СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 8, 2021

Особенности магнитных характеристик эвтектического композита $GaSb–Fe_3Ga_4$

И. Х. Мамедов, К. И. Янушкевич, Д. Г. Араслы, Р. Н. Рагимов, А. А. Халилова, А. В. Аплевич, А. И. Галяс 805

Фазовые превращения в гидриде интерметаллического соединения $CeCo_3$ при температуре 200–950°C

С. А. Лушников, Т. В. Филиппова, И. А. Бобриков 813

Эффект фотонной обработки поверхности мембранной фольги PdCu: водородопроницаемость и мембранный катализ

Е. Ю. Миронова, А. И. Донцов, Н. Б. Морозова, С. В. Горбунов, В. М. Иевлев, А. Б. Ярославцев 819

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе U–Zr–N

А. И. Огарков, А. Л. Восков, И. А. Ковалев, А. В. Шокодько, С. С. Стрельникова, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев 829

Ионоселективные свойства $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$

Н. В. Подвальная, Г. С. Захарова 838

Структура и люминесцентные свойства нанопорошков $Gd_2(WO_4)_3$ и $Gd_2(WO_4)_3:Tm^{3+},Yb^{3+}$, синтезированных методами твердофазного спекания и Печини

Е. И. Вайшля, Е. В. Афанасьева, В. Д. Андреева, И. Е. Колесников 846

Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-, SO_4^{2-}$

М. А. Сухаренко, И. К. Гаркушин, А. В. Зубкова 852

Синтез и исследование теплового расширения нового семейства фосфатов – аналогов α-$CaMg_2(SO_4)_3$

В. И. Петьков, Д. А. Лавренов, А. М. Ковальский 861

Синтез и термолюминесцентные свойства кристаллофосфоров на основе тетрабората кадмия

Т. Н. Хамаганова 866

Определение концентрации тушения фотолюминесценции и квантовых выходов твердых растворов $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$

М. С. Тарасенко, А. А. Рядун, Ж. К. Оразов, Т. А. Помелова, В. Б. Залесский, В. В. Малютина-Бронская, В. Е. Федоров, H.-Ch. Wang, Н. Г. Наумов 872

Низкотемпературный синтез соединений со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы из гетерополиоксометаллатов

Я. А. Мороз, Н. С. Лозинский, А. Н. Лопанов, К. А. Чебышев 878

Содержание углерода в сере, летучей и нелетучей фракциях ее дистилляции

М. В. Суханов, Р. Д. Благин, А. П. Вельмужов 886

Оценка энергии делокализации атома в неорганических стеклах

Д. С. Сандитов, А. А. Машанов 895

Влияние условий горячего прессования на микроструктуру и оптические свойства композиционной керамики $MgO–Y_2O_3$

Д. А. Пермин, А. В. Беляев, В. А. Кошкин, С. С. Балабанов, М. С. Болдин, И. В. Ладенков, И. Г. Федотова 901

Керамика на основе порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, синтезированного из $Ca(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2SO_4$

Т. В. Сафронова, М. А. Белокозенко, Ш. О. Яхёев, Т. Б. Шаталова, Г. К. Казакова, К. Х. Перанидзе, О. У. Тошев, С. С. Хасанова 910

Гидролитическая устойчивость керамики на основе $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой граната в гидротермальных условиях

Л. С. Алексеева, А. В. Нохрин, М. С. Болдин, Е. А. Ланцев, А. И. Орлова, В. Н. Чувильдеев 918

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 805–812

УДК 537.611.44544.163

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭВТЕКТИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА GaSb–Fe_3Ga_4

© 2021 г. И. Х. Мамедов[1], К. И. Янушкевич[2], Д. Г. Араслы[3], Р. Н. Рагимов[3, *], А. А. Халилова[3], А. В. Аплевич[2], А. И. Галяс[2]

[1]Национальная академия авиации Азербайджана, пр. Мердакан, 30, Баку, Az-1045 Азербайджан

[2]ГНПО "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению", ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

[3]Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 33, Баку, Az-1143 Азербайджан

**e-mail: rashad@physics.science.az*

Поступила в редакцию 19.06.2020 г.
После доработки 01.04.2021 г.
Принята к публикации 05.04.2021 г.

Синтезирован магнитный полупроводниковый эвтектический композит GaSb–Fe_3Ga_4. Проведен рентгенофазовый анализ при разных температурах, определен элементный состав матрицы, металлических включений и межфазной зоны. Пондеромоторным методом в интервале температур ~80–750 K и вибрационным методом при 4.6 и 295 K в магнитных полях с индукцией до $B = \pm 14$ Тл изучены особенности удельной намагниченности и магнитной восприимчивости. Показано, что эвтектический композит GaSb–Fe_3Ga_4 обладает свойствами магнитного вещества с температурой Кюри $T_C = 355$ K. Установлено, что при температуре жидкого азота эвтектический композит имеет удельную намагниченность $\sigma \approx 1.5$ А м^2 кг и средний магнитный момент $\mu \approx 0.17\mu_B$. Выявлено, что магнитные характеристики эвтектического композита устойчивы к тепловым нагрузкам до 750 K и воздействию внешних магнитных полей до 14 Тл.

Ключевые слова: эвтектический композит, элементный состав, удельная намагниченность, магнитная восприимчивость

DOI: 10.31857/S0002337X21080200

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что соединения III–V групп Периодической системы элементов при определенных концентрациях 3*d*-переходных металлов образуют эвтектические композиты [1]. Такие эвтектические композиты являются магнитными полупроводниками с матрицей из элементов III–V групп и магнитными включениями в виде кластеров, содержащих 3*d*-элементы и атомы основной матрицы. Присутствие равномерно распределенных магнитных примесей придает эвтектическим композитам уникальные свойства. На их основе созданы гальвано-, фототермомагнитные, оптические и тензометрические приборы [2–13]. Актуальность синтеза, изучения магнитных свойств и электронного транспорта обусловлена востребованностью новых многофункциональных материалов для матриц устройств спинтроники с целью реализации возможностей управления их свойствами путем вариации размеров и концентрации магнитных включений [14–17]. Одним из перспективных магнитных полупроводниковых эвтектических композитов является GaSb–Fe_3Ga_4.

Микроструктурные исследования [1] показали, что бинарный эвтектический композит GaSb с Fe–Ga-фазой образуется при содержании 3 мас. % Fe и эквивалентного формуле $FeGa_{1.3}$ количества Ga. Авторами также отмечено, что эвтектический состав формируется в начале слитка, а в конце слитка появляются другие Fe-содержащие фазы и возможны незначительные отклонения от формулы $FeGa_{1.3}$ в обогащенную или обедненную железом стороны. Ориентация включений в GaSb достигается при отверждении расплавов, и они обладают, как отмечено авторами, составом Fe_3Ga_4. Температура отверждения эвтектического сплава – 968 ± 2 K.

Известно, что GaSb обладает структурой цинковой обманки с параметром элементарной ячейки $a = 6.0959(\pm 3)$ Å [18], а регулярно распределенные магнитные включения фазы Fe_3Ga_4 имеют моноклинную кристаллическую решетку с параметрами элементарной ячейки $a = 10.102$, $b = 7.666$, $c = 7.881$ Å и $\beta = 106.26°$ [19–22].

Наши предыдущие работы посвящены исследованию электрических и тепловых свойств эвтекти-

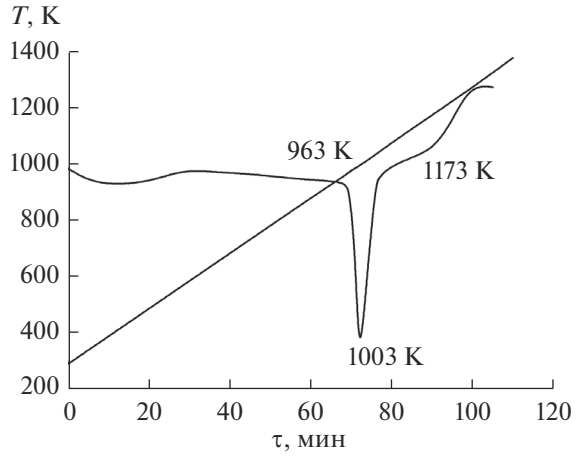


Рис. 1. ДТА-кривая эвтектического композита GaSb–Fe_3Ga_4.

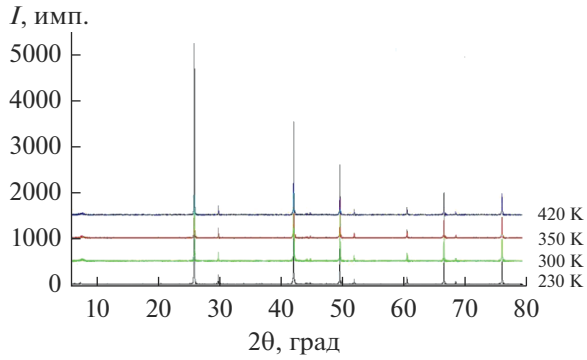


Рис. 2. Рентгенограммы эвтектического композита GaSb–Fe_3Ga_4 при температурах 230, 300, 350 и 420 K.

ческого композита GaSb–Fe_3Ga_4 [8–10]. Определены кинетические коэффициенты, выявлены особенности механизмов электронных и фононных процессов, созданы термостабильные, безгистерезисные тензодатчики с линейными характеристиками [12]. В ряду характеристик, важных для практических применений GaSb–Fe_3Ga_4, отсутствуют сведения о магнитных свойствах.

Цель настоящей работы – изучение магнитных характеристик эвтектического композита GaSb–Fe_3Ga_4 в широком интервале температур и воздействия внешних магнитных полей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Антимонид галлия *p*-типа проводимости с концентрацией дырок 4×10^{17} см$^{-3}$ получен стандартным методом сплавления компонентов (Ga марки 6N-99,9997 и Sb Су-000) в стехиометрических количествах с последующей очисткой.

Эвтектический композит получен по методике [1] вертикальным методом Бриджмена со скоростью движения фронта кристаллизации 1.0 мм/мин при строгом выполнении условия перпендикулярности плоскости фронта кристаллизации направлению роста кристалла. При синтезе использовано железо марки 3N-99,9. Полученные кристаллы при комнатной температуре имели концентрацию дырок 1.2×10^{18} см$^{-3}$.

ДТА-кривая образца получена на приборе Derivatograph (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey), дифрактограммы – при температурах 230, 300, 350 и 420 K на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker. Микроструктура и морфология поверхности образцов GaSb–Fe_3Ga_4 изучены на электронном микроскопе SEM модели Philips с приставкой EDX (model EDAX™) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Пондеромоторным методом в интервале температур ~80–750 K и вибрационным методом исследованы температурные зависимости удельной намагниченности эвтектического композита GaSb–Fe_3Ga_4. Намагниченность образцов измерена при направлении магнитного поля перпендикулярно и параллельно металлическим включениям. Погрешность измерения пондеромоторным методом (использована сертифицированная установка) величины удельной намагниченности σ составляет ± 0.05 А м^2 кг, а удельной магнитной восприимчивости χ – $\pm 10^{-11}$ м^3/кг. Термостат установки позволяет изучать зависимости $\chi = f(T)$ и $\sigma = f(T)$ в условиях непрерывного режима измерений без переустановки образца в диапазоне температур от ~80 до 1400 K. Полевые зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(B)$ изучены в магнитных полях с индукцией ± 14 Тл при 4.6 и 295 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена ДТА-кривая эвтектического композита GaSb–Fe_3Ga_4. Полученная температура отверждения 963 ± 2 K согласуется с данными [1].

Дифрактограммы образцов при разных температурах приведены на рис. 2. При сравнении полученных дифрактограмм с базовыми данными для GaSb и Fe_3Ga_4 по программе TOPAZ и EVA установлено, что сильные рефлексы соответствуют соединению GaSb с $a = 6.0870$ Å, а слабые принадлежат Fe_3Ga_4 с $a = 10.091$, $b = 7.666$, $c = 7.866$ Å, $\alpha = 90°$, $\beta = 106.66°$, $\gamma = 90°$. Дифрактограммы, полученные при разных температурах, подтверждают, что двухфазность структуры сохраняется и структурные переходы отсутствуют.

Наличие двух фаз в композите GaSb–Fe_3Ga_4 подтверждено и исследованиями микроструктуры (рис. 3). Изображения СЭМ показывают, что включения Fe_3Ga_4 достаточно равномерно рас-

пределены в матрице GaSb и они формируются в виде ориентированных "игл" с поперечными размерами ~1.5 мкм. Длина кристаллитов Fe_3Ga_4 варьируется от 20 до 150 мкм, их плотность ~3.3 × × 10^4 мм$^{-2}$ (рис. 3а и 3б). Следует отметить, что на СЭМ-изображениях поверхности хорошо проявляется присутствие межфазной зоны вокруг включений. Элементные составы матрицы, включений и межфазной зоны представлены на рис. 3в–3д. Содержания галлия и сурьмы в матрице соответствуют стехиометрическому составу GaSb. Установлено, что во включениях кроме железа и галлия наблюдается присутствие сурьмы (около 3.4 мас. %), а в межфазной зоне кроме матричных элементов присутствует около 16.5 мас. % железа.

В магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Тл в интервале температур ~80–750 K исследованы зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(T)$ эвтектического композита GaSb–Fe_3Ga_4 при направлении магнитного поля перпендикулярно и параллельно магнитным включениям (рис. 4а). В разных направлениях магнитного поля по отношению к металлическим включениям зависимости $\sigma = f(T)$ идентичны. Этот результат позволяет сделать вывод об отсутствии анизотропии в зависимости от направления внешнего магнитного поля. Удельная намагниченность практически линейно уменьшается от 1.5 до 0.2 Ам^2/кг. При нагреве и охлаждении на зависимостях $\sigma = f(T)$ гистерезис не наблюдается, что указывает на обратимость магнитных свойств исследуемого эвтектического композита в указанном интервале температур.

На вставке к рис. 4б приведена зависимость $\sigma^2 = f(T)$, которая позволяет наиболее корректно определить температуру Кюри (T_C). Для классических ферромагнетиков триады железа Fe, Co, Ni зависимость $\sigma^2 = f(T)$ демонстрирует один четкий излом и два прямолинейных участка. Зависимость $\sigma^2 = f(T)$ GaSb–Fe_3Ga_4 содержит две аномалии: при $T_1 = 230$ K и $T_2 = 355$ K. Очевидно, что область 80 K $\le T \le T_1$ – это интервал устойчивого существования дальнего магнитного упорядочения, а область $T_2 \le T < 750$ K характеризуется ближним магнитным порядком и парамагнитным состоянием. Интервал температур $T_1 \le T \le T_C$, вероятнее всего, – это температурная область перехода к проявлению ближнего магнитного упорядочения. Наличие протяженного по температуре фазового перехода магнитный порядок–магнитный беспорядок через сохранение ближнего магнитного упорядочения указывает на фазовое превращение 2-го рода. Вероятнее всего, T_2 и является температурой Кюри исследуемого образца ($T_2 = T_C = 355$ K). Таким образом, установлено, что в исследуемом эвтектическом композите GaSb–Fe_3Ga_4 переход магнитный порядок–магнитный беспорядок происходит при $T_C = 355$ K.

Ранее установлено, что Fe_3Ga_4 обладает двумя магнитными фазовыми превращениями: ферромагнетик (**ФМ**)–антиферромагнетик (**АФМ**) при 68 K, АФМ–парамагнетик (**ПМ**) при ~360 K [19, 20, 22–24]. В интервале промежуточных температур выявлены конкурирующие обменные взаимодействия между АФМ- и ФМ-состояниями. В работе [20] показано, что это обусловлено особенностями кристаллической структуры Fe_3Ga_4. Элементарная ячейка Fe_3Ga_4 содержит восемнадцать атомов железа, занимающих четыре неэквивалентных положения с различными магнитными моментами и свойствами носителей заряда. Установлено, что на магнитные характеристики заметное влияние оказывают условия отжига образца Fe_3Ga_4. Кристаллическая неупорядоченность определяет особенности сосуществования ФМ- и АФМ-состояний [20].

Влияние размерности на магнитные свойства соединения Fe_3Ga_4 изучено в работах [21, 22]. Показано, что, как и в объемных кристаллах, в нанопроволоках также обнаружены два магнитных фазовых превращения и сосуществование ФМ- и АФМ-фаз. Критическая температура $T_C = 392$ K определена при исследовании особенностей проявления эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe в матрице Fe_3Ga_4. Наблюдаемая нами температура магнитного фазового перехода при 355 K в GaSb–Fe_3Ga_4 (рис. 4) близка к температуре перехода АФМ–ПМ в соединении Fe_3Ga_4 [19]. Результаты изучения магнитных характеристик соединения Fe_3Ga_4 находятся в хорошем согласии с данными [19, 24] и могут быть интерпретированы с использованием модели Mariya и Usami [25] для магнитных фазовых переходов в электронных системах при отсутствии магнитной анизотропии. Результаты изучения удельной намагниченности эвтектического композита GaSb–Fe_3Ga_4, представленные на рис. 4а, также указывают на отсутствие магнитной анизотропии.

В модели Mariya и Usami энергия обменных взаимодействий электронов как функция температуры изменения магнитной восприимчивости ферромагнитной (M_0) и антиферромагнитной (M_Q) составляющих при отсутствии магнитной анизотропии определяется соотношением

$$F(M_0, M_Q, T) = \frac{1}{2\chi_0} M_0^2 + \frac{1}{2\chi_0} M_Q^2 + \frac{1}{4}\gamma_U M_0^4 +$$
$$+ \frac{1}{4}\gamma_S M_Q^4 + \frac{1}{2}\gamma_{US}^0 M_0^2 M_Q^2 + \frac{1}{2}\tilde{\gamma}_{US}^Q M_0^2 M_Q^2 - H_0 M_0,$$

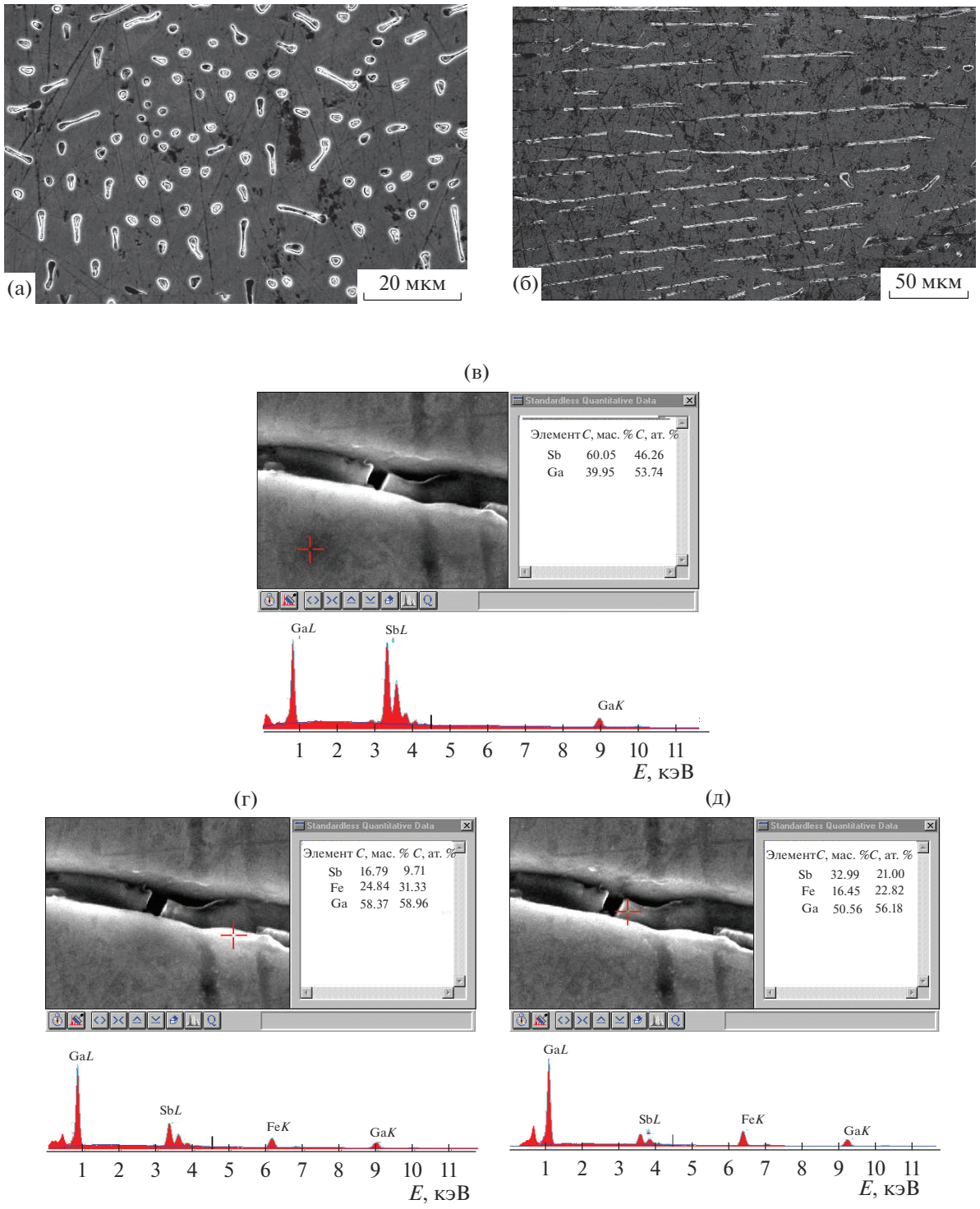


Рис. 3. Распределение металлических включений при поперечном (а) и параллельном (б) разрезах, элементный состав матрицы (в), включений (г) и межфазной зоны (д), наблюдаемые при EDX-анализе.

