара Al над образцом 3 состава Ti_2AlC (согласно табл. 1). С ростом содержания HfO_2 снижается парциальное давление молекулярной формы пара Al над системой $Ti_2AlC-HfO_2$. Доля Al_2O в общем давлении пара увеличивается с ростом температуры над образцами 90 мол. % Ti_2AlC –10 мол. % HfO_2 и 20 мол. % Ti_2AlC –80 мол. % HfO_2 и уменьшается над образцом 50 мол. % Ti_2AlC –50 мол. % HfO_2 .

В системе $Ti_3AlC_2-HfO_2$ определены температурные зависимости парциальных давлений пара Al и Al_2O над образцами:

- 90 мол. % Ti_3AlC_2 –10 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1501–1615 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{27109 \pm 1767}{T} + (17.00 \pm 1.14), \quad (31)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{29897 \pm 1907}{T} + (18.40 \pm 1.23); \quad (32)$$

- 50 мол. % Ti_3AlC_2 –50 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1699–1815 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{28595 \pm 654}{T} + 15.94 \pm 0.37, \quad (33)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{24576 \pm 1257}{T} + 13.05 \pm 0.72; \quad (34)$$

- 20 мол. % Ti_3AlC_2 –80 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1729–1835 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{24238 \pm 2281}{T} + 13.19 \pm 1.28, \quad (35)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{27658 \pm 1160}{T} + 14.63 \pm 0.65. \quad (36)$$

Показано, что общее давление пара Al и Al_2O над образцами оксикарбидной системы $Ti_3AlC_2-HfO_2$ значительно меньше, чем парциальное давление пара Al над образцом 4 состава Ti_3AlC_2 (согласно табл. 1). Доля Al_2O в общем давлении пара увеличивается с ростом температуры над образцами 90 мол. % Ti_3AlC_2 –10 мол. % HfO_2 и 20 мол. % Ti_3AlC_2 –80 мол. % HfO_2 и уменьшается над образцом 50 мол. % Ti_3AlC_2 –50 мол. % HfO_2 . Система $Ti_3AlC_2-HfO_2$ характеризуется большей летучестью по сравнению с системой $Ti_2AlC-HfO_2$.

В системе $Zr_2AlC-HfO_2$ определены температурные зависимости парциальных давлений пара Al и Al_2O над образцами:

- 90 мол. % Zr_2AlC –10 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1685–1777 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{28535 \pm 1229}{T} + 16.63 \pm 0.71, \quad (37)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{32198 \pm 1410}{T} + 18.01 \pm 0.81; \quad (38)$$

- 50 мол. % Zr_2AlC –50 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1699–1824 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{27154 \pm 1492}{T} + 15.05 \pm 0.84, \quad (39)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{19387 \pm 1482}{T} + 9.96 \pm 0.84; \quad (40)$$

- 20 мол. % Zr_2AlC –80 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1725–1844 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{27136 \pm 641}{T} + 14.72 \pm 0.36, \quad (41)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{29249 \pm 1029}{T} + 15.40 \pm 0.58. \quad (42)$$

Показано, что общее давление пара Al и Al_2O над образцами оксикарбидной системы $Zr_2AlC-HfO_2$ значительно меньше, чем парциальное давление пара Al над образцом 5 состава Zr_2AlC (согласно табл. 1). Доля Al_2O в общем давлении пара увеличивается с ростом температуры над образцами 90 мол. % Zr_2AlC –10 мол. % HfO_2 и 20 мол. % Zr_2AlC –80 мол. % HfO_2 и уменьшается над образцом 50 мол. % Zr_2AlC –50 мол. % HfO_2 .

В системе $Zr_3AlC_2-HfO_2$ были определены температурные зависимости парциальных давлений пара Al и Al_2O над образцами:

- 90 мол. % Zr_3AlC_2 –10 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1634–1765 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{27438 \pm 1293}{T} + 16.84 \pm 0.76, \quad (43)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{30297 \pm 2121}{T} + 18.05 \pm 1.24; \quad (44)$$

- 50 мол. % Zr_3AlC_2 –50 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1687–1785 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{25995 \pm 1217}{T} + 15.95 \pm 0.70, \quad (45)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{31377 \pm 2413}{T} + 18.67 \pm 1.38; \quad (46)$$