где $\frac{1}{\chi_0} = \left(\frac{1}{\chi_0^0}\right) - 1 + \left(\partial^2 \Delta F / \partial M_{0Z}^2\right)$, $\frac{1}{\chi_Q} = \left(\frac{1}{\chi_Q^0}\right) - 1 + \left(\partial^2 \Delta F / \partial M_{Qx}^2\right)$,

H_0 – напряженность однородного внешнего магнитного поля; коэффициенты χ_0^0, χ_Q^0, γ_U^0, γ_{US}^0, $\bar{\gamma}_{US}^Q$ рассчитываются для заданной зонной структуры с использованием метода аппроксимации вычис-

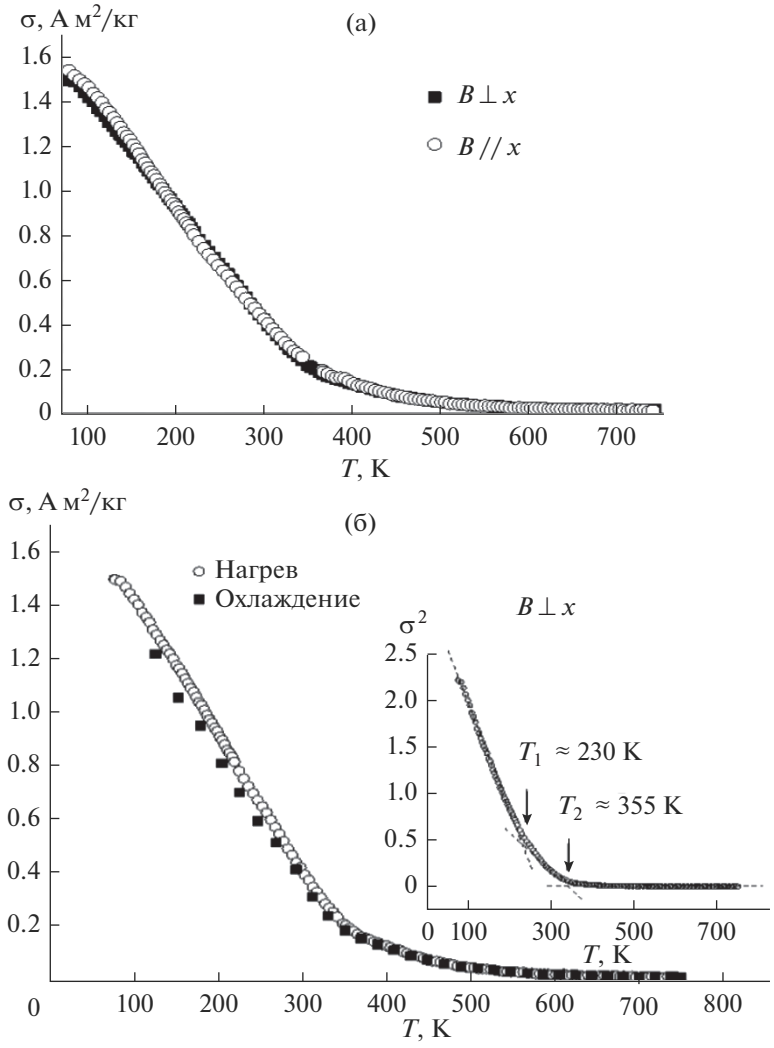


Рис. 4. Температурные зависимости удельной намагниченности GaSb–Fe_3Ga_4 при направлении магнитного поля перпендикулярно и параллельно металлическим включениям (а) и зависимости $\sigma = f(T)$ при нагреве и охлаждении в интервале 80–750 K при $B \perp x$ (б).

ленных сил обменных взаимодействий ΔF и динамических магнитных восприимчивостей самосогласованным образом в случае слабых ферро- и антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Расчет величины магнитной восприимчивости для случая слабых магнитных обменных взаимодействий, выявленных в эвтектическом композите GaSb–Fe_3Ga_4 при отсутствии анизотропии, дает значение $\chi \sim 2.3 \times 10^{-4}$. Магнитная восприимчивость при 80 K, измеренная пондеромоторным методом в статическом магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Тл имеет величину $\chi = 1.9 \times 10^{-4}$ (рис. 5). Рассчитанная и измеренная величины магнитной восприимчивости одного порядка. На вставке к рис. 5 приведена зависимость обратной величины магнитной восприимчивости от температуры $\frac{10^{-2}}{\chi} = f(T)$. Зависимость $\frac{10^{-2}}{\chi(T)}$ убедительно демонстрирует T_3 как температуру завершения существования ближнего магнитного порядка и полный переход к магнитному беспорядку. Выше $T_3 \approx 650$ K изменение восприимчивости подчинено линейной функции (вставка к рис. 5). Проекции на ось T прямолинейных участков зависимости $\frac{10^{-2}}{\chi} = f(T)$ находятся в области положительных значений температур, что косвенным образом указывает на ферромагнитную природу обменных взаимодействий в GaSb–Fe_3Ga_4 с удельной намагниченностью $\sigma = 1.5$ А м^2/кг при 80 K. Средний магнитный момент прямо пропорционален произведению удельной намагничен-

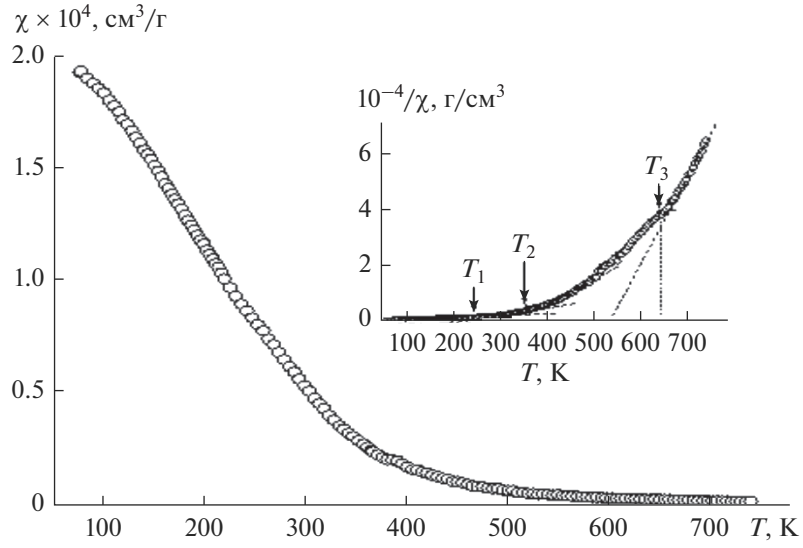


Рис. 5. Температурная зависимость $\chi = f(T)$ удельной магнитной восприимчивости композита GaSb–Fe_3Ga_4 в интервале 80–750 K; на вставке – зависимость $1/\chi(T)$.

ности на молекулярную массу образца и обратно пропорционален произведению числа Авогадро на величину магнетона Бора [26]. Усредненная величина магнитного момента исследуемого образца в единицах магнетона Бора рассчитана с использованием соотношения

$$\mu = \frac{\sigma m}{N_A \mu_B},$$

где N_A – число Авогадро, μ_B – величина магнетона Бора, σ – удельная намагниченность, m – молекулярная масса формульной единицы состава. Вблизи температуры жидкого азота величина среднего магнитного момента исследуемого эвтектического композита $\mu = 0.17\mu_B$. При нагревании до 300 K величина среднего магнитного момента уменьшается до $\mu = 0.05\mu_B$. В диапазоне температур проявления ближнего магнитного порядка $360 < T \le 650$ K удельная намагниченность уменьшается от 0.19 до 0.02 А м^2/кг, а магнитная восприимчивость χ – от ~3.1×10^{-5} до ~2.4×10^{-6}.

Ближний магнитный порядок может быть следствием проявления деформации кристаллической структуры. Сохранение ближнего магнитного порядка в интервале $360 \le T \le 650$ K, вероятнее всего, обусловлено присутствием в GaSb–Fe_3Ga_4 магнитных кластеров.

Известно, что при образовании эвтектического композита в зависимости от величины потенциала взаимодействия и несоразмерности кристаллических решеток фаз на их границе создаются протяженные дефекты-дислокации, на которых возможно накопление атомов примеси [27]. Это приводит к образованию кластеров и возникновению межфазной зоны. В эвтектическом композите GaSb–Fe_3Ga_4 выявлено наличие межфазной зоны, а также присутствие в ней атомов железа. Убедительно это демонстрируют результаты EDX-анализа (рис. 3). Влияние межфазной зоны на электронный транспорт в GaSb–Fe_3Ga_4 существенно [7]. Ближний магнитный порядок в интервале $230 \le T \le 355$ K может быть обусловлен и присутствием только межфазной зоны с магнитным упорядочением. Отсутствие магнитного насыщения на зависимостях $\sigma = f(B)$ подтверждает предположение о наличии магнетизма кластерного типа. Небольшие величины удельной намагниченности ($0.2 \le \sigma \le 0.74$ А м^2/кг) в интервале температур $230 \le T \le 355$ K, по-видимому, обусловлены сочетанием слабых обменных магнитных взаимодействий матрицы GaSb, включений Fe_3Ga_4 и межфазной зоны. Изучение особенностей на зависимостях удельной намагниченности $\sigma = f(B)$ в магнитных полях с индукцией до ± 14 Тл при температурах 4.6 и 295 K показало отсутствие хорошо выраженной петли магнитного гистерезиса (рис. 6), а также что эвтектический композит GaSb–Fe_3Ga_4 легко перемагничивается, обладая небольшой величиной удельной намагниченности.

Результаты, полученные при изучении магнитных характеристик, позволяют сделать предположение о перспективности применения эвтектического композита GaSb–Fe_3Ga_4 в устройствах PCM (Phase change memory).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В интервале температур ~80–750K и магнитных полях с индукцией $B = \pm 14$ Тл в режиме на-

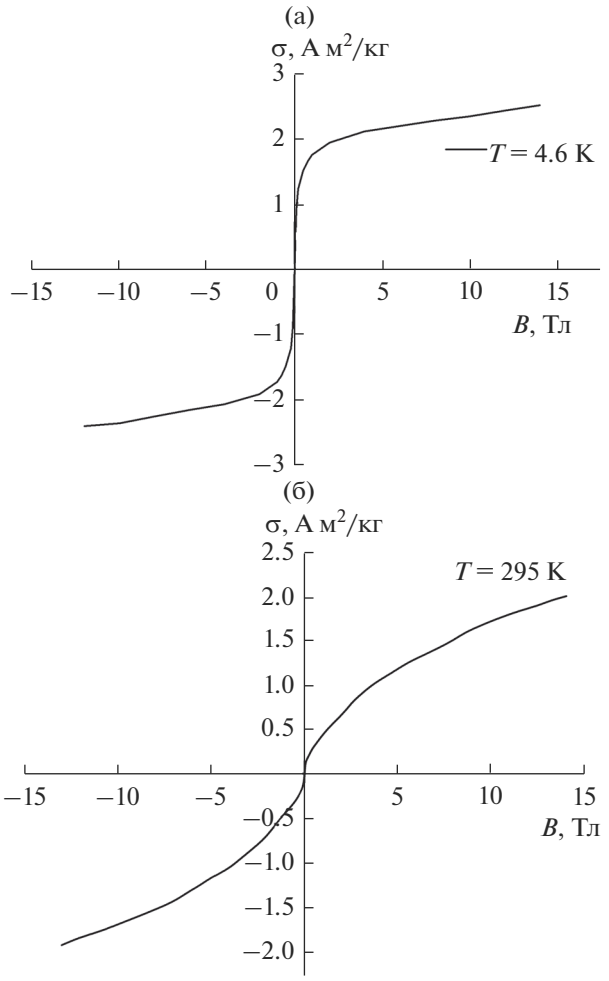


Рис. 6. Полевые зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(B)$ эвтектического композита GaSb–Fe_3Ga_4 в магнитных полях с индукцией до ±14 Тл при 4.6 (а) и 295 K (б).

грев–охлаждение измерены удельная намагниченность $\sigma = f(T)$ и магнитная восприимчивость $\chi = f(T)$ эвтектического композита GaSb–Fe_3Ga_4 при изменении температуры с шагом $\Delta T \approx 5$ K.

Установлено, что фундаментальные магнитные характеристики исследуемого композита устойчивы к тепловым нагрузкам до 750 K и не зависят от направления воздействия внешнего магнитного поля. Выявлено, что GaSb–Fe_3Ga_4 обладает свойствами ферромагнетика с магнитным моментом $\mu = 0.17\mu_B$ при температуре 80 K. Показано, что в интервале 355–~650 K сохраняется ближнее магнитное упорядочение.

Вывод о наличии слабых обменных взаимодействий подтвержден измерениями пондеромоторным методом в статическом магнитном поле и путем расчета величины магнитной восприимчивости с использованием модели Mariya–Usami.

Выявлено существование магнитных кластеров, благодаря которым ближний магнитный порядок в исследуемом эвтектическом композите сохраняется до температуры ~650 K. Наличие магнитной составляющей, обусловленной магнетизмом кластеров, подтверждено измерениями полевых зависимостей $\sigma = f(B)$ при отсутствии явления насыщения намагниченности при увеличении магнитного поля от 0 до 14 Тл.

Анализ полевых зависимостей удельной намагниченности позволяет отнести GaSb–Fe_3Ga_4 к магнитомягкому, без магнитной анизотропии, быстро перемагничиваемому материалу, пригодному для использования в матрицах устройств микроэлектроники.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ проекта Т18Az-029 и Программой ГПНИ РБ на 2016–2020 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muller A., Wilhem M.* Über Den Gerichteten Einbau Von Schwermetall Phasen in $A^{III}B^{v}$ – Verbindungen: Die Eutektika GaSb–CrSb, GaSb–$FeGa_{1.3}$, GaSb–$CoGa_{1.3}$, InAs–CrAs und InAs–FeAs // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. № 12. P. 2029–2035. https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-physics-and-chemistry-of-solids/vol/26/issue/12
2. *Wagini H., Wilhelm M.* Magnetische und Electrische Messungen of System InSb-Mn // Z. Naturforsch, A. 1966. V. 21. № 4. P. 329–333. http://zfn.mpdl.mpg.de/data/Reihe_A/21/ZNA-1966-21a-0329.pdf
3. *Uher C., Goldsmid H.J.* A Comparision of Thermomagnetic Materials For Use of Room Temperature // J. Phys. D: Appl. Phys. 1972. V. 5. № 8. P. 1478–1488. http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/5/8/318/meta
4. *Алиев М.И., Абдинова С.Г., Алиев С.А.* Кинетические явления в эвтектическом сплаве // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 5. С. 823–826.
5. *Алиев М.И., Араслы Д.Г., Гусейнов Р.Э., Джаббаров Р.М.* Тепло- и температуропроводность эвтектик на основе InSb–MnSb // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 8. С. 1320–1323.
6. *Алиев М.И., Дадашов П.Ш., Сафаралиев Г.И.* Исследование кинетических свойств сплавов $Ga_{1-x}Mn_xSb$ в интервале 80–1000 K // ФММ. 1980. Т. 49. № 5. С. 1093–1095.
7. *Мамедов И.Х., Араслы Д.Г., Халилова А.А., Рагимов Р.Н.* Анизотропия электрических свойств эвтектического композита InSb + MnSb // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 468–472. https://doi.org/10.7868/S0002337X16040102
8. *Aliyev M.I., Khalilova A.A., Arasly D.H., Rahimov R.N., Tanoglu M., Ozyuzer L.* Features of Electron and Phonon Processes in GaSb-$FeGa_{1.3}$ // J. Phys. D: Appl.

Phys. 2003. V. 36. P. 2627–2633.
https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/21/005

9. *Mamedov I.Kh., Ragimov R.N., Khalilova A.A., Arasly D.G., Aliev M.I.* Influence of Doping on the Microstructure and Kinetic Parameters of GaSb–$FeGa_{1.3}$ Eutectics // Crystallogr. Rep. 2012. V. 57 № 7. P. 923–926.
https://doi.org/10.1134/S106377451207019X

10. *Rahimov R.N., Khalilova A.A., Arasly D.H., Aliyev M.I., Tanoglu M., Ozyuzer L.* Thermostable Tensoresistors of Co Doped GaSb- $FeGa_{1.3}$ Eutectic Composites // Sens. Actuators, A. 2008. V. 147. P. 436–440.
https://doi:10.1016j.sna.2008.05.032

11. *Рагимов Р.Н., Мамедов И.Х., Араслы Д.Г., Халилова А.А. Джаббаров Р.М.* Детектор теплового излучения на основе эвтектики InSb–FeSb // Прикладная физика. 2006. № 5. С. 86–89.

12. *Aliyev M.I., Khalilova A.A., Arasly D.H., Rahimov R.N., Tanoglu M., Ozyuzer L.* Strain Gauges of GaSb–$FeGa_{1.3}$ Eutectic Composites // Appl. Phys. A. 2004. V. 79. № 8. P. 2075–2079.
https://doi:10.1007s00339-004-2870-0

13. *Маренкин С.Ф., Кочура А.В., Федорченко И.В., Дрогунов С.В., Изотов А.Д., Васильев М.Г., Трухин В.М., Шелковая Т.В., Новодворский О.А., Желудкевич А.Л.* Выращивание эвтектических композиций в системе InSb–MnSb // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 309–314.

14. *Дмитриев А.И., Кочура А.В., Кузьменко А.П., Паршина Л.С., Новодворский О.А., Храмова О.Д., Кочура Е.П., Васильев А.Л., Аронзон Б.Ф.* Влияние термообработки на дисперсию магнитной анизотропии нановключений MnSb, внедренных в тонкие пленки GaMnSb // ФТТ. 2019. Т. 61. № 4. С. 652–658.

15. *Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинников В.Т.* Спинтроника и спинтронные материалы // Изв. РАН. Сер. Химия. 2004. № 11. С. 2255–2303.