- 20 мол. % Zr_3AlC_2 –80 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1699–1805 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{26223 \pm 1287}{T} + 15.64 \pm 0.83, \quad (47)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{31152 \pm 1881}{T} + 18.07 \pm 1.07. \quad (48)$$

Показано, что общее давление пара Al и Al_2O над образцами оксикарбидной системы $Zr_3AlC_2-HfO_2$ значительно меньше, чем парциальное давление пара Al над образцом 6 состава Zr_3AlC_2 (табл. 1). Доля Al_2O в общем давлении пара увеличивается

Таблица 3. Коэффициенты уравнения температурной зависимости десятичного логарифма парциальных давлений SiC_2 и Si_2C над образцами оксикарбидных систем $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n\text{—HfO}_2$ ($n = 1$ или 2), полученные в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена

Содержание HfO ₂ , мол. %	Температурный интервал, К	lg <i>p</i> (<i>i</i>) [Па] = − <i>A</i> / <i>T</i> + <i>B</i>			
		SiC ₂		Si ₂ C	
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
Система Ti ₂ SiC–HfO ₂					
0	1900–2050	37240 ± 1297	16.50 ± 0.65	41500 ± 1600	18.66 ± 0.81
10	1995–2115	39294 ± 746	17.24 ± 0.36	41789 ± 1000	18.52 ± 0.29
50	2004–2115	41552 ± 949	18.37 ± 0.44	36620 ± 1220	15.90 ± 0.61
80	2051–2135	38954 ± 1211	16.84 ± 0.64	35118 ± 850	15.02 ± 0.41
Система T ₃ SiC ₂ –HfO ₂					
0	1900–2050	37539 ± 3536	16.86 ± 1.79	32428 ± 2543	14.60 ± 1.30
10	2016–2112	39294 ± 1195	17.24 ± 0.54	41789 ± 1620	18.52 ± 0.78
50	1995–2124	41369 ± 1214	18.44 ± 0.40	38971 ± 1430	17.58 ± 0.59
80	2011–2104	41018 ± 1214	17.98 ± 0.40	37575 ± 1430	16.60 ± 0.59

с ростом температуры над всеми изученными образцами системы $\text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—HfO}_2$. Система $\text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—HfO}_2$ характеризуется большей летучестью по сравнению с системой $\text{Zr}_2\text{AlC—HfO}_2$.

В масс-спектрах пара над оксикарбидными системами $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ и $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ начиная с температуры ~ 1950 К идентифицированы ионы Si^+ , SiC^+ , SiO^+ , Si_2^+ , SiC_2^+ и Si_2C^+ . Определение молекулярных предшественников этих ионов показало, что все они являются продуктами прямой ионизации. Необходимо отметить, что ионы Si^+ , SiC^+ и SiO^+ накладываются на фоновые сигналы $\text{N}_2^+ + \text{CO}^+$, Ar^+ и CO_2^+ . По этой причине измерение интенсивностей ионных токов Si^+ , SiC^+ и SiO^+ проводили при температуре, при которой наблюдается превышение полезных (перекрывающихся электрической заслонкой масс-спектрометра) сигналов при соотношениях массы к заряду, равных 28, 40 и 44, над фоновыми сигналами. Например, при соотношении массы ионов к заряду, равном 44, помимо высокого фонового сигнала от иона CO_2^+ наблюдается ионный ток, перекрывающийся электрической заслонкой и в значительной степени соответствующий иону SiO^+ . Энергия появления этого иона равна 10.6 эВ, что соответствует энергии ионизации монооксида кремния [34], тогда как энергия ионизации CO_2 составляет 13.8 эВ [34]. Таким образом, установлено, что пар над системами $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ и $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ в температурном интервале 1950–2100 К состоит из Si, SiO, SiC, SiC_2 , Si_2 и Si_2C .

Определение температурных зависимостей интенсивностей ионных токов Si^+ , SiO^+ и SiC^+ затруднено из-за того, что и электрической, и механиче-

ской заслонками масс-спектрометра перекрываются не только ионы Si^+ , SiC^+ и SiO^+ масс-спектра пара над изучаемыми образцами, но и часть фоновых сигналов $\text{N}_2^+ + \text{CO}^+$, Ar^+ и CO_2^+ . Поэтому в дальнейшем изучение испарения систем $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ и $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ было сведено к определению температурных зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара SiC_2 и Si_2C . Интенсивность ионного тока Si_2^+ была на пределе чувствительности масс-спектрометра, поэтому также количественно не измерялась.

В системе $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ определены температурные зависимости парциальных давлений пара SiC_2 и Si_2C над образцами 90 мол. % $\text{Ti}_2\text{SiC—10}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 1995–2115 К, 50 мол. % $\text{Ti}_2\text{SiC—50}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 2004–2115 К и 20 мол. % $\text{Ti}_2\text{SiC—80}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 2051–2135 К. Коэффициенты уравнений указанных температурных зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами системы $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ приведены в табл. 3.

Показано, что парциальные давления пара SiC_2 и Si_2C над образцами оксикарбидной системы $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ значительно меньше, чем над образцом 1 химического состава Ti_2SiC (табл. 1).

В системе $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ определены температурные зависимости парциальных давлений пара SiC_2 и Si_2C над образцами 90 мол. % $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—10}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 2016–2112 К, 50 мол. % $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—50}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 1995–2124 К и 20 мол. % $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—80}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 2011–2104 К (табл. 3).

Установлено, что парциальные давления пара SiC_2 и Si_2C над образцами оксикарбидной системы $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ значительно меньше, чем над образцом **2** химического состава Ti_3SiC_2 (табл. 1). Сумма парциальных давлений пара SiC_2 и Si_2C над образцами оксикарбидной системы $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ в несколько раз превышает соответствующую величину над образцами системы $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ при равном содержании оксида гафния. Можно сделать вывод, что система $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ характеризуется большей летучестью по сравнению с системой $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$.

Таким образом, изучение карбидных материалов, содержащих MAX-фазы, химического состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 , а также продуктов их взаимодействия с оксидом гафния масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена свидетельствует о том, что наименее летучими являются образцы, содержащие титан, кремний и углерод и стабильные до 1900 К. Среди изученных карбидных материалов SiC , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 наименьшей летучестью обладает образец **1** химического состава Ti_2SiC (табл. 1). Введение оксида гафния приводит к уменьшению парциальных давлений молекулярных форм пара Si_2C и SiC_2 над системой $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$.

Для карбидных материалов, содержащих MAX-фазы на основе алюминия, получен следующий ряд по увеличению парциального давления пара Al : $\text{Zr}_2\text{AlC} < \text{Zr}_3\text{AlC}_2 < \text{Ti}_2\text{AlC} < \text{Ti}_3\text{AlC}_2$.

Наименьшей летучестью в изученном температурном интервале характеризуется образец **5** состава Zr_2AlC . При добавлении к карбидным системам оксида гафния ряд летучести образцов меняется. В системах, содержащих 10 мол. % HfO_2 , наименьшая сумма парциальных давлений Al и Al_2O наблюдается над образцом **19**, также содержащим фазу Zr_2AlC . Значения общего давления пара над образцами 90 мол. % $\text{Ti}_2\text{AlC—10 мол. % HfO}_2$ и 90 мол. % $\text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—10 мол. % HfO}_2$ соответствуют друг другу в пределах экспериментальной погрешности определения (рис. 3). В итоге получен следующий ряд по увеличению летучести: 90 мол. % $\text{Zr}_2\text{AlC—10 мол. % HfO}_2 < 90 мол. % \text{Ti}_2\text{AlC—10 мол. % HfO}_2 \sim 90 мол. % \text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—10 мол. % HfO}_2 \ll 90 мол. % \text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—10 мол. % HfO}_2$.

В системах, содержащих 50 мол. % HfO_2 , наименьшая сумма парциальных давлений Al и Al_2O наблюдается над образцом **14**, содержащим MAX-фазу Ti_2AlC . Общее давление пара над образцом **20** состава 50 мол. % $\text{Zr}_2\text{AlC—50 мол. % HfO}_2$ (табл. 1) при низких температурах (1700–1750 К) соответствует в пределах экспериментальной погрешности