16. *Таланцев А.Д., Колпак О.В., Моргунов Р.Б.* Ферромагнетизм и микроволновое магнитосопротивление пленок GaMnSb // ФТТ. 2015. Т. 57. № 2. С. 307–315.

17. *Новоторцев В.М., Кочура А.В., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Дорогунов С.В., Lashkul A., Lahderanta E.I.* Синтез и магнитные свойства эвтектики системы InSb-MnSb // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 12. С. 2038–2044.

18. *Nilsen T.A., Breivik M., Myrvågnes G., Fimland B.* Thermal Expansion of GaSb Measured by Temperature Dependent X-ray Diffraction // J. Vac. Sci. Technol. B, 2010. V. 28. P. 3I17–3120.
https://doi.org/10.1116/1.3336341

19. *Kawamiya N., Adachi K.* Magneting and Mössbauer Studies of Metamagnetic Fe_3Ga_4 // J. Phys. Soc. Jpn. 1986. V. 55. P. 634–640.
https://doi.org/10.1143/JPSJ.55.634

20. *Moura K.O., Oliveira L.A.S.de, Rosa P.F.S., Jesus C.B.R., Saleta M.E., Granado E., Beron F., Paglinso P.G., Pirota K.R.* Dimensionality Tuning of the Electronic Structure in Fe_3Ga_4 Magnetic Materials // Sci. Rep. 2016. 6:28364.
https://doi.org/10.1038/srep28364

21. *Mendez J.H., Ekuma C.E., Wu Y., Fulfer B.W., Prestigiacomo J.C., Shelton W.A., Jarrelly M., Moreno J., Young D.P., Adams P.W., Karki A., Jin R., Julia Y.* Competing Magnetic States, Disorder and the Magnetic Character of Fe_3Ga_4 // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 144409(1–12).
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.144409

22. *Wagini H.* Magnetische, Elektrische und Thermische Eigenschaften der bcc-a-Phase im System Fe–Ga // Z. Naturforsch., A. 1967. V. 22. P. 143–144.
https://doi.org/10.1515/zna-1967-0125

23. *Duijn H.G.M., Brück E., Buschow K.H.J., de Boer F.R., Waals Van der, Prokeš K., Sechovský K.* Pressure Dependence of the Ferromagnetic to Antiferromagnetic Transition in $Fe_3(Ga_{1-x}Al_x)_4$ with $x = 0.0$ and 0.1 // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 4738–4740.
https://doi.org/10.1063/1.370465

24. *Kawamiya N., Adachi K.* Magneting Phase Change in $(Fe_{1-x}Co_x)_3Ga_4$ // J. Magn. Magn. Mater. 1986. V. 54. P. 941–945.
https://doi.org/10.1016/0304-8853(86)90324-0

25. *Moriya T., Usami K.* Coexistence of Ferro- and Antiferromagnetism and Phase Transitions in Itinerant Electron Systems // Solid State Commun. 1977. V. 23. P. 935–938.
https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)90719-0

26. *Lotgering P.K., Gorter E.W.* Solid Solutionbetween Ferromagnetic and Antiferromagnetic Compounds with NiAs Structure // J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 3. P. 238–249.
https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90028-8

27. *Саныгин В.П., Изотов А.Д., Пашкова О.Н.* Дислокационный магнетизм полупроводника GaSb⟨Mn⟩ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. С. 946–951.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 813–818

УДК 546.112+546.881+546.76

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГИДРИДЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $CeCo_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 200–950°C

© 2021 г. С. А. Лушников[1, *], Т. В. Филиппова[1], И. А. Бобриков[2]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

[2]*Объединенный институт ядерных исследований, ул. Ж. Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия*

**e-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.
После доработки 15.03.2021 г.
Принята к публикации 05.04.2021 г.

Методом рентгеновской дифракции исследованы образцы, образующиеся при нагреве гидрида интерметаллического соединения $CeCo_3$ с низким содержанием водорода (1.0 Н/ИМС) в инертной атмосфере до высокой температуры. На основе рентгенографических данных в образцах определены соотношения фаз, образующихся при различных температурах нагрева, и структурные параметры их решетки. В интервале температур 200–400°C образцы частично аморфизированы, а при повышении температуры до 600°C становятся практически кристаллическими. В изученных образцах обнаружено существование высокотемпературной кубической модификации кобальта, устойчивой при комнатной температуре.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, гидриды, метастабильные фазы

DOI: 10.31857/S0002337X21080194

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения (**ИМС**) способны обратимо абсорбировать значительное количество водорода и являются перспективными материалами для его безопасного и компактного хранения [1]. Среди различных типов ИМС соединения состава RT_3 (R – РЗМ, T – переходный металл) также представляют интерес при исследовании взаимодействия с водородом и для изучения физико-химических свойств основанных на них гидридов [2]. ИМС RT_3 находятся по химическому составу между соединениями типа RT_5 и фазами Лавеса AB_2, поэтому можно предположить, что в них частично проявляются свойства обоих соединений. ИМС $CeCo_3$ кристаллизуется в ромбоэдрическом структурном типе $PuNi_3$ ($R\bar{3}m$, пр. гр. № 166). Структурный тип $PuNi_3$ имеет сложное строение и состоит из фрагментов состава RT_2 (структурный тип $MgZn_2$) и RT_5 (структурный тип $CaCu_5$), послойно уложенных перпендикулярно кристаллографической оси *z*. Как было установлено, в кристаллической решетке ИМС $CeCo_3$ имеются 13 пустот (12 тетраэдрических и одна октаэдрическая), по кристаллографическим характеристикам пригодных для заполнения атомами водорода [3]. Пустоты для внедрения водорода образуют в металлической матрице водородные подрешетки, соответствующие кристаллографическим позициям 36*i*, 18*h*, 6*c* (тетраэдрические) и 9*e* (октаэдрические). Кристаллохимический анализ, проведенный авторами [4], показал, что максимальное количество водорода в гидридах на основе ИМС RT_3 соответствует 5.6–6.0 Н/ИМС. В этом случае атомы водорода заполняют все водородные подрешетки и гидрид имеет стехиометрический состав. В гидриде с нестехиометрическим составом часть водородных подрешеток вакантна или заполнена атомами водорода не полностью.

В работе [5] авторы исследовали взаимодействие с водородом ИМС $CeCo_3$ и синтезировали гидридную фазу с 4.0 Н/ИМС. Была построена изотерма абсорбции водорода при температуре 323 K, на которой присутствовало плато с равновесным давлением 0.02 МПа, указывающим на высокую стабильность образованной гидридной фазы. Реакция гидридообразования сопровождалась сильным анизотропным расширением кристаллической решетки по направлению оси *z* (относительное увеличение объема $\Delta V/V$ соответствовало ~30%). В работе [6] авторы детально исследовали систему $CeCo_3$–H_2 и обнаружили в ней существование двух фаз, близких по составу к $CeCo_3H_{3.0}$ и $CeCo_3H_{4.0}$. На основании измеренных изотерм десорбции водорода было установлено, что полная диссоциация гидридной фазы

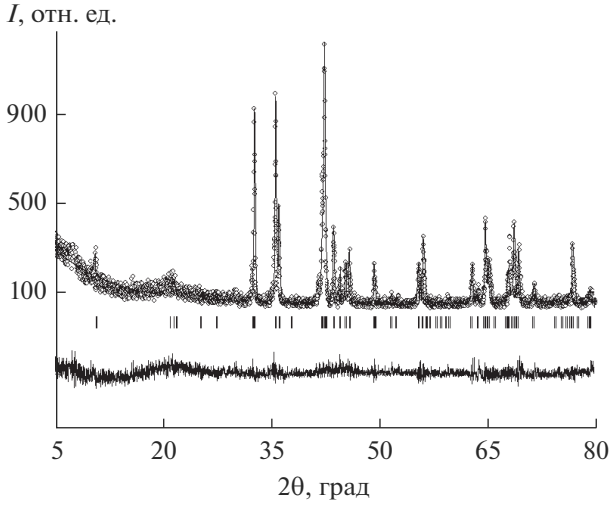


Рис. 1. Рентгенограмма образца ИМС $CeCo_3$, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, $R_w = 6.5\%$.

$CeCo_3H_{4.0}$ происходит в интервалах температур 373–423 K и давлений 0.02–0.03 МПа.

В работе [7] отмечено, что диспропорционирование гидридов на основе соединений RT_3 при повышенной температуре, как правило, протекает с образованием гидрида РЗМ состава RH_x и соединения RT_x, обогащенного Т-металлом. В работе [8] при использовании высокого давления водорода была получена гидридная фаза $CeCo_3H_{6.0}$ с химическим составом по водороду, практически соответствующим теоретически рассчитанному для соединений RT_3 в [4]. Образованный при высоком давлении гидрид $CeCo_3H_{6.0}$ обладал повышенной стабильностью и не десорбировал водород после снижения давления в системе до нескольких атмосфер. В работе [9] был проведен синтез гидрида ИМС $CeCo_3$ при низкой температуре (273 K) с содержанием водорода около 4.0 Н/ИМС. При этом обнаружено, что полученный гидрид также стабилен и практически не разлагается на воздухе при комнатной температуре.

Однако в приведенных выше исследованиях отсутствует подробная информация о фазах, возникающих при десорбции водорода из гидридов на основе $CeCo_3$ с низким его содержанием (около 1.0 Н/ИМС). Эта информация является важной при практическом использовании данного соединения в качестве топливного резервуара водорода для водородной энергетики.

Целью данной работы является изучение фазового состава и определение структуры веществ, которые образуются при разложении гидридной фазы $CeCo_3H_{1.0}$ в условиях повышенных температур в атмосфере аргона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ИМС $CeCo_3$ были приготовлены методом жидкофазного синтеза в электродуговой печи в инертной атмосфере. Для лучшей гомогенизации полученных образцов, представляющих собой металлические слитки массой около 20 г, они были отожжены в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1223 K в течение 240 ч.

Образцы гидридов синтезировали на установке типа Сивертса при давлении водорода до 10 МПа по методу “мягкого синтеза”, предложенному в работе [10]. Перед проведением реакции гидрирования поверхность образцов была очищена механически и обезжирена. Слитки образцов были измельчены на части, размер которых позволял свободно разместить их в автоклаве для гидрирования. Дополнительно перед синтезом образцы были активированы – подвергнуты вакуумированию при температуре 473–573 K в течение 40 мин и затем охлаждению до комнатной температуры. Полученные после гидрирования образцы представляли собой мелкодисперсные порошки с размером частиц около 1 мм и менее и с количеством водорода, близким к 4.0 Н/ИМС.

После синтеза образцы быстро закаливали в жидкий азот, затем отогревали до комнатной температуры и оставляли на воздухе. Это привело к тому, что образцы гидридов десорбировали водород до содержания, близкого к 1.0 Н/ИМС. Далее порошки гидридов с низким содержанием водорода нагревали в печи для отжига в атмосфере аргона до высоких температур. После охлаждения до комнатной температуры образцы анализировали методом рентгеновской дифракции. Рентгенографические данные были получены на дифрактометре Rigaku D/max&2500 (CuK_α-излучение). Фазовый состав гидридов и периоды решетки уточняли методом Ритвельда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенографического анализа, полученные образцы ИМС $CeCo_3$ являются однофазными и имеют периоды решетки, близкие к данным [11] (рис. 1, табл. 1). Структурные параметры для изученных соединений приведены в табл. 2. Синтезированная на основе ИМС $CeCo_3$ гидридная фаза содержала количество водорода, близкое к 4.0 Н/ИМС, что практически соответствует данным [6].

Как уже отмечали ранее, для этой гидридной фазы характерно значительное анизотропное расширение кристаллической решетки вдоль кристаллографической оси z, а также относитель-

Таблица 1. Состав образцов и параметры решетки фаз при различной температуре отжига

Соединение	a, нм	c, нм	V, нм$^3 \times 10^{-3}$	Фазовый состав образца, %	Температура отжига, °C
$CeCo_3$	0.4945(3)	2.468(2)	523	$CeCo_3$ – 100 (рис. 1)	20
$CeCo_3H_{1.0}$	0.4943(1)	2.482(1)	525	$CeCo_3H_{1.0}$ – 100 (рис. 2)	20
	0.4922(3)	2.461(2)	517	$CeCo_3H_{1.0}$ – 75, CeH_2 – 12, Co – 13 (рис. 3)	200
	0.4917(1)	2.463(1)	516	$CeCo_3H_{1.0}$ – 10, CeH_2 – 50, Co – 40 (рис. 4)	300
CeH_2	0.5404(2)	–	158	CeH_2 – 77, Co – 23 (рис. 5)	400
Co	0.3539(3)	–	44	CeH_2 – 34, Co – 66 (рис. 6)	600
Co	0.3537(2)	–	44	CeH_2 – 31, Co – 69 (рис. 7)	950

Таблица 2. Структурные параметры фаз в изученных образцах

Атом	Позиция	Заселенность	Координаты атомов		
			x	y	z
$CeCo_3H_{1.0}$, $R\bar{3}m$, пр. гр. № 166					
Ce1	3*a*	1.0	0	0	0
Ce2	6*c*	1.0	0	0	0.1414
Co1	3*b*	1.0	0	0	0.5
Co2	6*c*	1.0	0	0	0.3332
Co3	18*h*	1.0	0.5	–0.5	0.0829
CeH_2, $Fm\bar{3}m$, пр. гр. № 225					
Ce	4*a*	1.0	0	0	0
Co, $Fm\bar{3}m$, пр. гр. № 225					
Co	4*a*	1.0	0	0	0

ное увеличение объема $\Delta V/V$ почти на 30%. По данным РФА, у образца гидридной фазы с низким содержанием водорода (около 1.0 H/ИМС) параметры решетки практически соответствовали параметрам исходного ИМС $CeCo_3$ (рис. 2, табл. 1, 2). На рентгенограмме образца $CeCo_3H_{1.0}$ заметно увеличение фона и снижение интенсивности линий. Это указывает на меньшую степень кристалличности образца по сравнению с исходным ИМС, что вызвано присутствием водорода в кристаллической решетке.

Низкая концентрация водорода в гидридной фазе указывает на то, что атомы водорода в решетке находятся в виде твердого раствора в неупорядоченном состоянии. В этом состоянии атомы водорода имеют небольшой атомный радиус, близкий к 0.056 нм, и частично положительный заряд $H^{\delta+}$ [12]. На такое состояние водорода также указывают незначительные объемные эффекты при гидридообразовании $CeCo_3H_{1.0}$, поэтому у этого образца кристаллическая решетка расширена очень слабо. Наличие водорода также влияет на микроструктуру образца, которая характеризуется значительной концентрационной неоднородностью и из-за этого является слабо закристаллизованной.

После нагрева гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ до температуры 200°C в атмосфере аргона, выдержки в течение суток и последующего охлаждения до комнатной температуры образец был проанализирован методом РФА. Полученные данные (рис. 3, табл. 1, 2) показали наличие трех фаз. Первая фаза представляет собой гидрид $CeCo_3H_{1.0}$ и вид рентгенограммы указывает на высокую степень ее кристаллизации. Также в этой фазе возможно присутствие водорода в виде слабого твердого раствора, который не был полностью десорбирован из-за низкой температуры нагрева. Вторая фаза соответствует гидриду церия, третья – металлическому кобальту. Количество двух последних фаз в образце незначительное, и это указывает на то, что при температуре 200°C реакция диспропорционирования только начинается. Высокая степень кристалличности фазы $CeCo_3H_{1.0}$ в образце указывает на снижение концентрации водорода, кото-

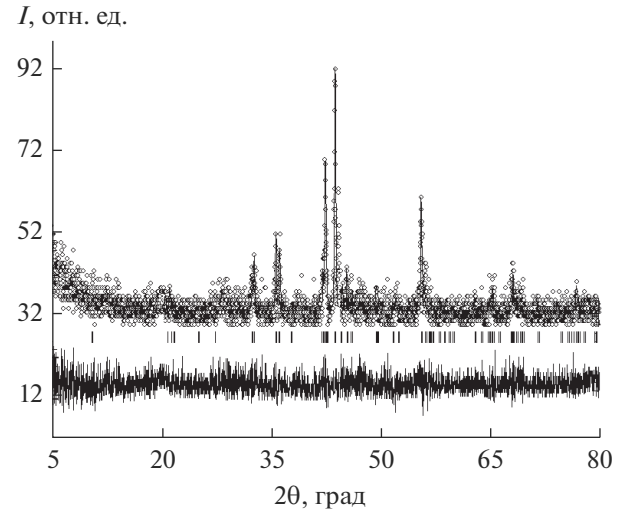


Рис. 2. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, $R_w = 8.1\%$.

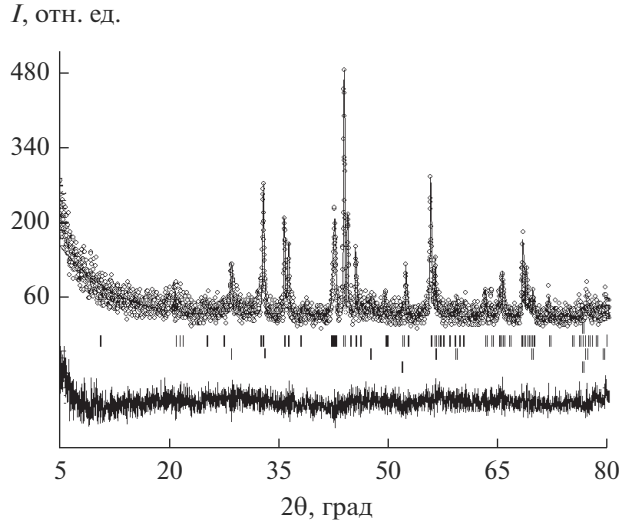


Рис. 3. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ после нагрева до температуры 200°C, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, при этом верхний ряд штрихов соответствует гидридной фазе ИМС $CeCo_3$, средний – гидриду церия, нижний – кобальту, $R_w = 6.1\%$.

рый пошел на формирование гидрида церия. Таким образом, при повышении температуры до 200°C гидридная фаза $CeCo_3H_{1.0}$ начинает разлагаться с образованием гидрида церия и кобальта.

Следующий образец гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ был нагрет до температуры 300°C с последующим охлаждением до комнатной температуры через сутки. Рентгенографические данные показали, что фазовый состав образца существенно изменился (рис. 4, табл. 1, 2). В образце заметно увеличилось количество гидрида церия, в то время как исходная гидридная фаза $CeCo_3H_{1.0}$ осталась лишь в незначительном количестве. Образец вновь стал частично аморфизированным, поэтому достоверность структурных данных значительно понизилась. Снижение кристалличности при повышении температуры, возможно, происходит из-за увеличения количества твердого раствора водорода. Таким образом, при выдержке при температуре 300°C гидридная фаза $CeCo_3H_{1.0}$ практически полностью разлагается с образованием частично аморфизированного образца, содержащего в основном фазы гидрида церия и кобальта.

Третий образец исходного гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ был нагрет до температуры 400°C при таких же условиях, как и предыдущие образцы. При этой температуре образец выдержали сутки и охладили до комнатной температуры. Данные РФА показали незначительное улучшение кристалличности (рис. 5, табл. 1, 2) и изменение его фазового состава. В образце остались только две фазы – гидрида церия и кобальта, в то время как исходная гидридная фаза $CeCo_3H_{1.0}$ не идентифицирована. Слабая кристалличность образца, по-видимому, связана с образованием порошка гидрида церия с мелкокристаллической структурой. Такая микроструктура в образце формируется из-за значительных объемных эффектов, сопровождающих гидридообразование церия. На это также указывают широкие пики на рентгенограмме. Таким образом, при температуре 400°C реакция диспропорционирования гидридной фазы $CeCo_3H_{1.0}$ практически завершилась. При этом микроструктура образца все еще оставалась частично аморфизированной из-за влияния водорода.