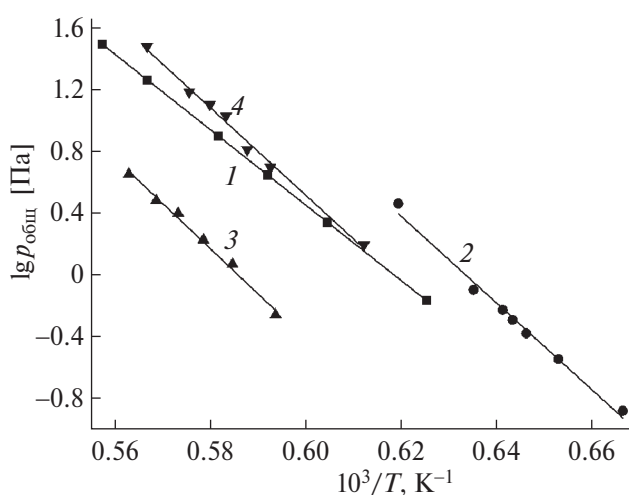


Рис. 3. Общее давление пара как сумма парциальных давлений Al и Al_2O над образцами **13**, **16**, **19**, **22** (табл. 1), содержащими, мол. %: 90 $\text{Ti}_2\text{AlC—10HfO}_2$ (**1**); 90 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—10HfO}_2$ (**2**); 90 $\text{Zr}_2\text{AlC—10HfO}_2$ (**3**); 90 $\text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—10HfO}_2$ (**4**).

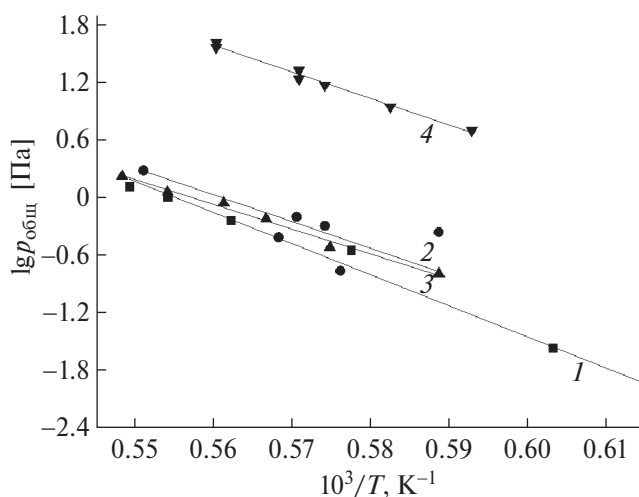


Рис. 4. Общее давление пара как сумма парциальных давлений Al и Al_2O над образцами **14**, **17**, **20**, **23** (табл. 1), содержащими, мол. %: 50 $\text{Ti}_2\text{AlC—50HfO}_2$ (**1**); 50 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—50HfO}_2$ (**2**); 50 $\text{Zr}_2\text{AlC—50HfO}_2$ (**3**); 50 $\text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—50HfO}_2$ (**4**).

общему давлению пара над образцом **17** химического состава 50 мол. % $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—50 мол. % HfO}_2$, а при высоких температурах (1790–1820 К) — общему давлению пара над образцом **14** состава 50 мол. % $\text{Ti}_2\text{AlC—50 мол. % HfO}_2$ (рис. 4). Следовательно, можно составить следующий ряд летучести: 50 мол. % $\text{Ti}_2\text{AlC—50 мол. % HfO}_2 < 50 мол. % \text{Zr}_2\text{AlC—50 мол. % HfO}_2 < 50 мол. % \text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—50 мол. % HfO}_2 \ll 50 мол. % \text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—50 мол. % HfO}_2$.

В системах, содержащих 80 мол. % HfO_2 , наименьшая сумма парциальных давлений Al и Al_2O наблюдается над карбидным материалом **15**, содержащим MAX-фазу Ti_2AlC . В температурном интер-