Еще один образец гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ был нагрет до 600°C и также выдержан сутки с последующим охлаждением до комнатной температуры. Данные РФА показали, что фазовый состав образца практически не изменился (рис. 6, табл. 1, 2). Рентгенограмма образца имеет узкие пики с хорошей интенсивностью, что указывает на его закристаллизованность. Таким образом, при температуре 600°C после завершения реакции диспропорционирования гидридной фазы $CeCo_3H_{1.0}$ получается хорошо закристаллизованный образец, состоящий из гидрида церия и металлического кобальта.

Полученные результаты показывают, что гидридная фаза $CeCo_3H_{1.0}$ с низкой концентрацией водорода при нагреве до высокой температуры в атмосфере аргона полностью диспропорционирует с образованием гидрида церия и кобальта. При этом промежуточные продукты реакции, такие как интерметаллиды церия с бóльшим содер-

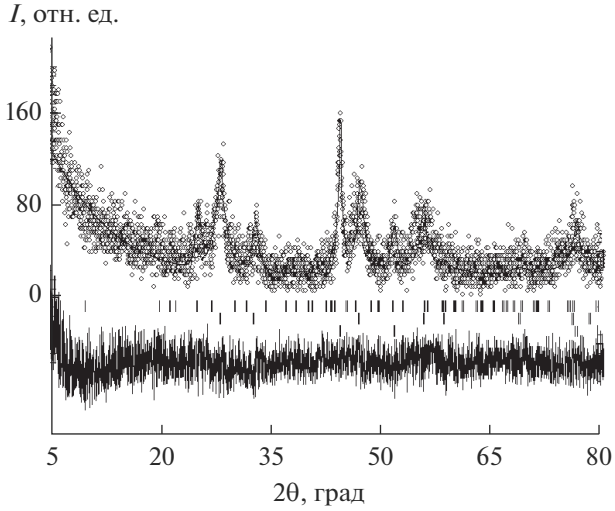


Рис. 4. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ после нагрева до температуры 300°C, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, при этом верхний ряд соответствует гидридной фазе ИМС $CeCo_3$, средний – гидриду церия, нижний – кобальту, $R_w = 7.7\%$.

жанием кобальта, чем в $CeCo_3$, не образуются. В результате реакции также образовалась кубическая фаза кобальта, которая существует в условиях высоких температур – при 427°C [13]. При обычных условиях и комнатной температуре кобальт имеет гексагональную модификацию и в нашем случае переход в кубическую модификацию протекает уже при 300°C.

Авторы [14] провели исследование магнитной структуры двух модификаций кобальта. При этом из-за трудностей с измерениями магнитных свойств в условиях повышенной температуры для формирования кубической модификации кобальта использовали высокое давление. При таких условиях кубическая модификация существует при комнатной температуре. Было установлено, что структурный переход в кобальте несущественно изменяет его магнитные свойства. В нашем случае образование метастабильной кубической фазы кобальта индуцировано водородом в образце гидридной фазы $CeCo_3H_{1.0}$ после ее нагрева и охлаждения. Такое явление – образование метастабильных фаз, индуцированное водородом – известно в литературе как для гидридов на основе *d*-металлов [15], так и для гидридных фаз ИМС [16]. При этом образование метастабильной фазы в исследованном нами образце происходит при очень низкой концентрации водорода в исходном гидриде. По-видимому, в этом случае значительное влияние водорода на стабилизацию такой фазы обусловлено не его концентрацией, а тем, что атомы водорода находятся в решетке в виде твердого раствора и в зарядовом состоянии $H^{\delta+}$. При этом после отжига изученного образца при температуре 950°C в вакууме перехода кубической фазы кобальта в гексагональную не происходит (рис. 7, табл. 1).

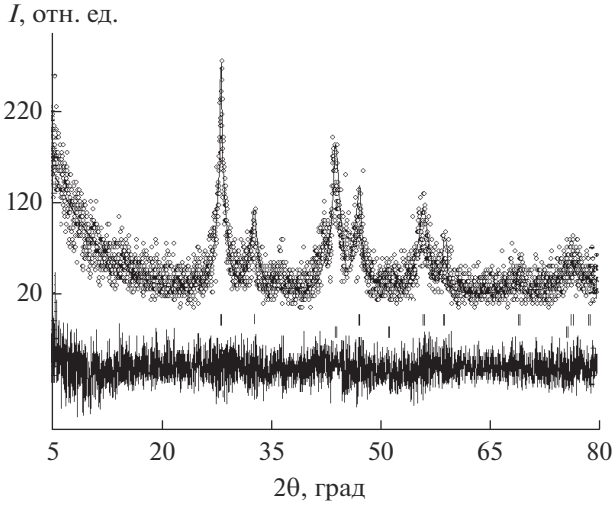


Рис. 5. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ после нагрева до температуры 400°C, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, при этом верхний ряд соответствует гидриду церия, нижний – кобальту, $R_w = 7.2\%$.

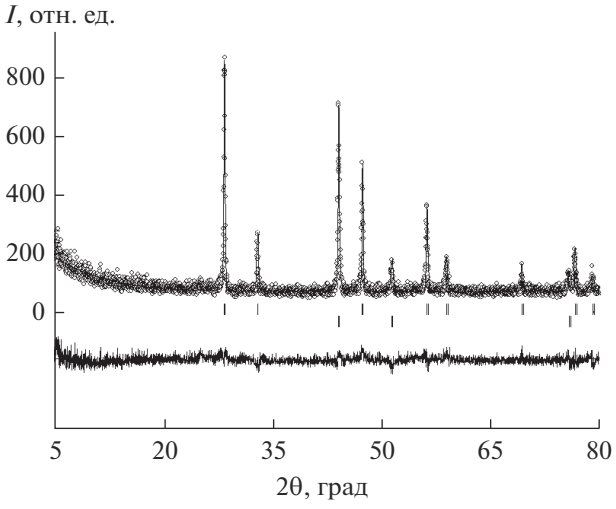


Рис. 6. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ после нагрева до температуры 600°C, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, при этом верхний ряд соответствует гидриду церия, нижний – кобальту, $R_w = 5.7\%$.

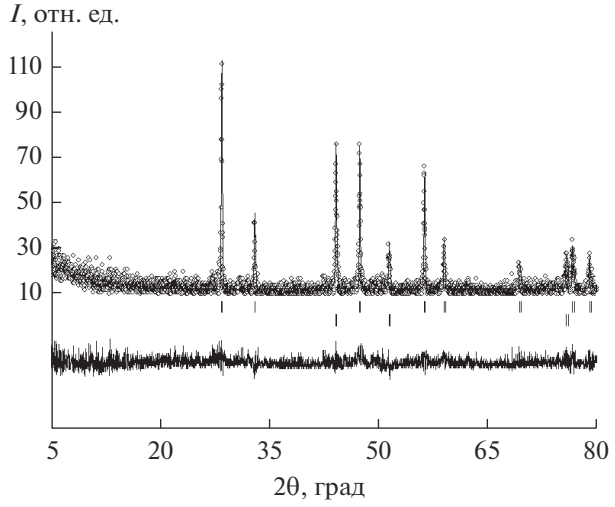


Рис. 7. Рентгенограмма образца гидрида $CeCo_3H_{1.0}$ после отжига при температуре 950°C, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, а также разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям, при этом верхний ряд соответствует гидриду церия, нижний – кобальту, $R_w = 5.4\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При нагреве гидрида ИМС $CeCo_3$ с низким содержанием водорода (1.0 Н/ИМС) в атмосфере аргона в интервале температур 200–600°C образуются фазы на основе церия и кобальта. С помощью рентгеновской дифракции определены соотношения фаз в образцах и параметры их решетки. Установлено, что в интервале температур 200–400°C образцы частично аморфизированы. При повышении температуры до 600°C формируется образец с высокой степенью кристалличности. При этом в образце обнаружена метастабильная кубическая модификация кобальта, устойчивая при комнатной температуре. Отжиг такого образца в вакууме при температуре 950°C не приводит к переходу кубической фазы кобальта в гексагональную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Latroche M., Percheron-Guegan A.* Structural and Thermodynamic Studies of Some Hydride Forming RM_3-Type Compounds (R – lanthanide, M – transition metal) // J. Alloys Compd. 2003. V. 356–357. P. 461–468.
2. *Buschow K.H.J.* Magnetic Properties of $CeCo_3$, Ce_2Ni_7 and $CeNi_3$ and Their Ternary Hydrides // J. Less-Common Met. 1980. V. 72. P. 257–263.
3. *Burnasheva V.V., Yartys' V.A., Solov'ev S.P., Fadeeva N.V., Semenenko K.N.* Neutron Study of Crystal Structure of $HoNi_3D_{1.8}$ Deuteride // Kristallografiya. 1982. V. 27. № 4. P. 680–685.
4. *Takeshita T., Wallase W.E., Craig R.S.* Solubility of Hydrogen in RCo_3 Compounds // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2283–2284.
5. *Van Essen R.H., Buschow K.H.J.* Hydrogen Sorption Characteristics of Ce-3d and Y-3d Intermetallic Compounds // J. Less-Common Met. 1980. V. 70. P. 189–198.
6. *Бурнашева В.В., Климешин В.В., Семененко К.Н.* Исследование равновесий в системах RCo_3–H_2, где R – Ce, Pr, Tb, Dy, Er // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 2. С. 251–255.
7. *Бурнашева В.В., Семененко К.Н.* Синтез и фазовые превращения водорода с металлами // Вестн. МГУ. 1977. Т. 18. № 2. С. 618–632.
8. *Лушников С.А., Клямкин С.Н., Вербецкий В.Н.* Взаимодействие водорода с интерметаллическими соединениями типа RT3 (R – РЗМ, T – Ni, Co) при высоких давлениях // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 457–460.
9. *Lushnikov S.A., Filippova T.V.* Stability of $CeCo_3$-Based Intermetallic Hydrides // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 10. P. 978–983.
10. *Burnasheva V.V., Tarasov B.P., Semenenko K.N.* Hydride Phases of RNi_3-H_2 System, where is R-Earth Rare Metal of Ce-Subgroup // Z. Neorg. Khim. 1982. V. 27. № 12. P. 3039–3042.
11. *Тейлор К.* Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.: Мир, 1974. С. 137.
12. *Семененко К.Н., Бурнашева В.В., Кравченко О.В., Яковлева Н.А.* Водород в металлах и молекулярных структурах // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 2. С. 225–233.
13. *Кнунянц И.Л.* М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 414.
14. *Jarlborg T., Peter M.* Electronic Structure, Magnetism and Curie Temperatures in Fe, Co and Ni // J. Magn. Mater. 1984. V. 42. P. 89–99.
15. *Somenkov V.A.* Structure of Hydrides // Ber Bunsen Ges. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 724–728.
16. *Lushnikov S.A., Klyamkin S.N., Filippova T.V., Podurets K.M., Gribanov A.V.* $NdRh_3$-Based Intermetallic Hydrides // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 3. P. 240–244.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 819–828

УДК 539.21

ЭФФЕКТ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАННОЙ ФОЛЬГИ PdCu: ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ И МЕМБРАННЫЙ КАТАЛИЗ

© 2021 г. Е. Ю. Миронова[1], А. И. Донцов[2, 3, *], Н. Б. Морозова[2], С. В. Горбунов[4], В. М. Иевлев[5], А. Б. Ярославцев[1]

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, ГСП-1, 119991 Россия

[2]Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

[3]Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 Россия

[4]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

[5]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

**e-mail: rnileme@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.
После доработки 06.04.2021 г.
Принята к публикации 07.04.2021 г.

Исследовано влияние фотонной обработки поверхности мембранной фольги, изготовленной прокаткой слитка твердого раствора Pd–Cu, на проницаемость водорода. Показано, что такая обработка приводит к очистке поверхности мембран от продуктов сорбции и существенно повышает проницаемость мембран по водороду при температурах до 300°C. Использование реактора с очищенной мембраной из сплава PdCu позволяет повысить выход водорода в процессе парового риформинга метанола в присутствии катализатора $Ni_{0.2}Cu_{0.8}/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_{2-\delta}$ по сравнению с традиционным проточным реактором за счет смещения термодинамического равновесия при выводе водорода из зоны реакции. В наиболее явном виде эффект фотонной очистки поверхности мембраны проявляется при рассмотрении выхода высокочистого водорода в зоне пермеата. Если при 360°C выход высокочистого водорода в реакторе, содержащем мембрану с очищенной поверхностью, повышался всего на 15%, то при 260°C выигрыш за счет фотонной очистки мембраны оказался пятнадцатикратным. Причиной этого является различие значений проницаемости мембран по водороду при низких температурах и их постепенное сближение при высоких.

Ключевые слова: твердый раствор Pd–55 ат. % Cu, тонкая фольга, холодная прокатка, мембранный катализ, паровой риформинг метанола, фотонная обработка, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0002337X21080212

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности неизбежно приводит к ухудшению экологической ситуации. Далеко не последний вклад в эти процессы вносит производство энергии. Вследствие этого поднимается вопрос о необходимости перехода на новые альтернативные и, в первую очередь, возобновляемые источники энергии (солнечные батареи, ветрогенераторы) [1, 2]. Однако для бесперебойного энергоснабжения они должны работать в паре с накопителями энергии, среди которых одни из наиболее эффективных основаны на использовании водородного цикла [3]. В то же время при использовании водорода, получаемого риформингом биомассы [4] или биоспиртов [5], топливные элементы также могут рассматриваться как возобновляемые источники энергии. Этими факторами обусловлено принятие рядом стран концепций развития водородной энергетики [6].

В настоящее время мировой уровень производства водорода достиг 115 млн т в год, причем подавляющая часть водорода получается риформингом природного газа и угля. Поскольку бóльшая его часть потребляется в процессах производства аммиака, метанола и в нефтепереработке, требования, предъявляемые к чистоте водорода, чаще всего невелики. Однако при переходе к водородной энергетике ситуация кардинально изменится, поскольку около 90% производимых топливных элементов являются низкотемпературными и примеси CO даже на уровне миллионных долей приводят к существенным потерям

производительности [2]. В то же время наиболее экономичные и распространенные способы получения водорода сводятся к конверсии углеводородов или угля. Основным побочным продуктом при этом является CO [7].

В последние годы значительное внимание уделяется пиролизу природного газа, протекающему при температурах выше 1100–1200°C [8]:

$$CH_4 = C + 2H_2,\ \Delta H^0_{298\,K} = +74.8\ \text{кДж/моль}. \quad (1)$$

Этот процесс также позволяет получать водород с низким содержанием CO. Понизить температуру его проведения можно использованием катализаторов [9–12]. Однако получаемый таким образом водород аккумулирует лишь половину потенциальной энергии метана, что в сочетании с высокой энергозатратностью обуславливает низкую эффективность использования метана с этой целью. Отмечается также и низкая востребованность получаемого таким образом углерода [13].

С этой точки зрения эффективен паровой риформинг метанола, основным побочным продуктом которого является CO_2

$$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 3H_2,\quad \Delta H^0_{298\,K} = 50\ \text{кДж/моль}. \quad (2)$$

Этот процесс чаще всего осуществляется на катализаторах на основе меди, никеля или благородных металлов, нанесенных на оксидные носители [5, 14]. Активность катализатора зависит от развитости его поверхности (размера частиц) [15, 16]. Кроме того, активность и селективность катализаторов удается оптимизировать, используя биметаллические сплавы [17–20]. Важную роль в реакции парового риформинга играют и носители, которые не только обеспечивают сорбцию паров воды, но также могут активно участвовать в окислительно-восстановительных процессах и в ионном переносе [21, 22].

Однако высокая производительность этой реакции обычно достигается лишь при температурах порядка 350°C, при которых полностью избавиться от примеси CO не удается. Для очистки водорода используются различные мембраны, включая полимерные и углеродные [23–25]. Их общим недостатком является невысокая селективность, повысить которую удается лишь при использовании палладиевых мембран. Более высокая скорость очистки достигается при использовании сплавов палладия с медью, серебром и рутением [26–29]. Следует отметить, что важную роль в эффективности процессов переноса играет поверхность таких мембран [30]. Повысить их проницаемость по водороду можно, в частности, с помощью очистки поверхности [31].

Использование мембранного катализа позволяет проводить одновременно процессы получения водорода и его очистки [32–34], увеличить выход основного продукта за счет его вывода из сферы реакции [35–37]. Один из возможных путей повышения эффективности процессов мембранного катализа – повышение чистоты поверхности мембранной фольги.

Цель работы – оценка влияния фотонной обработки поверхности мембранной фольги на водородопроницаемость и эффективность процесса получения водорода паровой конверсией метанола в реакторе на мембранах из сплава PdCu.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение мембран и катализаторов. Образцы тонкой фольги для изготовления мембран получали в процессе многостадийной прокатки слитка состава Pd–52 ат. % Cu. Для гомогенизации твердого раствора слиток отжигали в течение 5 ч в вакууме 6×10^{-3} Па при температуре 1000°C. Первичную деформацию слитка проводили без нагревания на двухвалковом прокатном стане с обжатием 18–20% за проход. При достижении суммарной степени обжатия 70–80% заготовку отжигали при 950°C в течение 3 ч. Последующую прокатку полосы от толщины 2 мм до 100 мкм проводили в несколько стадий на четырехвалковом стане при комнатной температуре. При достижении суммарной степени обжатия 50–55% полосу отжигали при 900–950°C в течение 90–105 мин в зависимости от толщины заготовки. Холодную прокатку до 20 мкм проводили на двадцативалковом стане (с использованием валков диаметром 8 мм). Перед прокаткой полосу толщиной 100 мкм отжигали в вакууме при 850°C в течение 30 мин.

Полученную фольгу промывали в ультразвуковой ванне (ODA-LQ07, рабочая частота 40 Гц) с ацетоном в течение 30 мин. Для полного упорядочения структуры фольги (β-фаза) проводили цикл термообработки: нагревание до 850°C–охлаждение до комнатной температуры [38]. Для очистки поверхности мембранной фольги использовали фотонную обработку (**ФО**) в вакууме 10^{-3} Па излучением импульсных ксеноновых ламп типа ИНП 16/250 (спектр излучения 0.2–1.2 мкм) в установке УОЛП-1. ФО проводили последовательностью из 10 импульсов длительностью 1 с каждый. Восстановление упорядочения атомной структуры фольги проводили в цикле: нагревание в вакууме до 850°C–охлаждение до комнатной температуры.

Носитель состава $Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_{2-\delta}$ был приготовлен методом соосаждения с использованием оксинитрата циркония $ZrO(NO_3)_2$ (99% ALDRICH) и нитрата церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.995%) при pH 9 по методике [39]. Осадок шестикратно промывали водой, центрифугировали в течение 5 мин со скоростью 6000 об./мин и замораживали в чашках Петри при –12°C. После размораживa-

ния осадок декантировали, промывали водой и сушили при комнатной температуре в течение 2 суток. Полученные на первой стадии гидратированные оксиды циркония и церия отжигали в течение 5 ч при 600°C с целью формирования твердого раствора оксидов со структурой флюорита. Затем полученный носитель был поочередно пропитан водными растворами $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (>98%) и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (≥98.5% ALDRICH) в количествах, рассчитанных так, чтобы суммарное содержание металлов составило 20% от массы носителя, а соотношение никеля и меди в растворе составляло 1 : 4. Приготовленную суспензию диспергировали с использованием ультразвуковой ванны Soniprep в течение 10 мин и выпаривали в сушильном шкафу при 100°C. Полученные катализаторы отжигали на воздухе при 400°C 1 ч и обрабатывали потоком газовой смеси H_2 (5%)/Ar (20 см^3/мин) в течение 3 ч при 350°C для восстановления металлов.