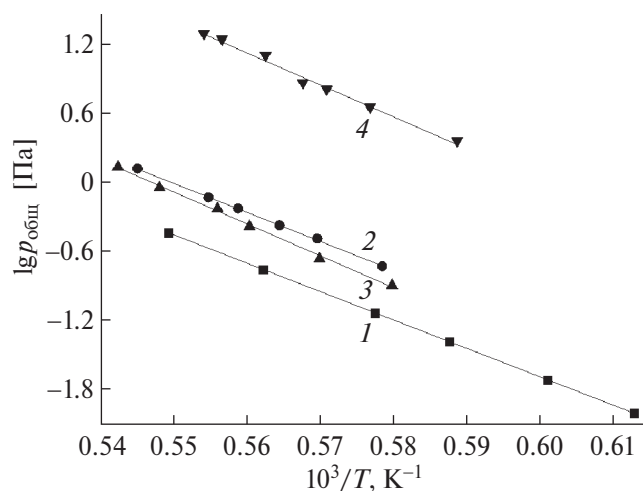


Рис. 5. Общее давление пара как сумма парциальных давлений Al и Al₂O над образцами **15**, **18**, **21**, **24** (табл. 1), содержащими, мол. %: 20Ti₂AlC–80HfO₂ (1); 20Ti₃AlC₂–80HfO₂ (2); 20Zr₂AlC–80HfO₂ (3); 20Zr₃AlC₂–80HfO₂ (4).

вале 1720–1850 К общее давление пара над образцом **21** состава 20 мол. % Zr₂AlC–80 мол. % HfO₂ сопоставимо в пределах экспериментальной погрешности с общим давлением пара над образцом **18** химического состава 20 мол. % Ti₃AlC₂–80 мол. % HfO₂ (рис. 5). Таким образом, можно составить следующий ряд летучести: 20 мол. % Ti₂AlC – 80 мол. % HfO₂ < 20 мол. % Zr₂AlC – 80 мол. % HfO₂ ~ ~ 20 мол. % Ti₃AlC₂–80 мол. % HfO₂ << 20 мол. % Zr₃AlC₂– 80 мол. % HfO₂.

В заключение работы проведено сопоставление процессов испарения различающихся максимальной температурой синтеза образцов оксикарбидных систем, содержащих МАХ-фазы на основе алюминия: Ti₂AlC–HfO₂, Ti₃AlC₂–HfO₂, Zr₂AlC–HfO₂, Zr₃AlC₂–HfO₂. Следует отметить, что все изложенные выше результаты исследования получены с использованием образцов, синтезированных при максимальной температуре 2073 К. При этом испарение указанных образцов в условиях масс-спектрометрического эксперимента наблюдалось при более низких температурах (начиная с 1500–1600 К). Следовательно, синтез образцов при температуре 2073 К может сопровождаться избирательным испарением алюминия из системы и изменением состава конденсированной фазы. Для проверки этой возможности проведено сравнительное испарение образцов, синтезированных при максимальных температурах 1773 и 2073 К, в системах, содержащих алюминий и 50 мол. % HfO₂. Показано, что состав пара и парциальные давления молекулярных форм Al и Al₂O над образцами, синтезированными при температурах 1773 и 2073 К, соответствуют друг другу в пределах

Таблица 4. Масс-спектры пара над образцом **14** химического состава 50 мол. % Ti₂AlC–50 мол. % HfO₂, полученного при максимальных температурах 1773 и 2073 К

T, K	Температура синтеза, К			
	1773		2073	
	интенсивность ионного тока, усл. ед.			
	Al ⁺	Al ₂ O ⁺	Al ⁺	Al ₂ O ⁺
1790	23	2.4	24	2.7
1813	38	6.6	37	6.3
1844	52	9.0	52	8.7
1779	21	2.0	22	2.1

экспериментальной погрешности определения. Пример масс-спектра пара над образцом **14** химического состава 50 мол. % Ti₂AlC–50 мол. % HfO₂ (согласно табл. 1) приведен в табл. 4. Идентичные результаты для образцов, синтезированных при различных температурах, свидетельствуют о том, что изменение максимальной температуры синтеза образцов исследованных оксикарбидных систем в интервале 1773–2073 К не приводит к изменению состава пара и величин парциальных давлений молекулярных форм, определяемых над указанными образцами масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена впервые изучены процессы испарения карбидных материалов химического состава Ti₂SiC, Ti₃SiC₂, Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, Zr₂AlC и Zr₃AlC₂, содержащих МАХ-фазы, а также оксикарбидных систем МАХ-фаза–HfO₂ до температуры 2200 К. Показано, что наименее летучими являются карбидные материалы целевого химического состава Ti₂SiC и Ti₃SiC₂, стабильные до 1900 К. Среди изученных карбидных материалов, содержащих кремний (SiC, Ti₂SiC и Ti₃SiC₂), наименьшее общее давление пара имеет образец химического состава Ti₂SiC. В паре над образцами состава Ti₂SiC и Ti₃SiC₂ при температурах >1900 К наблюдаются молекулярные формы Si, Si₂, SiC, SiC₂ и Si₂C, как и над индивидуальным карбидом кремния. Над карбидными материалами, содержащими МАХ-фазы на основе алюминия, начиная с температуры 1500 К газовая фаза в основном состоит из атомарного алюминия. В результате проведенного исследования установлено, что относительная летучесть исследованных образцов, содержащих алюминий, увеличивается в ряду Zr₂AlC < Zr₃AlC₂ < Ti₂AlC < Ti₃AlC₂.

Обнаружено, что введение оксида гафния в рассматриваемые карбидные материалы приводит к уменьшению общего давления пара над образующимися оксикарбидными системами и появлению в газовой фазе кислородсодержащих молекулярных форм SiO и Al₂O, которые не были идентифицированы в настоящей работе над карбидными образцами, содержащими МАХ-фазы на основе кремния и алюминия соответственно. Необходимо отметить, что увеличение содержания HfO₂ в образцах оксикарбидных систем, содержащих алюминий, приводит к изменению ряда относительной летучести. При введении 10 мол. % HfO₂ наименьшим общим давлением пара характеризуются оксикарбидные образцы на основе материалов, содержащих Zr₂AlC, как и в случае рассмотренных выше карбидных образцов. Однако при увеличении концентрации HfO₂ в образце до 50 мол. % и выше наиболее труднолетучей становится система, химический состав которой описывается формулой Ti₂AlC–HfO₂. В работе установлено, что изменение максимальной температуры синтеза образцов исследованных оксикарбидных систем в интервале 1773–2073 К не приводит к изменению качественного или количественного состава пара, определяемого над изученными оксикарбидными материалами масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны д.т.н. С.Н. Перевислову (ИХС РАН) и И.Е. Арлашкину (СПбГТИ (ТУ)) за синтез карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы, и образцов оксикарбидных систем.

Авторы благодарят Криогенный отдел Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за бесперебойные поставки жидкого азота, необходимого для работы масс-спектрометра.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН № 1023032900322-9-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24030189>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. № 1–4. P. 201. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
2. Radovic M., Barsoum M.W. // Am. Ceram. Soc. Bull. 2013. V. 92. № 3. P. 20. <https://bulletin-archive.ceramics.org/is-cacheable/1605850406926/ucujko.pdf>
3. Gonzalez-Julian J. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 2. P. 659. <https://doi.org/10.1111/jace.17544>
4. Kovalev D.Y., Luginina M.A., Vadchenko S.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1638. <https://doi.org/10.1134/S0036023617120117>
5. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 705. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
6. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1838. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601222>
7. Hoffman E.N., Vinson D.W., Sindelar R.L. et al. // Nucl. Eng. Des. 2012. V. 244. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.12.009>
8. Lee W.E., Giorgi E., Harrison R. et al. // Ultra-High Temp. Ceram. Mater. Extrem. Environ. Appl. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2014. P. 391. <https://doi.org/10.1002/9781118700853.ch15>
9. Galvin T., Hyatt N.C., Rainforth W.M. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2020. V. 22. P. 100725. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100725>
10. Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Крушинов Е.В. и др. // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. 2023. Т. 31. № 1. С. 60. https://doi.org/10.52069/2414-5726_2023_1_31_60
11. Wen Z., Tang Z., Meng H. et al. // Corros. Sci. 2022. V. 207. P. 110574. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110574>
12. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. // Испарение карбидов. М.: Красанд, 2017. https://www.rfbr.ru/rffi/portal/books/o_2053121
13. Rinehart G.H., Behrens R.G. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. № 3. P. 205. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90038-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90038-5)
14. Drowart J., De Maria G., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 5. P. 1015. <https://doi.org/10.1063/1.1744646>
15. Cao Z., Xie W., Jung I.H. et al. // Metall. Mater. Trans. B: Process Metall. Mater. Process. Sci. 2015. V. 46. № 4. P. 1782. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0344-8>
16. Stearns C.A., Kohl F.J. // Mass spectrometric determination of the dissociation energies of titanium dicarbide and titanium tetracarbide. NASA Technical Note D-5653. Cleveland, 1970.