Физико-химическое исследование мембранной фольги и катализаторов. Фазовый анализ образцов проводили на дифрактометрах Rigaku D/MAX 2200 и ARL X`TRA (излучение CuK_α). Дифрактограммы обрабатывали с помощью пакета программ Rigaku Application Data Processing. Для оценки среднего размера частиц катализатора из спектра рентгеновской дифракции использовали формулу Шеррера

$$d = \frac{k\lambda}{\left(B^2 - b^2\right)^{1/2}\cos\theta}, \qquad (3)$$

где $k = 0.9$ – коэффициент Шеррера, $\lambda = 1.5406$ Å – длина волны рентгеновского излучения, B – ширина на половине высоты дифракционного рефлекса (2θ), b – инструментальное уширение, θ – дифракционный угол.

Морфологию поверхности мембранной фольги исследовали методом атомно-силовой микроскопии (**ACM**, Solver Pro EC).

Элементный состав поверхности образцов фольги оценивали методом оже-электронной спектроскопии с использованием анализатора DESA-100. Количественный анализ состава проведен по коэффициентам выхода.

Оценку эффективности ФО поверхности фольги проводили методом циклической вольт-амперометрии [40, 41] по величинам коэффициента диффузии водорода (D, см^2/с) и комплексного параметра водородопроницаемости (K_D, моль/(см^2 с$^{1/2}$)), а также по степени чувствительности к циклированию потенциала [42].

Площадь удельной поверхности катализаторов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) на газоанализаторе ASAP-2020N (Micromeritics Co).

Измерение проницаемости мембран по водороду. Диффузионная ячейка мембранного реактора разделялась мембраной на две несообщающиеся камеры пермеата и ретентата. Для герметизации мембран в реакторе одновременно использовали два типа прокладок: из меди и углеродного материала Графлекс, что позволяло избежать повреждения поверхности мембраны и приваривания прокладок к фольге. Активная площадь мембраны составила 1.1 см^2. Мембранный реактор нагревали в температурном интервале от 190 до 400°C, постоянство температуры при этом контролировали регулятором температуры OVEN TRM 201 (термопара хромель–копель).

В зону ретентата подавали водород особой чистоты со скоростью 20 см^3/мин, а в зону пермеата – аргон со скоростью 20 см^3/мин. Часть водорода диффундировала через мембрану в зону пермеата в поток газа-носителя. Концентрацию водорода в камерах ретентата и пермеата определяли на хроматографе Chrom-4 с детектором по теплопроводности, вводя газовую смесь краномдозатором в хроматографическую колонку (фаза CaA Zeosorb, газ-носитель Ar). Хроматограммы обрабатывали с помощью программы Ecochrom.

Коэффициент проницаемости рассчитывали по формуле

$$J = (Q\delta)\Big/(S(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}))\Big[(\text{см}^3\ \text{см})\Big/(\text{см}^2\ \text{с}\ \text{атм}^{1/2})\Big],$$

где Q – поток водорода, прошедшего через мембрану, см^3/с; δ – толщина мембраны, см; p_1 – давление в камере ретентата, атм; p_2 – давление в камере пермеата, атм; S – площадь мембраны, см^2.

Проведение каталитических испытаний. Для экспериментов по паровому риформингу метанола образец катализатора массой 0.3 г, смешанного с гранулированным кварцем (фракция 1–3 мм), помещали в зону ретентата мембранного реактора. Жидкую смесь метанола с водой (мольное соотношение 1 : 1) со скоростью 1 см^3/ч сначала подавали в испаритель жидкостным инфузионным насосом 1235N (фирма Atom Medical Corporation, Япония). Из испарителя пары спирта и воды в потоке аргона со скоростью 20 см^3/мин поступали в реактор на катализатор. Процесс проводили в интервале температур 250–350°C.

Жидкие продукты реакции конденсировали на выходе из реактора в стеклянном приемнике, охлаждаемом до 0°C. Газовый поток направляли на хроматографический анализ. Анализ оксидов углерода проводили на колонке с активированным углем СКТ хроматографа ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, а водорода – на колонке с цеолитом CaA-Цеосорб хроматографа Chrom-4 с детектором по теплопроводности. Расчет хроматограмм осуществляли с помощью программы Ecochrom. Выход продуктов реакции

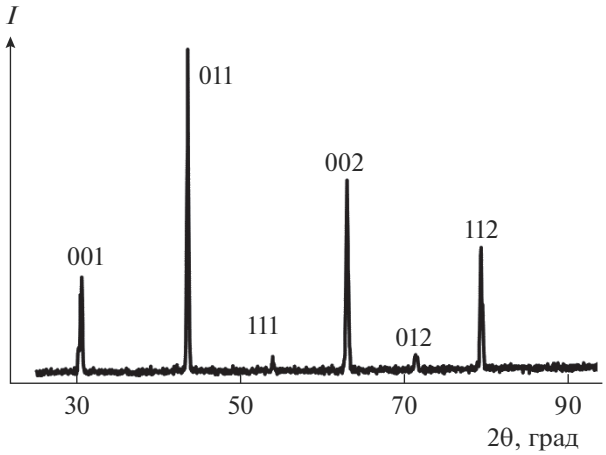


Рис. 1. Дифрактограмма мембранной фольги.

рассчитывали, как количество соответствующего продукта реакции (моль/ч), полученного с 1 г металлов катализатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация образцов мембранной фольги и катализаторов. Дифрактограмма на рис. 1 характеризует структуру фольги после проведения одного цикла нагревание в вакууме до 850°С–охлаждение. Из нее следует, что восстанавливается β-фаза со средним размером области когерентного рассеяния не менее 1 мкм.

Морфологию поверхности фольги до ФО характеризует АСМ-изображение на рис. 2а. Шероховатость находится в пределах 30 нм, средняя высота рельефа на разных участках поверхности – 150–200 нм, максимальная высота – около 300 нм. Рельеф поверхности отражает следы деформации, а также наличие других артефактов процесса прокатки и последующей термообработки.

На рис. 2б приведены АСМ-сканы поверхности фольги после ФО. Шероховатость находится в пределах 40 нм, средняя высота рельефа на разных участках поверхности – 120–150 нм, максимальная высота – около 250 нм. Из сравнения

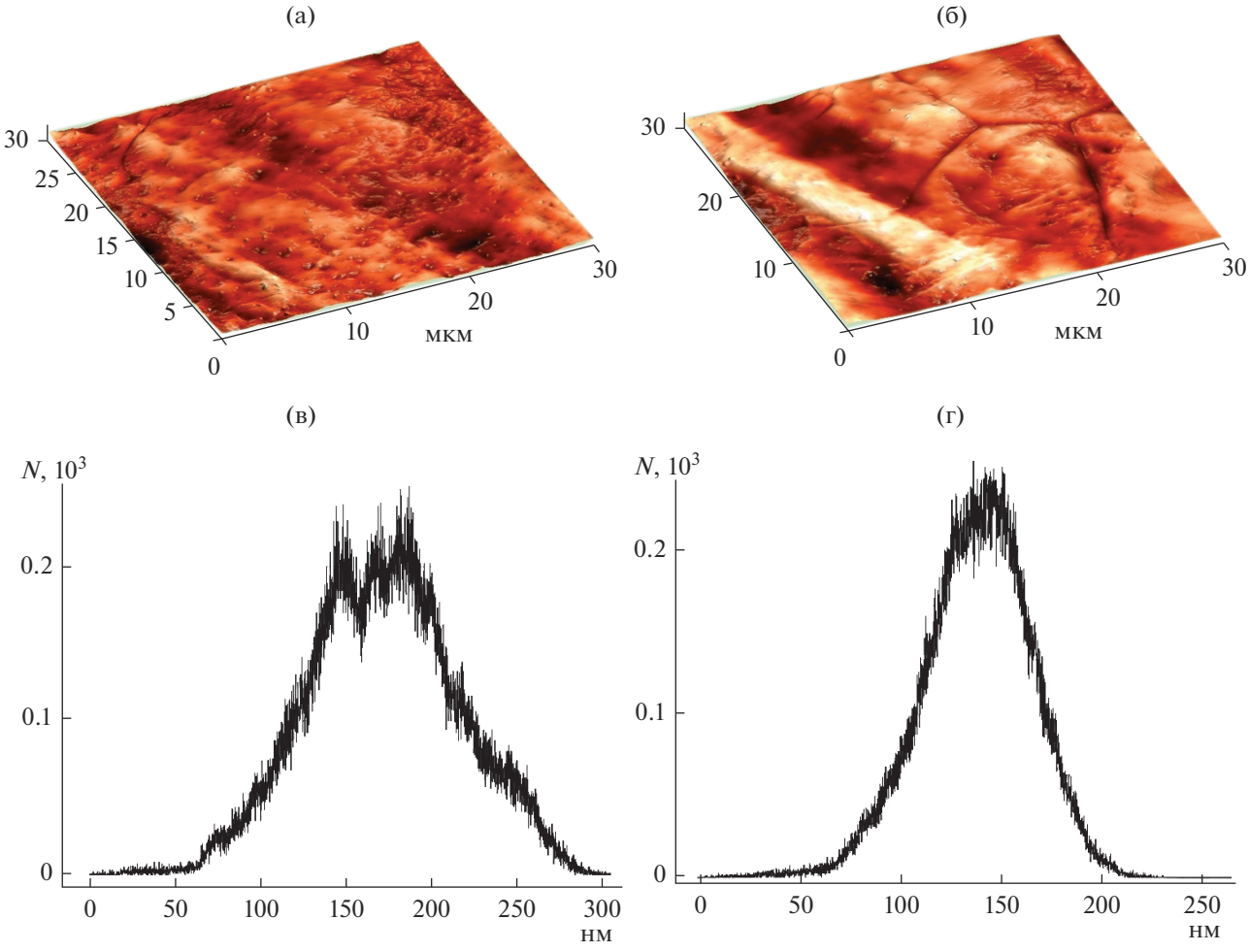


Рис. 2. АСМ-изображения (а, б) и распределения высот рельефа поверхности (в, г) образца до (а, в) и после ФО (б, г).

рис. 2а и 2б можно сделать вывод, что ФО приводит к сужению распределения высот рельефа. Это свидетельствует об удалении части артефактов процесса прокатки с поверхности фольги.

На оже-электронном спектре поверхности исходной фольги (рис. 3а) регистрируются переходы: *LMM* (152 эВ), соответствующий сере, *KVV* (271 и 276 эВ) – углероду, *MNN* (330 эВ) – палладию, *KLL* (380 эВ) – азоту, *KVV* (510 эВ) – кислороду. Расщепление линии углерода со смещением на 4 эВ от стандартного положения (272 эВ (*KLL*)) обусловлено тем, что углерод может находиться в форме нанокристаллического графита. Переходы, соответствующие атомам меди, не выявлены. Рассчитанный элементный состав приведен в табл. 1.

Оже-электронный спектр поверхности фольги после ФО (рис. 3б) содержит переходы: *MNN* (330, 279, 243 эВ), соответствующий палладию, *LMM* (920 эВ) – меди, *KLL* (272 эВ) – углероду и *KLL* (504 эВ) – кислороду, что свидетельствует о практически полном удалении с поверхности артефактов проката.

Из данных вольтамперометрии (рис. 4а) следует, что поверхность исходной Pd–Cu-фольги не чувствительна к циклированию потенциала, о чем свидетельствует отсутствие локального максимума в области потенциала 0.3–0.5 В, характеризующего процесс ионизации атомарного водорода. Большая часть центров адсорбции водорода блокирована продуктами сорбции, что проявляется небольшим перегибом на анодной ветви кривой в области потенциала 0.8–1.2 В [41]. Рассчитанный на основании этих данных коэффициент диффузии водорода имеет величину $\approx 3.5 \times \times 10^{-9}$ см^2/с, а параметр водородопроницаемости – 2×10^{-9} моль/(см^2 с$^{1/2}$).

ФО приводит к ионизации водорода в первом циклировании при потенциале 0.6 В. При переходе от 1-го к 4-му циклу максимум тока увеличивается и смещается в область меньшего потенциала. Коэффициент диффузии увеличивается до $D - 4.8 \times 10^{-9}$ см^2/с, а коэффициент водородопроницаемости увеличивается в 2 раза, достигая $4.1 \times \times 10^{-9}$ моль/(см^2 с$^{1/2}$), в результате разблокирования центров сорбции водорода на поверхности фольги.

На рис. 5 приведена дифрактограмма полученного катализатора $Ni_{0.2}Cu_{0.8}/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_{2-\delta}$. Линии сплава CuNi на рентгенограмме узкие, и размер области когерентного рассеяния для них составляет более 50 нм. При этом максимумы рефлексов сплава CuNi располагаются между позициями, характерными для индивидуальных образцов меди и никеля с кубической структурой. Рассчитанное значение параметра кубической элементарной ячейки для него составляет 3.6162 ± ± 0.0007 Å. Линии смешанного оксида оказываются существенно более широкими, что соответствует размеру области когерентного рассеяния 5.9 ± 0.08 нм. В то же время средний размер частиц образца, оцененный по значению удельной площади поверхности (43 ± 2 м^2/г), составляет 140 нм. Поскольку в образцах катализатора доминирует оксид, характеризующийся гораздо меньшим размером частиц, они, по-видимому, образуют агломераты.

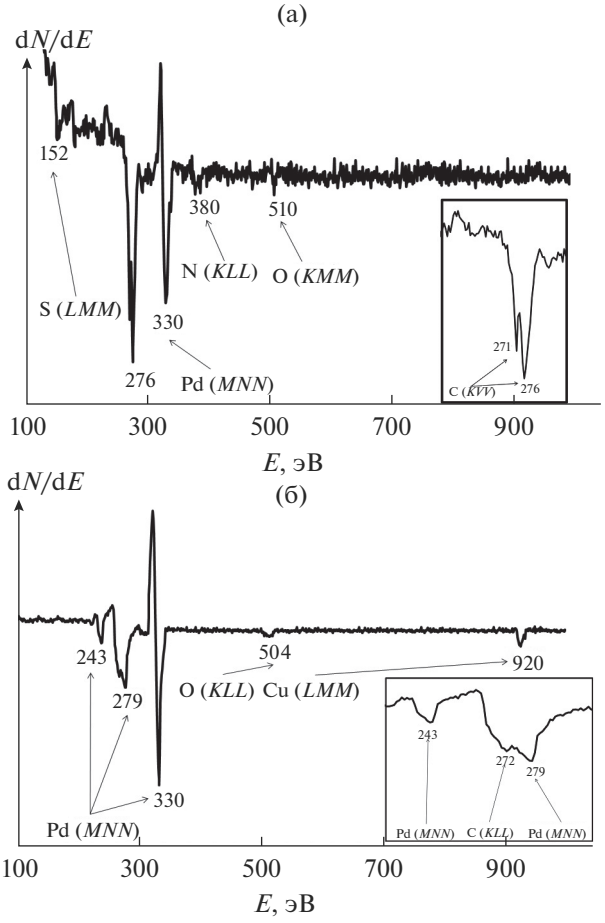


Рис. 3. Оже-электронные спектры поверхности фольги до (а) и после ФО (б).

Проницаемость мембран по водороду. Необходимыми стадиями для прохождения водорода через мембрану являются: адсорбция его молекул на поверхности, диссоциация (часто эти стадии объединяют под названием диссоциативная адсорбция), проникновение в объем (растворение),

Таблица 1. Элементный состав (ат. %) поверхности фольги до и после ФО

Компонент	Pd	Cu	C	O	N	S
До ФО	40	0	34	5	4	17
После ФО	42	47	7	4	–	–

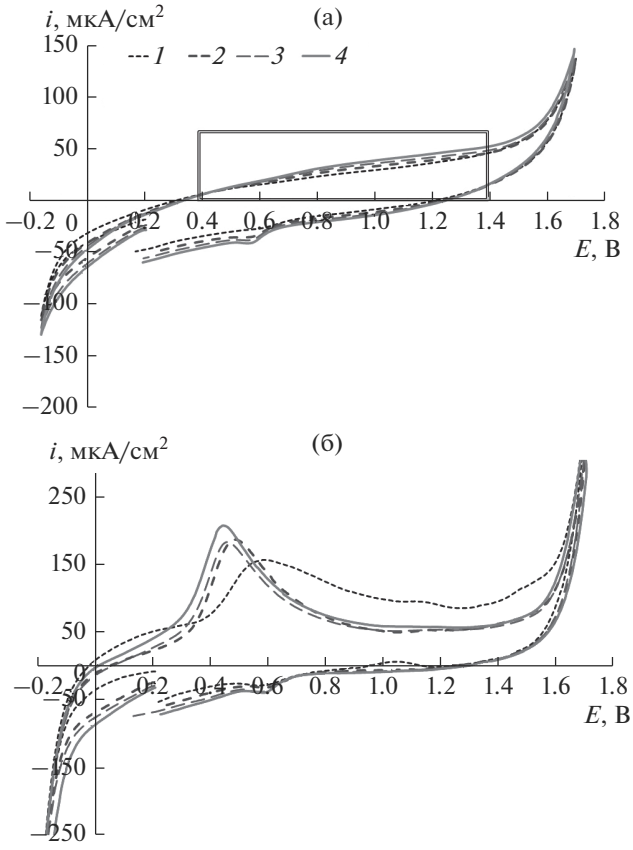


Рис. 4. Вольтамперограммы фольги до (а) и после ФО (б); *1–4* – последовательность циклов.

диффузия и выход с поверхности. Если растворимость и диффузия полностью определяются природой сплава, из которого состоит мембрана, то первая и последняя стадии определяются состоянием поверхности. При прокатке на поверхности мембраны накапливаются продукты сорбции углерода. Кроме того, на ее поверхности происходит сорбция газов из окружающей среды. Значительная часть поверхности при этом исключается из процесса переноса. Поэтому можно ожидать, что ее очистка может привести к повышению проницаемости, аналогичному нанесению на мембрану поверхностных структур из палладия, существенно повышающих площадь поверхности, что описано, например, в работе [30].

Температурные зависимости проницаемости по водороду мембраны из сплава PdCu толщиной 20 мкм до и после двусторонней ФО показывают, что такая обработка позволяет существенно увеличить проницаемость мембраны по водороду при температурах до 320°C (рис. 6). Выше 350°C ее значения совпадали с таковыми для необработанной мембраны. Причем эффект повышения проницаемости тем больше, чем ниже температура проведения эксперимента. Отметим, что авто-

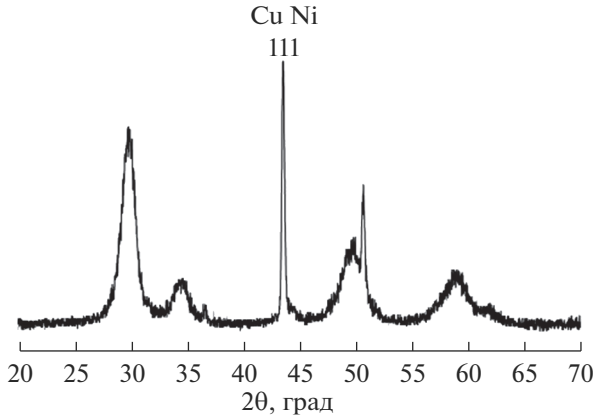


Рис. 5. Дифрактограмма катализатора состава $Ni_{0.2}Cu_{0.8}/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_{2-\delta}$.

рам [30] за счет электрохимического нанесения на поверхность столбиков палладия с сечением в виде “звездочек” также удалось повысить проницаемость мембран только при низких температурах. Очевидно, именно в этой области проницаемость мембран контролируется в первую очередь сорбционными процессами, тогда как при высоких температурах процесс лимитируется диффузией водорода в объеме образца.

Паровая конверсия метанола. Использование в катализе мембран с обработанной поверхностью должно повысить эффективность процессов, протекающих при сравнительно невысоких температурах. Именно поэтому был выбран процесс парового риформинга метанола (**ПРМ**). Основными продуктами ПРМ на катализаторе $Ni_{0.2}Cu_{0.8}/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_{2-\delta}$ являлись водород и диоксид углерода, образующиеся по реакции (2).