17. Li Y.L., Ishigaki T. // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 345. № 1–2. P. 301.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00506-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00506-3)
18. Stearns C.A., Kohl F.J. // High-temperature mass spectrometry – Vaporization of group 4-B metal carbides. NASA Technical Note D-7613, Cleveland, 1974. <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19740012680> (accessed March 24, 2020)
19. Keast V.J., Harris S., Smith D.K. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 21. P. 214113.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.214113>
20. Saucedo D., Singh P., Falkowski A.R. et al. // npj Comput. Mater. 2021. V. 7. № 1. P. 6.
<https://doi.org/10.1038/s41524-020-00464-7>
21. Perevislov S.N., Sokolova T.V., Stolyarova V.L. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 267. P. 124625.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124625>
22. Perevislov S.N., Semenova V.V., Lysenkov A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1100.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080210>
23. Perevislov S.N., Arlashkin I.E., Lysenkov A.S. // Refract. Ind. Ceram. 2022. V. 63. № 2. P. 215.
<https://doi.org/10.1007/S11148-022-00709-6>
24. Арлашкин И.Е., Перевислов С.Н. // Материаловедение. 2023. № 6. С. 16.
<https://doi.org/10.31044/1684-579X-2023-0-6-16-21>
25. Arlashkin I.E., Perevislov S.N., Stolyarova V.L. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. № 4. P. 881.
<https://doi.org/10.1134/S107036322304014X>
26. Perevislov S.N., Arlashkin I.E., Stolyarova V.L. // J. Am. Ceram. Soc. 2023. V. 107. P. 488.
<https://doi.org/10.1111/jace.19419>
27. Hilpert K. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1991. V. 5. № 4. P. 175.
<https://doi.org/10.1002/rcm.1290050408>
28. Drowart J., Chatillon C., Hastie J. et al. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 4. P. 683.
<https://doi.org/10.1351/pac200577040683>
29. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G. et al. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 38.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621010077>
30. Lopatin S.I. // Glass Phys. Chem. 2022. V. 48. № 2. P. 117.
<https://doi.org/10.1134/S1087659622020055>
31. Paule R.C., Mandel J. // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 371.
<https://doi.org/10.1351/pac197231030371>
32. Mann J.B. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1646.
<https://doi.org/10.1063/1.1840917>
33. Meyer R.T., Lynch A.W. // High Temp. Sci. 1973. V. 5. № 3. P. 192.
34. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. 1. P. 861.

HIGH TEMPERATURE MASS SPECTROMETRIC STUDY OF VAPORIZATION OF THE OXYCARBIDE CERAMICS BASED ON THE MAX-PHASES

V. A. Vorozhtcov^{a, *}, V. L. Stolyarova^{a, b}, S. I. Lopatin^{a, b}, and A. L. Shilov^a

^aInstitute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 190034 Russia

^bSt. Petersburg State University, St. Petersburg, 190034 Russia

* e-mail: v.vorozhtcov@rambler.ru

In the present study, the vaporization processes of the carbide materials with the Ti_2SiC , Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 chemical compositions containing the MAX-phases as well as the oxycarbide systems based on these materials with the addition of hafnia were examined by the Knudsen effusion mass spectrometric method up to the temperature 2200 K. It was established that the main vapor species over the samples with the Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , and Zr_3AlC_2 compositions at the temperature 1500 K was atomic aluminum. The samples containing silicon were less volatile compared to the carbide materials with aluminum and transferred into vapor at temperatures exceeding 1900 K to form gaseous Si, Si_2 , SiC_2 , and Si_2C . The addition of hafnia to the carbides under study led to the formation of oxygen-containing vapor species, particularly Al_2O and SiO , and to decrease in the total vapor pressure over the systems formed. It was shown that the samples of the oxycarbide $\text{Ti}_2\text{SiC-HfO}_2$ system were the least volatile materials, and, among the oxycarbide systems containing aluminum, the lowest volatility was observed for the samples of the $\text{Zr}_2\text{AlC-HfO}_2$ system in the case of the hafnia content up to 10 mol. % and of the $\text{Ti}_2\text{AlC-HfO}_2$ system for the higher HfO_2 concentration.

Keywords: Knudsen effusion mass spectrometric method, vaporization, carbide MAX-phases, vapor pressure