С ростом температуры выход водорода возрастает, достигая значений, соответствующих полному превращению метанола. В то же время повышение температуры способствует и более активному

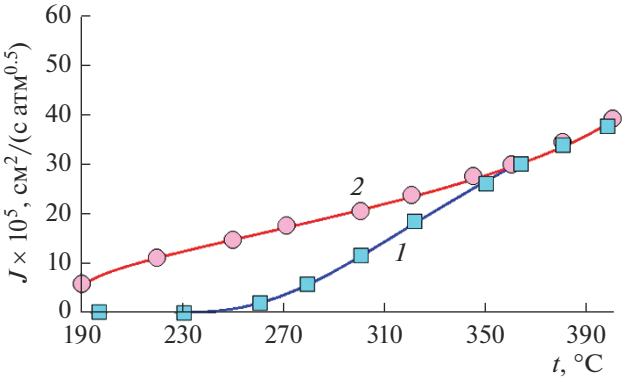


Рис. 6. Водородопроницаемость фольги толщиной 20 мкм: до (*1*) после ФО (*2*).

протеканию побочного процесса с образованием монооксида углерода (4), что приводит к понижению селективности ПРМ по водороду выше 350°C. Кроме того, примеси CO негативно влияют на эффективность процесса переноса водорода:

$$CH_3OH \rightarrow 2H_2 + CO,$$
$$\Delta H_{298\ K} = +92.0\ кДж/моль. \quad (4)$$

Проведены кинетические исследования активности катализатора $Ni_{0.2}Cu_{0.8}/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_{2-\delta}$ в процессе ПРМ в традиционном проточном реакторе с варьированием времени контакта. Выход водорода уменьшается с увеличением времени контакта (величины обратной скорости подачи метанола). Конверсия метанола, напротив, возрастала с ростом как времени контакта, так и температуры. Экспериментальные результаты удовлетворительно описываются формальным кинетическим уравнением первого порядка. По зависимости логарифма констант скорости ПРМ от обратной температуры была рассчитана кажущаяся энергия активации изучаемого процесса (64 ± 7 кДж/моль). Такие величины энергии активации типичны для процессов ПРМ, протекающих в кинетической области.

Использование реактора с очищенной мембраной из сплава PdCu позволяет заметно повысить выход водорода по сравнению с традиционным проточным реактором при использовании катализатора $Ni_{0.2}Cu_{0.8}/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_{2-\delta}$ (рис. 7). Причиной этого является смещение термодинамического равновесия за счет вывода из зоны реакции водорода, являющегося одним из основных продуктов реакции.

Следует заметить, что сам сплав PdCu имеет близкую природу и строение со сплавом NiCu, используемым в качестве катализатора, и также может ускорять процесс ПРМ. Для того чтобы определить возможный вклад собственной каталитической активности мембраны, процесс был проведен в том же реакторе без катализатора. При этом суммарный выход водорода в отсутствие катализатора оказался пренебрежимо малым и достигал значения 0.0038 моль H_2 на моль спирта при температуре 400°C, в то время как при проведении процесса ПРМ в мембранном реакторе в присутствии катализатора выход водорода повышался почти на порядок.

Это связано с меньшей поверхностью мембраны по сравнению с NiCu-катализатором (1.9×10^{-3} и 43 $м^2/г$ соответственно). Однако значимую роль играет и то, что используемый катализатор является композиционным и его активность во многом определяется сопряжением реакций, протекающих на поверхности металла и оксида. В связи с этим активность катализатора определяется сорбцией молекул воды и метанола на границах раздела катализатора и носителя [43]. Малая протяженность этих границ в силу наличия лишь точечных контактов обуславливает низкий вклад мембраны в каталитическую реакцию.

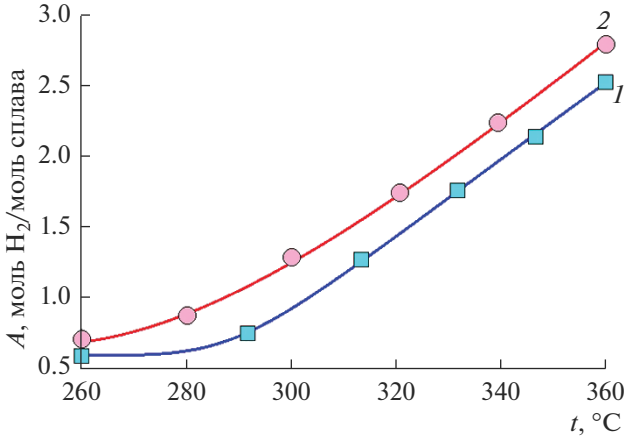


Рис. 7. Температурные зависимости выхода водорода в традиционном реакторе (*1*) и суммарного выхода водорода при проведении процесса ПРМ в мембранном реакторе с катализатором $Ni_{0.2}Cu_{0.8}/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_{2-\delta}$ (*2*).

В наиболее явном виде эффект ФО поверхности мембраны проявляется при рассмотрении выхода высокочистого водорода, не содержащего примесей, в зоне пермеата при проведении процесса ПРМ в мембранном реакторе из сплава PdCu в присутствии катализатора $Ni_{0.2}Cu_{0.8}/Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_{2-\delta}$. В реакторе, содержащем мембрану с очищенной поверхностью, во всем диапазоне температур он оказался существенно выше, чем в реакторе с неочищенной мембраной (рис. 8). При этом если при 360°C выход высокочистого водорода повышался всего на 15%, то при 260°C выигрыш за счет ФО мембраны оказался пятнадцатикратным. Причиной этого является значительное различие величин проницаемости мембран по водороду при низких температурах и постепенное их сближение при высоких.

Стоит отметить, что с возрастанием скорости потока аргона, отводящего диффундирующий через мембрану водород, от 20 до 70 $см^3/мин$ происходит увеличение степени выведения чистого водорода и производительности по чистому водороду, которое оказывается более заметным при температурах до 350°C. При дальнейшем нагревании этот показатель понижается вследствие образования монооксида углерода, снижающего проницаемость мембраны. В силу того же фактора после проведения продолжительных каталитических экспериментов (10–15 ч) при температурах до 400°C проницаемость мембран по водороду может снижаться в 3–4 раза. В то же время после регенерации мембраны смесью водорода (5 об. %) с аргоном при 350°C в течение 2 ч водородопроницаемость возвращается к исходным значениям.

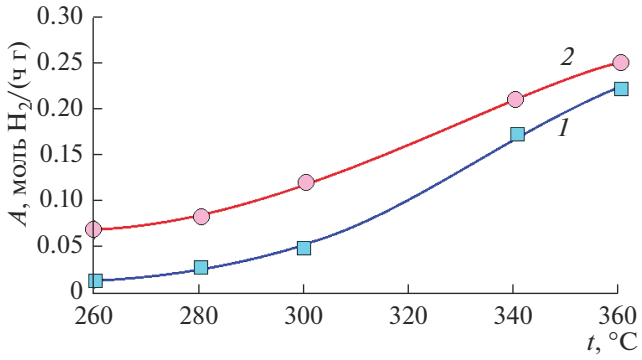


Рис. 8. Температурные зависимости выхода водорода в зоне пермеата при проведении процесса ПРМ: на исходной мембране (*1*) и после ФО ее поверхности (*2*).

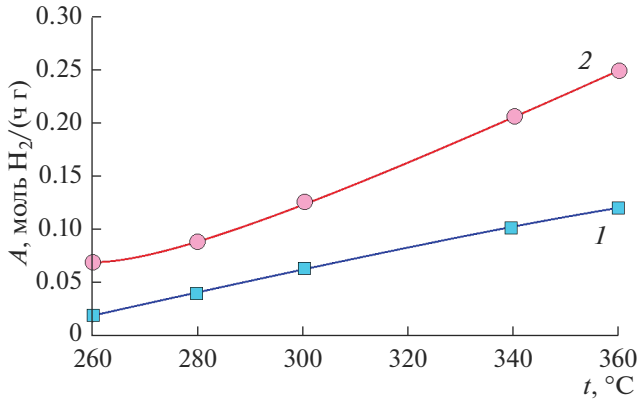


Рис. 9. Температурные зависимости выхода водорода в зоне пермеата при проведении процесса ПРМ на мембране из сплава Pd–In(6%)–Ru(0.5%) толщиной 30 мкм (*1*), очищенной ФО мембране из сплава PdCu (*2*).

На основании изучения влияния температуры на водородопроницаемость был проведен расчет кажущейся энергии активации переноса водорода через мембрану. Полученные значения для мембран в процессе ПРМ оказались на 66% больше величины, полученной перед использованием мембраны в каталитическом реакторе (25 кДж/моль в процессе ПРМ и 15 кДж/моль перед катализом). Это также подтверждает наличие конкурентной адсорбции водорода и других продуктов реакции парового риформинга метанола (наиболее вероятно, CO) на входной поверхности мембраны, а также ее отравление образующимся монооксидом углерода.

Разумеется, процесс переноса водорода во многом зависит и от материала, из которого изготовлена мембрана. Поэтому представляло интерес сопоставить работу в процессе конверсии спиртов сплава PdCu с одним из лучших материалов для очистки водорода состава Pd–In(6%)–Ru(0.5%). Выход водорода в процессе парового риформинга в реакторе с данной мембраной оказался всего на 12% ниже, чем на PdCu с очищенной поверхностью. Однако выход чистого водорода в зоне пермеата практически во всем интервале температур оказался вдвое меньше (рис. 9). Таким образом, мембрана из сплава PdCu с поверхностью, очищенной ФО, показала существенно лучшие характеристики в процессе парового риформинга как с аналогичной мембраной с поверхностью, очищенной лишь промывкой спиртом, так и с мембраной из сплава Pd–In(6%)–Ru(0.5%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные наглядно демонстрируют значимость очистки поверхности фольги из сплава PdCu с помощью ФО для процессов выделения высокочистого водорода. Максимальные преимущества полученных мембран достигаются при фильтрации водорода при сравнительно низких температурах. Эффективность процесса парового риформинга метанола можно существенно повысить посредством ФО поверхности мембраны излучением мощных импульсных ксеноновых ламп.

Предварительная очистка мембран позволяет не только существенно повысить проницаемость водорода при температурах до 320°C, но и добиться повышения выхода высокочистого водорода при осуществлении парового риформинга метанола в мембранном реакторе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00232), а синтез и исследование катализатора – в рамках государственного задания Минобрнауки России в ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Widén J., Carpman N., Castellucci V., Lingfors D., Olauson J., Remouit F., Bergkvist M., Grabbe M., Waters R.* Variability Assessment and Forecasting of Renewables: A Review for Solar, Wind, Wave and Tidal Resources // Renewable Sustainable Energy Rev. 2015. V. 44. P. 356–375. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.019
2. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V.* Membrane Materials for Energy Production and Storage // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1147–1157. https://doi.org/10.1515/pac-2019-1208
3. *Kaur M., Pal K.* Review on Hydrogen Storage Materials and Methods from an Electrochemical Viewpoint // J. Energy Storage. 2019. V. 23. P. 234–249. https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.020
4. *Tsodikov M.V., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Vasil'kov A.Y.* The Role of Nanosized Nikel Particles in Microwave-Assisted Dry Reforming of Lignin // Chem. Eng. J. 2017.

V. 309. P. 628–637.
https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.031

5. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Yaroslavtsev A.B.* Catalysts for the Steam Reforming and Electrochemical Oxidation of Methanol // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 13. P. 1315–1329.
https://doi.org/10.1134/S0020168518130034
6. World Energy Outlook. 2019. Paris: Int. Energy Agency, 2019. 860 p.
7. *Tsodikov M.V., Kurdymov S.S., Konstantinov G.I., Murzin V.Y., Bukhtenko O.V., Maksimov Y.V.* Core-Shell Bifunctionalcatalyst for Stream Methane Reforming Resistant to H_2S: Sctivity and Structure Evolution // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 2963–2970.
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.016
8. *Sánchez-Bastardo N., Schlögl R., Ruland H.* Methane Pyrolysis for CO_2-Free H_2 Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness // Chem. Ing. Tech. 2020. V. 92. P. 1596–1609.
https://doi.org/10.1002/cite.202000029
9. *Torres D., Pinilla J.L., Suelves I.* Screening of Ni–Cu Bimetallic Catalysts for Hydrogen and Carbon Nanofilaments Production via Catalytic Decomposition of Methane Appl. Catal., A. 2018. V. 559. P. 10–19.
https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.011
10. *Ouyang M.Z., Boldrin P., Maher R.C., Chen X.L., Liu X.H., Cohen L.F., Brandon N.P.* A Mechanistic Study of the Interactions between Methane and Nickel Supported on Doped Ceria // Appl. Catal., B. 2019. V. 248. P. 332–340.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.038
11. *Pudukudy M., Yaakob Z., M. Jia Q., Takriff M.S.* Catalytic Decomposition of Methane over Rare Earth Metal (Ce and La) Oxides Supported Iron Catalysts // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 467–468. P. 236–248.
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.122
12. *Nishii H., Miyamoto D., Umeda Y., Hamaguchi H., Suzuki M., Tanimoto T., Harigai T., Takikawa H., Suda Y.* Catalytic Activity of Several Carbons with Different Structures for Methane Decomposition and by-Produced Carbons // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 473. P. 291–297.
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.073
13. *Pinaeva L.G., Noskov A.S., Parmon V.N.* Prospects for the Direct Catalytic Conversion of Methane into Useful Chemical Products // Catal. Ind. 2017. V. 9. P. 283–298.
https://doi.org/10.1134/S2070050417040067
14. *He J., Yang Z., Zhang L., Li Y., Pan L.* Cu Supported on ZnAl-LDHs Precursor Prepared by in-situ Synthesis Method on g-Al_2O_3 as Catalytic Material with High Catalytic Activity for Methanol Steam Reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 9930–9937.
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.229
15. *Águila G., Jiménez J., Guerrero S., Gracia F., Chornik B., Quinteros S., Araya P.* A Novel Method for Preparing High Surface Area Copper Zirconia Catalysts. Influence of the Preparation Variables // Appl. Catal., A. 2009. V. 360. P. 98–105.
16. *Sá S., Hugo S., Brandão L., José M.S., Adélio M.* Catalysts for Methanol Steam Reforming–A Review // Appl. Catal., B. 2010. V. 99. P. 43–57.
17. *Jones S.D., Neal L.M., Hagelin-Weaver H.E.* Steam Reforming of Methanol Using Cu–ZnO Catalysts Supported on Nanoparticle Alumina // Appl. Catal., B. 2008. V. 84. P. 631–642.
18. *Conant T., Karim A.M., Lebarbier V., Wang Y., Girgsdies F., Schlögl R., Datye A.* Stability of Bimetallic Pd–Zn Catalysts for the Steam Reforming of Methanol // J. Catal. 2008. V. 257. P. 64–70.
19. *Amjad U., Vita A., Galletti C., Pino L., Specchia S.* Comparative Study on Steam and Oxidative Steam Reforming of Methane with Noble Metal Catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 15428–15436.
https://doi.org/10.1021/ie400679h
20. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., Belenov S.V., Guterman V.E., Efimov M.N., Yaroslavtsev A.B.* Bimetallic Carbon Nanocatalysts for Methanol Steam Reforming in Conventional and Membrane Reactors // Catal. Today. 2016. V. 268. P. 60–67.
https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.003
21. *Wang L.-C., Liu Q., Chen M., Liu Y.-M., Cao Y., He H.-Y., Fan K.-N.* Structural Evolution and Catalytic Properties of Nanostructured Cu/ZrO_2 Catalysts Prepared by Oxalate Gel-Coprecipitation Technique // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 16549–16557.
https://doi.org/10.1021/jp075930k
22. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., Yaroslavtsev A.B.* The Influence of the Support Composition and Structure ($MxZr_{1-x}O_{2-d}$) of Bimetallic Catalysts on the Activity in Methanol Steam Reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 198–207.
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.182
23. *Ockwig N.W., Nenoff T.M.* Membranes for Hydrogen Separation// Chem. Rev. 2007. V. 107. № 10. P. 4078–4110.
24. *Briceño K., Montanè D., Garcia-Valls R., Iulianelli A., Basile A.* Fabrication Variables Affecting the Structure and Properties of Supported Carbon Molecular Sieve Membranes for Hydrogen Separation // J. Membr. Sci. 2012. V. 415. P. 288–297.
https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.015
25. *Sazali N., Mohamed M.A., Salleh W.N.W.* Membranes for hydrogen separation: a significant review // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2020. V. 107. P. 1859–1881.
https://doi.org/10.1007/s00170-020-05141-z
26. *Fernandez E., Medrano J.A., Melendez J., ParcoM., Viviente J.L., Van Sint Annaland M., Gallucci F., Pacheco Tanaka D.A.* Preparation and Characterization of Metallic Supported Thin Pd–Ag Membranes for Hydrogen Separation // Chem. Eng. J. 2016. V. 305. P. 182–190.
https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.119
27. *Zhao C., Sun B., Jiang J., Xu W.* H2 Purification Process with Double Layer bcc-PdCu Alloy Membrane at Ambient Temperature // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 17540–17547.
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.250
28. *Иевлев В.М., Прижимов А.С., Донцов А.И.* Структура межфазной границы alfa-betta в твердом растворе PdCu// Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 1. С. 53–58.
https://doi.org/10.21883/FTT.2020.01.48733.521

29. *Lee S.M., Xu N., Kim S.S., Li A., Grace J. R., Lim J.C., Boyd T., Ryi S.K., Susdorf A., Schaadt A.* Palladium/Ruthenium Composite Membrane for Hydrogen Separation from the Off-Gas of Solar Cell Production via Chemical Vapor Deposition // J. Membr. Sci. 2017. V. 541. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.093
30. *Petriev I.S., Lutsenko I.S., Voronin K.A., Pushankina P.D., Baryshev M.G.* Hydrogen Permeability of Surface-Modified Pd-Ag Membranes at Low Temperatures. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. 791 012058.
31. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Морозова Н.Б., Рошан Н.Р., Сербин О.В., Прижимов А.С., Солнцев К.А.* Способы очистки поверхности мембранной фольги твердых растворов на основе палладия // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1117–1122. https://doi.org/10.31857/S0002337X2010005X
32. *Басов Н.Л., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Ярославцев А.Б.* Мембранный катализ в процессах дегидрирования и производства водорода // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 352–368.
33. *Helmi A., Fernandez E., Melendez J., Tanaka D.A.P., Gallucci F., van Sint Annaland M.* Fluidized Bed Membrane Reactors for Ultra Pure H2 Production–A Step forward towards Commercialization // Molecules. 2016. V. 21. № 376. https://doi.org/10.3390/molecules21030376
34. *Franchi G., Capocelli M., De Falco M., Piemonte V., Barba D.* Hydrogen Production via Steam Reforming: A Critical Analysis of MR and RMM // Membranes. 2020. V. 10. № 10. https://doi.org/10.3390/membranes10010010
35. *Liguori S., Iulianelli A., Dalena F., Piemonte V., Huang Y., Basile A.* Methanol steam reforming in an Al_2O_3 Supported thin Pd-Layer Membrane Reactor over $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Catalyst // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 18702–18710. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.113
36. *Mironova E.Yu., Lytkina A.A., Ermilova M.M., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Orekhova N.V., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N., Yaroslavtsev A.B., Muraviev D.N.* Ethanol and Methanol Steam Reforming on Transition Metal Catalysts Supported on Detonation Synthesis Nanodiamonds for Hydrogen Production // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. Т. 40. № 8. С. 3557–3565. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.082
37. *Piskin F., Öztürk T.* Combinatorial Screening of Pd–Ag–Ni Membranes for Hydrogen Separation // J. Membr. Sci. 2017. V. 524. P. 631–636. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.066
38. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Белоногов Е.К., Канныкин С.В., Солнцев К.А.* Превращения $\alpha \leftrightarrows \beta$ в фольге твердого раствора Pd–57Cu (ат. %), полученной способом прокатки// Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 11. С. 1181–1188. https://doi.org/10.7868/S0002337X17110082
39. *Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Вересов А.Г., Капустин Г.И., Ярославцев А.Б.* Влияние величины pH осаждения и термообработки на свойства гидратированного оксида циркония // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 3. С. 397–403.
40. *Uluc A.V., Moa J.M.C., Terryn H., Böttger A.J.* Hydrogen Sorption and Desorption Related Properties of Pd-Alloys Determined by Cyclic Voltammetry // J. Electroanal. Chem. 2014. V. 734. P. 53–60. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.09.021
41. *Wvarezza R.C., Montemayor M.C., Fatas E.* Electrochemical Study of Hydrogen Absorption in Polycrystalline Palladium // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 313. P. 291–301.
42. *Морозова Н.Б., Введенский А.В., Максименко А.А., Донцов А.И.* Токнослойная многоцикловая катодно-анодная хроноамперометрия процессов инжекции/экстракции атомарного водорода в металл с учетом стадии фазограничного обмена // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 4. С. 395–407. https://doi.org/10.7868/S0424857018040023
43. *Стенина И.А., Ярославцев А.Б.* Границы раздела в материалах для водородной энергетики // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 3. С. 165–173. https://doi.org/10.1134/S2218117219030064

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 829–837

УДК 546.831.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ U–Zr–N

© 2021 г. А. И. Огарков[1, *], А. Л. Восков[2], И. А. Ковалев[1], А. В. Шокодько[1], С. С. Стрельникова[1], А. С. Чернявский[1], К. А. Солнцев[1]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия*

[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия*

*****e-mail: aogarkov@imet.ac.ru*

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.
После доработки 29.01.2021 г.
Принята к публикации 02.02.2021 г.

Предложена термодинамическая модель конденсированных фаз в тройной системе U–Zr–N при 298–2800 K. Рассматриваемая модель основана на существующих моделях бинарных подсистем U–Zr, U–N и Zr–N и имеющихся в литературе данных по свойствам квазибинарной системы UN–ZrN. Полученная модель позволяет рассчитывать фазовые равновесия с участием жидкой фазы. С помощью модели был рассчитан ряд изобарно-изотермических сечений для системы U–Zr–N.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, термодинамические модели, растворы, ликвидус

DOI: 10.31857/S0002337X21080236

ВВЕДЕНИЕ

Смешанный нитрид урана и циркония является перспективным ядерным топливом [1]. Обзор имеющихся данных по тройной системе U–Zr–N был опубликован в работе [2]. Существующие термодинамические модели системы U–Zr–N применимы в узком диапазоне температур и концентраций, а именно: ограничиваются квазибинарной подсистемой UN–ZrN [3], субсолидусными температурами [4–6]. Предложенная в [7, 8] модель тройной системы U–Zr–N была использована для расчета изобарно-изотермических сечений при 1000 и 1727°C, однако кривые ликвидуса и/или солидуса внутри треугольника Гиббса–Розебома не приведены. Рассматриваемые модели, в том числе, не учитывают современные термодинамические модели бинарных подсистем U–Zr, U–N и Zr–N, основанные на подходе *Calphad* и параметрах стабильности простых веществ, обозначаемых как *SGTE Pure Element Database* (*Unary*).

В литературе описаны термодинамические модели всех двойных подсистем тройной системы U–Zr–N. Все они пригодны для расчета соответствующих фазовых диаграмм и применяются с использованием параметров стабильности простых веществ согласно *SGTE Pure Element Database* (*Unary*).

Термодинамическая модель системы U–Zr была построена в работе [9]. Характерной особенностью фазовой диаграммы, важной и необходимой для расчета поверхностей солидуса и ликвидуса, является наличие твердого раствора (***bcc***) на основе β-Zr и γ-U. Термодинамическая модель в рамках рассматриваемой работы предсказывает область расслаивания в этом растворе с верхней критической температурой 998.2 K. Также в системе присутствует фаза δ-“UZr_2” нестехиометрического состава.

Термодинамическая модель системы U–N была построена в работе [10]. На расчетной диаграмме присутствуют полиморфные модификации урана, расплав, газовая фаза, а также нитриды урана: UN, α-U_2N_3 и β-U_2N_3. Для UN и α-U_2N_3 наблюдаются области нестехиометрии, которые описываются моделью подрешеток как $U_1(N,V)_1$ и $(N)_3(U,V)_2$ соответственно, где V – вакансии. Растворимость азота в полиморфных модификациях урана считалась пренебрежимо малой. Вид диаграммы определяется тугоплавким UN ($T_{разл}$ > 3000 K). Жидкость описывалась моделью идеального раствора с ассоциатом UN.

Термодинамическая модель системы Zr–N была построена в [11] и применена для построения модели системы Ti–Zr–N. Она является уточнением термодинамической модели системы Zr–N согласно [12].

В случае системы U–Zr–N экспериментальные данные по ликвидусу и солидусу крайне скудны. Так, в работе [13] изучали плавление образца состава $U_{0.2}Zr_{0.8}N$ и получили температуры солидуса и ликвидуса 2612°C и 2765°C соответственно (согласно [3]). В работе [3] также приводятся кривые ликвидуса и солидуса, полученные в [13] на основе экспериментальных данных путем термодинамических расчетов, однако не уточняется, каких именно. Впоследствии рассматриваемая диаграмма была исправлена в работе [2], так как в оригинальной версии вместо температуры конгруэнтного плавления ZrN использовалась температура его разложения на расплав и азот при атмосферном давлении.

Целью настоящей работы является построение термодинамической модели тройной системы U–Zr–N, согласованной с имеющимися термодинамическими моделями ее бинарных подсистем, а также пригодной для расчета ликвидуса и солидуса.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для термодинамического моделирования жидкости в системе U–Zr–N использовалась следующая полиномиальная модель мольной энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} G_{liq}(x,T) &= x_{\mathrm{U}}\,{}^{0}G^{liq}_{\mathrm{U}} + x_{\mathrm{Zr}}\,{}^{0}G^{liq}_{\mathrm{Zr}} + x_{\mathrm{N}}\,{}^{0}G^{liq}_{\mathrm{N}} + \\ &+ RT(x_{\mathrm{U}}\ln x_{\mathrm{U}} + x_{\mathrm{Zr}}\ln x_{\mathrm{Zr}} + x_{\mathrm{N}}\ln x_{\mathrm{N}}) + \\ &+ x_{\mathrm{U}}x_{\mathrm{Zr}}({}^{0}L^{liq}_{\mathrm{U,Zr}} + {}^{1}L^{liq}_{\mathrm{U,Zr}}(x_{\mathrm{U}} - x_{\mathrm{Zr}})) + x_{\mathrm{U}}x_{\mathrm{N}}\,{}^{0}L^{liq}_{\mathrm{U,N}} + \\ &+ x_{\mathrm{Zr}}x_{\mathrm{N}}({}^{0}L^{liq}_{\mathrm{Zr,N}} + {}^{1}L^{liq}_{\mathrm{Zr,N}}(x_{\mathrm{Zr}} - x_{\mathrm{N}})) + x_{\mathrm{U}}x_{\mathrm{Zr}}x_{\mathrm{N}}^{2}\,{}^{0}L^{liq}_{\mathrm{U,Zr,N,N}}, \end{aligned}$$

где x_{U}, x_{Zr}, x_{N} – мольные доли компонентов в жидкой фазе, ${}^{0}G^{liq}_{\mathrm{U}}$, ${}^{0}G^{liq}_{\mathrm{Zr}}$ и ${}^{0}G^{liq}_{\mathrm{N}}$ – мольные энергии Гиббса жидких компонентов, ${}^{i}L^{liq}$ – параметры термодинамической модели жидкости.

Для системы U–N параметры полиномиальной модели были получены на основе модели ассоциированных растворов [10] следующим образом:

1. На основе модели была рассчитана фазовая диаграмма системы U–N. Далее были рассчитаны значения избыточной энергии Гиббса жидкой фазы (L) вдоль участка ликвидуса, соответствующего равновесию UN-L.

2. Рассчитанные значения избыточной энергии Гиббса аппроксимировались моделью регулярного раствора с зависящим от температуры параметром.

Попытки напрямую сочетать модель ассоциированных растворов в системе U–N с полиномиальными моделями в системах U–Zr и Zr–N (с помощью метода Муггиани) приводили к появлению областей расслаивания в жидкой фазе.

Для двойных твердых растворов на основе α-U и β-U использовалась модель регулярных растворы с энергией Гиббса вида:

$$\begin{aligned} G^{\phi}(x,T) &= x_{\mathrm{U}}\,{}^{0}G^{\phi}_{\mathrm{U}} + x_{\mathrm{Zr}}\,{}^{0}G^{\phi}_{\mathrm{Zr}} + \\ &+ RT(x_{\mathrm{U}}\ln x_{\mathrm{U}} + x_{\mathrm{Zr}}\ln x_{\mathrm{Zr}}) + x_{\mathrm{U}}x_{\mathrm{Zr}}\,{}^{0}G^{\phi}_{\mathrm{U,Zr}}, \end{aligned}$$

где ϕ – ortho- или tetr-сингония для α-U и β-U соответственно. Для α-U_2N_3 и δ-“UZr_2” использовались модели подрешеток $N_3(U,V)_2$ и $Zr_{1/3}(U,Zr)_{2/3}$ соответственно со следующими выражениями для энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} G^{\alpha-\mathrm{U_2N_3}}(y,T) &= y_{\mathrm{U}}\,{}^{0}G^{\alpha-\mathrm{U_2N_3}}_{\mathrm{N:U}} + y_{V}\,{}^{0}G^{\alpha-\mathrm{U_2N_3}}_{\mathrm{N:}V} + \\ &+ 2RT(y_{\mathrm{U}}\ln y_{\mathrm{U}} + y_{V}\ln y_{V}) + \\ &+ y_{\mathrm{U}}y_{V}({}^{0}L^{\alpha-\mathrm{U_2N_3}}_{\mathrm{N:U,}V} + {}^{1}L^{\alpha-\mathrm{U_2N_3}}_{\mathrm{N:U,}V}(y_{\mathrm{U}} - y_{V})), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G^{\delta-\mathrm{U_{0.333}Zr_{0.667}}}(y,T) &= y_{\mathrm{Zr}}G^{\delta}_{\mathrm{Zr}} + y_{\mathrm{U}}G^{\delta}_{\mathrm{Zr_{0.333}U_{0.667}}} + \\ &+ \frac{2}{3}RT(y_{\mathrm{U}}\ln y_{\mathrm{U}} + y_{\mathrm{Zr}}\ln y_{\mathrm{Zr}}) + \\ &+ y_{\mathrm{U}}y_{\mathrm{Zr}}({}^{0}L^{\delta}_{\mathrm{Zr:U,Zr}} + {}^{1}L^{\delta}_{\mathrm{Zr:U,Zr}}(y_{\mathrm{U}} - y_{\mathrm{Zr}})), \end{aligned}$$

где y_{U}, y_{Zr}, y_{N}, y_{V} – мольные доли составляющих в соответствующих подрешетках.

Для твердых тройных растворов *hcp* (на основе и α-Zr) *bcc* (на основе β-Zr и γ-U) и *fcc* (смешанный нитрид (Zr, U)N_x) использовалась модель подрешеток вида $(Zr, U)_1(N, V)_a$, где a – емкость подрешетки. Для *hcp*, *bcc* и *fcc* a = 0.5, 3 и 1 соответственно. Энергия Гиббса на 1 моль формульной единицы выглядит следующим образом:

Таблица 1. Фазы, сингонии и подрешетки в системе U–Zr–N

Фаза	Сингония	Подрешетки
liq	–	$(U, Zr, N)_1$
α-U	*ortho*	$(U, Zr)_1$
β-U	*tetr*	$(U, Zr)_1$
α-Zr	*hcp*	$(U, Zr)_1(N, V)_{0.5}$
(γ-U,β-Zr)*	*bcc*	$(U, Zr)_1(N,V)_3$
$(U,Zr)N_x$	*fcc*	$(U, Zr)_1(N,V)_1$
α-U_2N_3	*bcc*	$N_3(U,V)_2$
β-U_2N_3	*hex*	$U_{0.413}N_{0.587}$
δ-UZr_2	*hex*	$Zr_{1/3}(U,Zr)_{2/3}$

* Твердый раствор.

$$G^{\phi}(y,T,a) = y_{Zr}y_N\,{}^0G^{\phi}_{Zr:N} + y_Uy_N\,{}^0G^{\phi}_{U:N} + y_{Zr}y_V\,{}^0G^{\phi}_{Zr} + y_Uy_V\,{}^0G^{\phi}_{U} + RT[y_{Zr}\ln y_{Zr} + y_U\ln y_U + ay_N\ln y_N + ay_V\ln y_V] + y_Uy_{Zr}\left(\sum_{i=0}^{2} {}^iL^{\phi}_{U,Zr}(y_U - y_{Zr})^i\right) + y_{Zr}y_Ny_V\left(\sum_{i=0}^{1} {}^iL^{\phi}_{Zr:N,V}(y_N - y_V)^i\right) + y_Uy_Ny_V\left(\sum_{i=0}^{1} {}^iL^{\phi}_{U:N,V}(y_N - y_V)^i\right),$$

где ϕ = *hcp*, *bcc* или *fcc*, ${}^iL^{\phi}$ – параметры термодинамической модели, а ${}^0G^{\phi}_{Zr}$, ${}^0G^{\phi}_{U}$, ${}^0G^{\phi}_{Zr:N}$ и ${}^0G^{\phi}_{U:N}$ – энергии Гиббса циркония, урана, ZrN_a и UN_a полиморфной модификации ϕ соответственно.

Рассматриваемый список всех стехиометрических и нестехиометрических фаз, включенных в термодинамическую модель системы U–Zr–N в данной работе, приведен в табл. 1, в которой указаны сингонии, а также емкость и составляющие всех подрешеток в модели подрешеток.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рекомендованные параметры моделей фаз в тройной системе U–Zr–N и их источники приведены в табл. 2–5. Все параметры моделей, кроме ${}^0G^{liq}_{U,N}$ для расплава в системе U–N, ${}^iL^{hcp}_{U,N:V}$ для тройного раствора на основе α-Zr, и ${}^0G^{bcc}_{U:N}$ для тройного раствора на основе β-Zr и γ-U и ${}^0L^{fcc}_{U,Zr}$ для твердого раствора $(U, Zr)N_x$, были взяты либо из работ, посвященных термодинамическому моделированию соответствующих двойных систем [8–10], либо из *SGTE Pure Element Database* (*Unary*).

Недостающие параметры были получены следующим образом в указанной последовательности:

1. ${}^0L^{liq}_{U,N}$ получен аппроксимацией значений $G(x,T)$ [9] вдоль кривой ликвидуса.

2. ${}^iL^{hcp}_{U,N:V}$ и ${}^0L^{bcc}_{U,N:V}$ приравнены к ${}^iL^{hcp}_{Zr,N:V}$ и ${}^iL^{hcp}_{Zr,N:V}$ [10].

3. Температурные зависимости ${}^0G^{bcc}_{U:N}$ и ${}^0G^{hcp}_{U:N}$ выбраны так, чтобы добиться корректного предельного поведения соответствующих твердых растворов в двойной подсистеме U–N.

4. Значение ${}^0L^{fcc}_{U,Zr}$ было оптимизировано для обеспечения верхней критической температуры области расслаивания 1000 K в фазе $(U,Zr)N_x$. Полученное значение ${}^0L^{fcc}_{U,Zr} = 16.61\ \frac{кДж}{моль}$ близко к рекомендованному в [6, 7] (18.41 кДж/моль).

5. Значение ${}^0L_{U,Zr,N,N}$ было оптимизировано с целью достижения согласования с [3, 13], т.е. достижения эвтектики в квазибинарных системах Zr–N и U–N при 2850–2900 K.

Изобарно-изотермические сечения для T = 500, 1300, 1800, 2000, 2500 K и $p(N_2)$ = 1 бар приведены на рис. 1–5. Они рассчитаны с помощью программы TernAPI [14] с использованием метода

Таблица 2. Параметры модели подрешеток для трехкомпонентных растворов в системе U–Zr–N

Фаза	Параметры модели, Дж/моль	Источник
liq	${}^0L^{liq}_{U,Zr} = 33465.2 - 14.55$; ${}^1L^{liq}_{U,Zr} = 19809.4 - 18.07T$	[9]
	${}^0L^{liq}_{Zr,N} = -427557$; ${}^1L^{liq}_{Zr,N} = 153838$	[11]
	${}^0L^{liq}_{U,N} = -408051.4 + 5092.457T - 786.7367T\ln T + 0.6714185T^2 - 8.758360 \times 10^{-5}T^3$ ${}^0L^{liq}_{U,Zr,N,N} = -936000$	Настоящая работа
α-Zr	${}^0L^{liq}_{U,Zr} = 24184.4$	[9]
	${}^0L^{hcp}_{Zr:N,V} = -139011 + 45.439T$; ${}^1L^{hcp}_{Zr:N,V} = -41938$	[11]
	${}^iL^{hcp}_{U:N,V} = {}^iL^{hcp}_{Zr:N,V}$	Настоящая работа
(γ-U,β-Zr)*	${}^0L^{bcc}_{U,Zr} = 23296.9 - 8.97T$; ${}^1L^{bcc}_{U,Zr} = 21149.0 - 16.93T$; ${}^2L^{bcc}_{U,Zr} = 2841.6$	[9]
	${}^0L^{bcc}_{Zr,N:V} = -1508137$	[11]
	${}^0L^{bcc}_{U,N:V} = {}^0L^{bcc}_{Zr,N:V}$	Настоящая работа
$(U,Zr)N_x$	${}^0L^{fcc}_{Zr:N,V} = 19575$	[11]
	${}^0L^{fcc}_{U:N,V} = 26878.59$	[10]
	${}^0L^{fcc}_{U,Zr} = 16610$	Настоящая работа

* Твердый раствор.

Таблица 3. Параметры модели подрешеток для двухкомпонентных растворов в подсистеме U–N тройной системы U–Zr–N

Фаза	Параметры модели, Дж/моль	Источник
δ-"UZr_2"	${}^0L^{\delta}_{Zr:N,Zr} = -2209.76 + 6.740T$; ${}^1L^{\delta}_{Zr:U,Zr} = 236.686 - 5.874T$; ${}^0G^{\delta}_{Zr} = 527.5 + {}^0G^{hcp}_{Zr}$; ${}^0G_{Zr_{0.333}U_{0.667}} = 588.19 + 2.768T + \frac{1}{3}{}^0G^{hcp}_{Zr} + \frac{2}{3}{}^0G^{ortho}_{U}$	[9]
α-U	${}^0L^{ortho}_{U,Zr} = 30312.4$	[9]
β-U	${}^0L^{tetr}_{U,Zr} = 27980.5$	[9]
α-U_2N_3	${}^0L^{\alpha\text{-}U_2N_3}_{N:U,V} = -157613.7 + 263.18811T$; ${}^1L^{\alpha\text{-}U_2N_3}_{N:U,V} = -384410.16$; ${}^0G^{\alpha\text{-}U_2N_3}_{N:U} = 1.5{}^0G^{gas}_{N_2} + 150000$; $0.2{}^0G^{\alpha\text{-}U_2U_3}_{N:U} = {}^0G^{\alpha\text{-}U_{0.400}N_{0.600}}_{N:U} = 0.4{}^0G^{bcc}_{U} + 0.3G^{gas}_{N_2} - 152126.72 + 126.53137T -$ $- 9.890359T\ln T + 1.977238 \times 10^{-3}T^2 - 0.63222 \times 10^{-6}T^3 + 345338/T$	[10]
β-U_2N_3	${}^0G_{U_{0.587}N_{0.413}} = -151899.72 + 172.94947T - 29.278101T\ln T - 0.828498 \times 10^{-3}T^2 -$ $- 0.45202 \times 10^{-6}T^2 + 417539/T$ (стехиометрическое соединение)	[10]

Таблица 4. Энергии Гиббса образования терминальных составов модели подрешеток для трехкомпонентных растворов в системе U–Zr–N

Фаза	Параметры модели, Дж/моль	Источник
α-Zr	${}^0G^{hcp}_{\mathrm{Zr:N}} = -150\,903 + 43.853T + {}^0G^{hcp}_{\mathrm{Zr}} + 0.25{}^0G^{gas}_{\mathrm{N_2}}$; ${}^0G^{hcp}_{\mathrm{U:N}} = 1000 + {}^0G^{hcp}_{\mathrm{Zr}} + 0.25{}^0G^{gas}_{\mathrm{N_2}}$	[11]
(γ-U,β-Zr)*	${}^0G^{bcc}_{\mathrm{Zr:N}} = {}^0G^{fcc}_{\mathrm{Zr:N}} + {}^0G^{gas}_{\mathrm{N_2}} + 632009 + 321.432T$	[11]
	${}^0G^{bcc}_{\mathrm{U:N}} = {}^0G^{ortho}_{\mathrm{U}} + 1.5{}^0G^{gas}_{\mathrm{N_2}} + 800\,000 + 321.432T$	Настоящая работа
$(\mathrm{U,Zr})\mathrm{N}_x$	$0.5{}^0G^{fcc}_{\mathrm{U:N}} = -156765.70 + 157.03712T - 27.765544T\ln T - 0.037916 \times 10^{-3}T^2 - 0.38839 \times 10^{-6}T^3 + 191\,878T^{-1}$; ${}^0G^{fcc}_{\mathrm{U:}V} = 50000 + {}^0G^{ortho}_{\mathrm{U}}$	[10]
	${}^0G^{fcc}_{\mathrm{Zr:N}} = FT$ (см. табл. 5)	[11]

* Твердый раствор.

Таблица 5. Энергия Гиббса образования для ZrN (***fcc***) [11] обозначена в табл. 4 как *FT*

Уравнение	Температурный интервал, K
$-367080.182 + 278.330233T - 46.4312194T\ln T - 3.52792791 \times 10^{-3}T^2 + 1.33236681 \times 10^{-9}T^3 + 358\,416.094/T$	298.15–2000
$-309671.768 - 11.4672139T - 9.01132806T\ln T - 1.42983599 \times 10^{-2}T^2 + 5.79050986 \times 10^{-7}T^3 - 16048445/T$	2000–2600
$-357218.131 + 237.61238T - 41.3250297T\ln T - 4.69480362 \times 10^{-3}T^2 + 5.0809381 \times 10^{-8}T^3 - 3201806/T$	2000–3225
$-302090.81 + 345.052575T - 58.5870002T\ln T$	3225–5000

выпуклых оболочек. Можно наблюдать, что образование жидкой фазы начинается в области диаграммы, богатой ураном. Попытки провести расчет сечения при температурах 2800–3120 K приводят к тому, что фаза (U, Zr)N инконгруэнтно плавится с выделением азота, о чем не упоминается в [3, 13] (при оценке параметра ${}^0L^{\mathrm{liq}}_{\mathrm{U,Zr,N,N}}$ газообразный азот исключался из расчета фазовой диаграммы). Это на 200–300 K ниже, чем температуры инконгруэнтного плавления UN и ZrN соответственно. Следует отметить, что при $T >$ > 3120 K в жидкой фазе появляется область расслаивания в области диаграммы, обогащенной цирконием. Это не позволяет рекомендовать по-

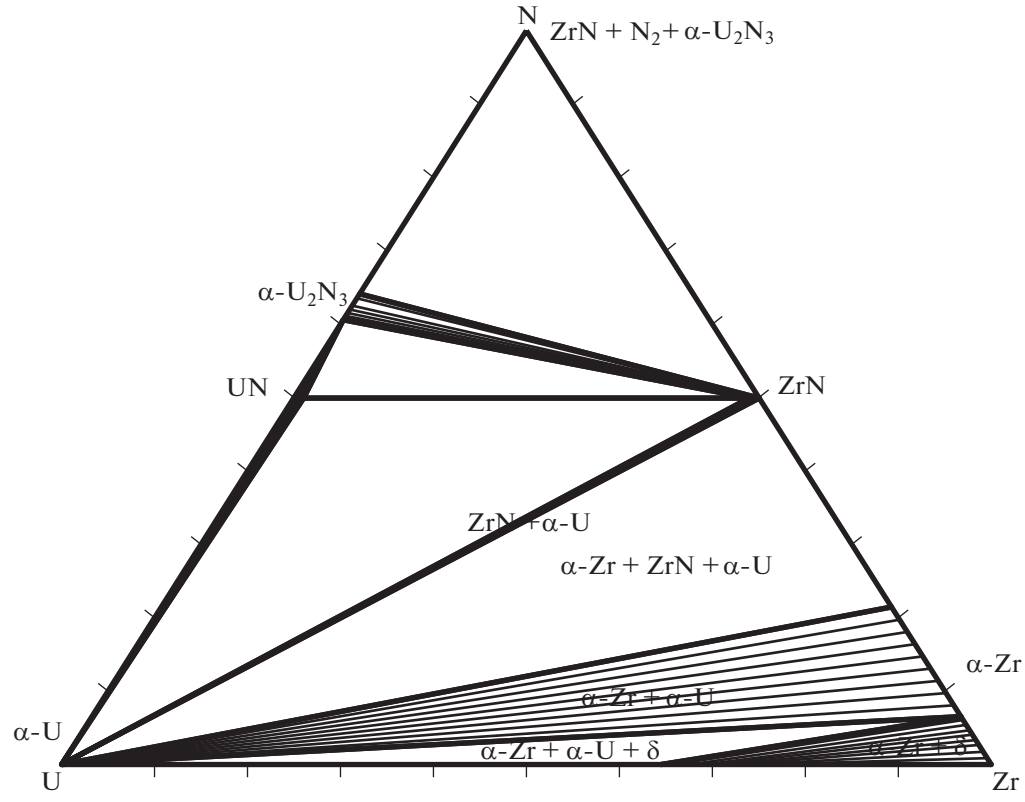


Рис. 1. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы U–Zr–N при $T = 500$ K и $p(N_2) = 1$ бар.

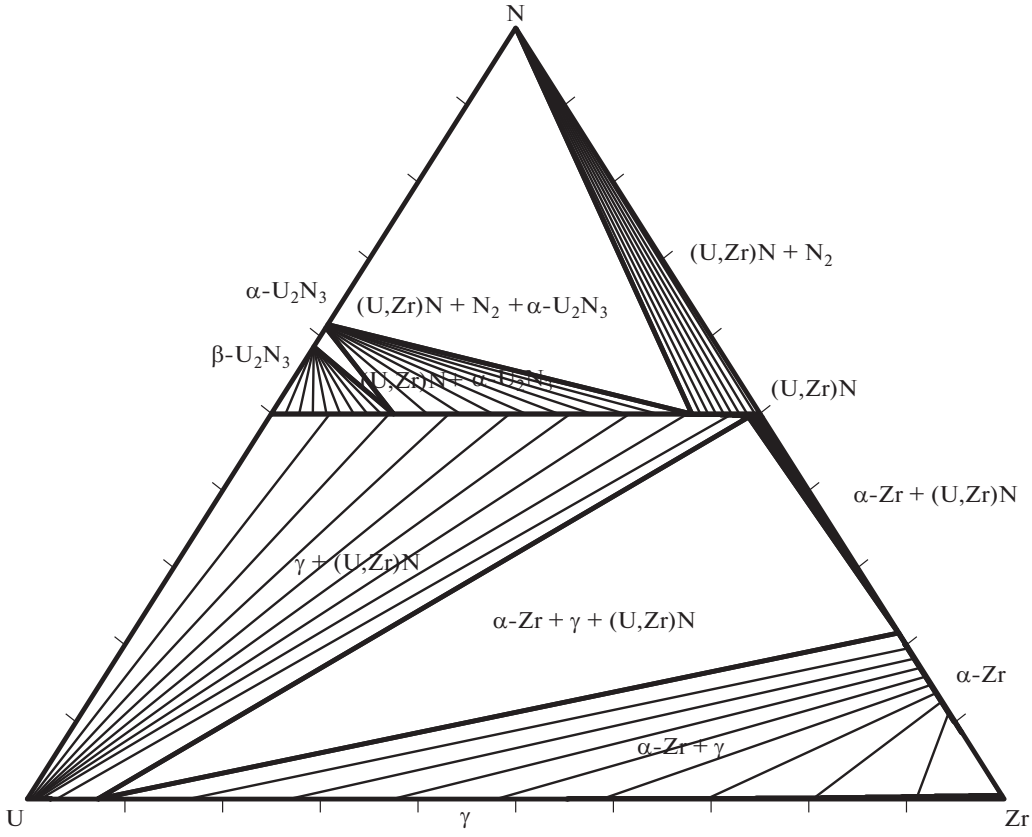


Рис. 2. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы U–Zr–N при $T = 1300$ K и $p(N_2) = 1$ бар.

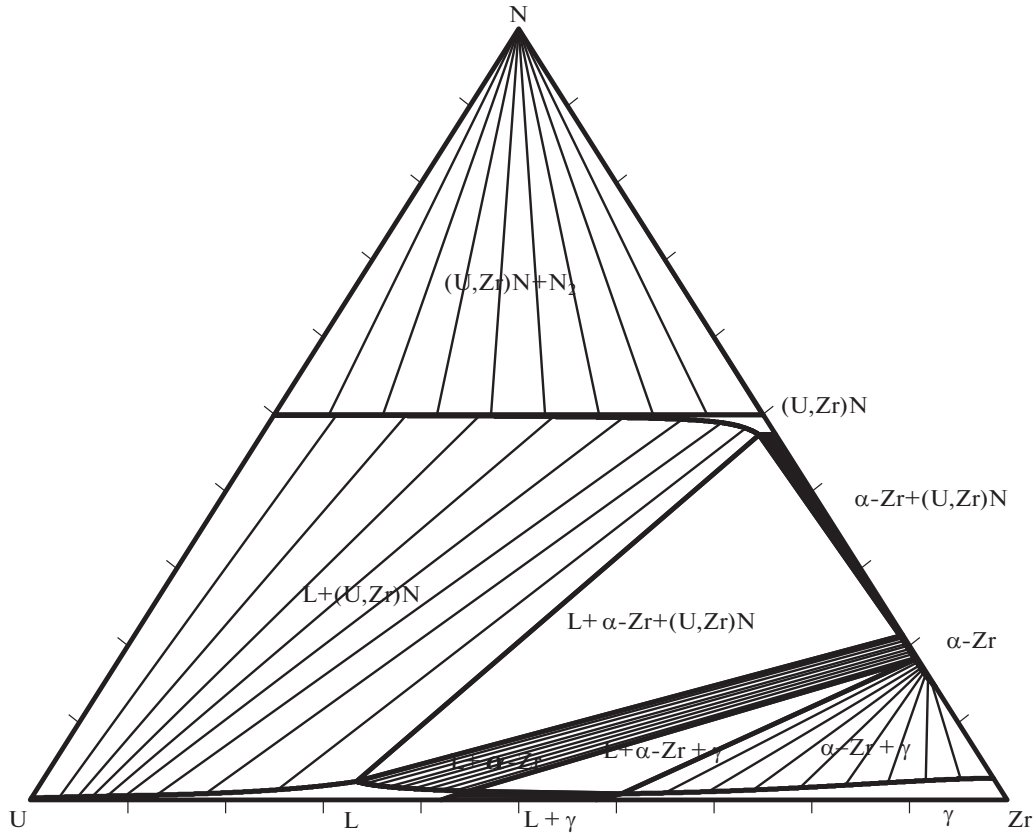


Рис. 3. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы U–Zr–N при $T = 1800$ K и $p(N_2) = 1$ бар.

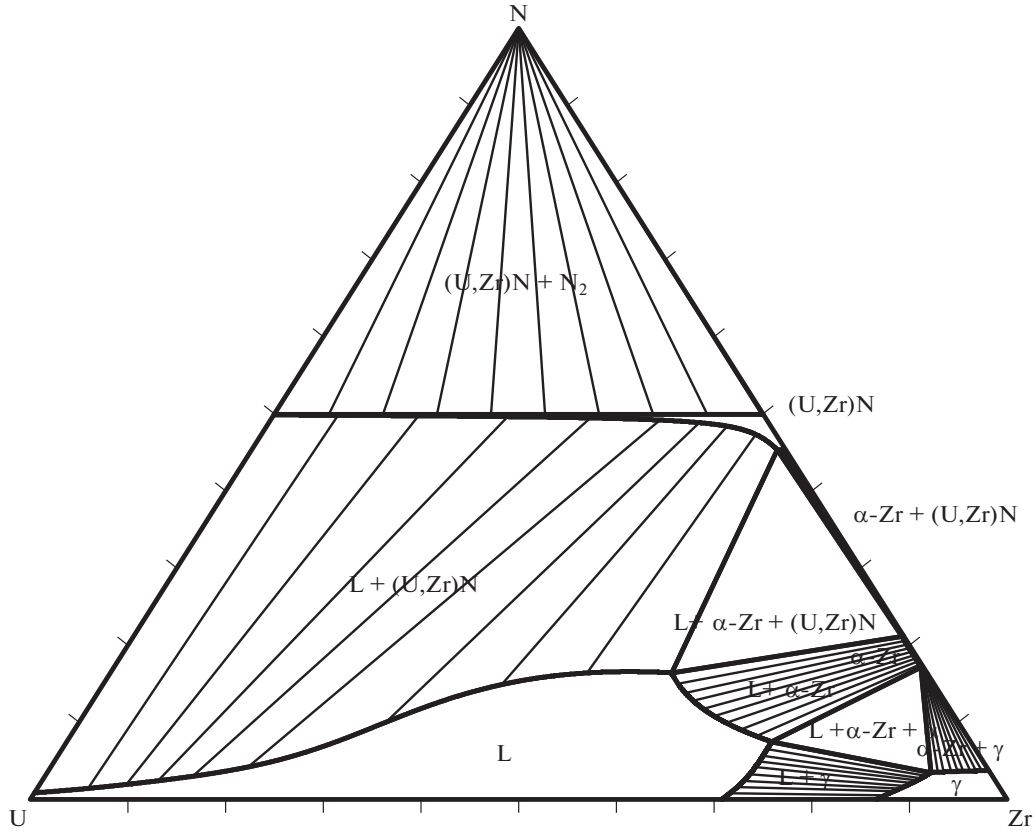


Рис. 4. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы U–Zr–N при $T = 2000$ K и $p(N_2) = 1$ бар.

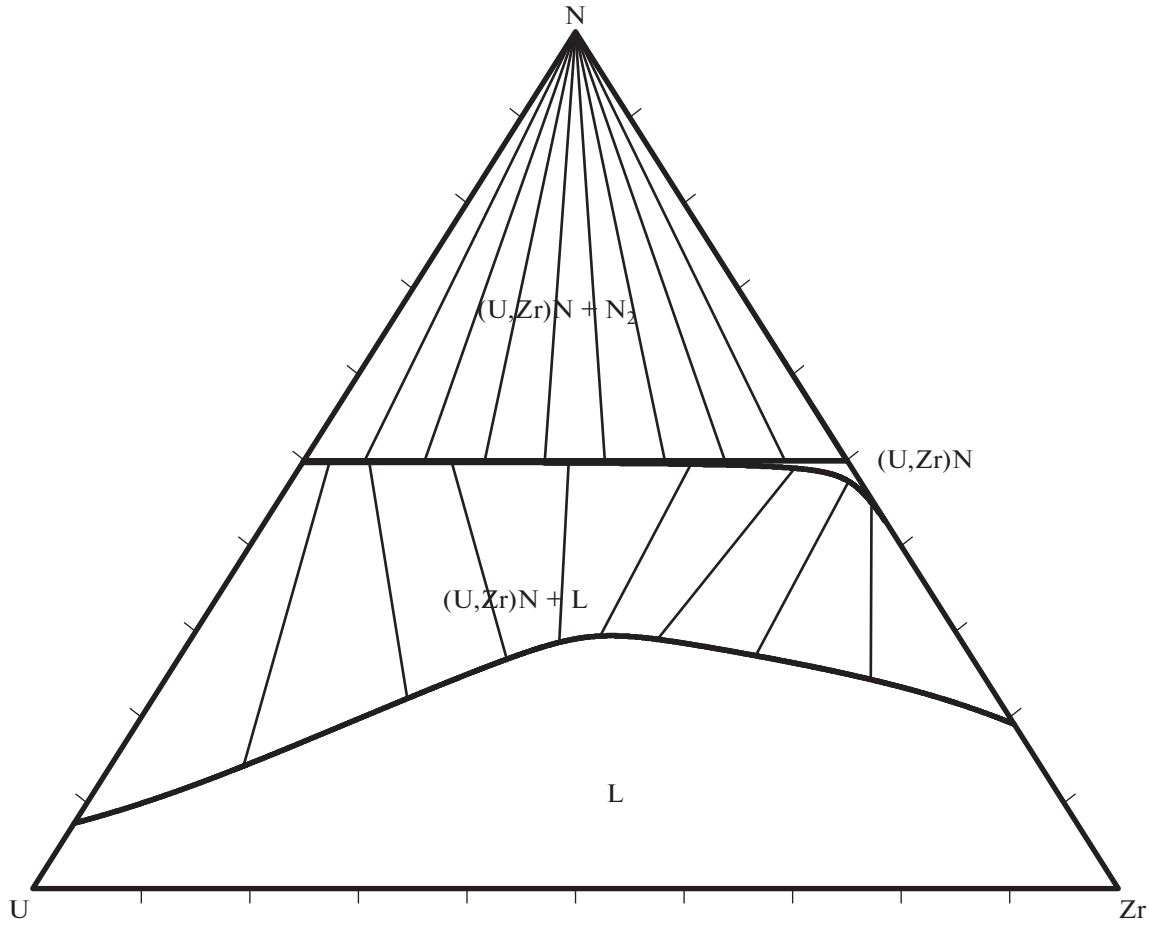


Рис. 5. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы U–Zr–N при $T = 2500$ K и $p(N_2) = 1$ бар.

лученную модель для расчетов фазовых равновесий при $T > 2800$ K.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена термодинамическая модель тройной системы U–Zr–N, которая основана на описанных в литературе термодинамических моделях ее двойных подсистем и пригодна для использования при 2800 K. Для расширения ее температурной области применения необходимо следующее:

– оптимизация параметров полиномиальной модели жидкой фазы системы U–N с использованием экспериментальных данных с учетом рассматриваемых значений энергии Гиббса в модели ассоциированных растворов;

– экспериментальное определение поверхности ликвидуса при 1800–2800 K, а также конкруэнтности или инконгруэнтности плавления фазы (U, Zr)N при разных давлениях азота с последующим использованием этих данных для оптимизации параметров модели.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kovalev I.A., Shokodko I.A., Shevtsov S.V., Ogarkov A.I. et al.* Development of a Fuel Element on the Basis of the Composition (Zr, U)N for a High-Temperature Reactor // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1134. ID 012075. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1134/1/012075
2. *Perrot P.* Nitrogen – Uranium – Zirconium. Datasheet from Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry. V. 11E3. “Refractory metal systems”. P. 475–479. https://doi.org/10.1007/978-3-642-00771-2
3. *Thetford R., Mignanelli M.* The Chemistry and Physics of Modelling Nitride Fuels for Transmutation // J. Nucl. Mater. 2003. V. 320. № 1–2. P. 44–53. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00170-3
4. *Ogawa T., Akabori M.* Thermodynamic Properties and Multiphase Diffusion Paths of the Ternary Sys-

tem U–Zr–N // J. Alloys Compd. 1994. V. 213–214. P. 173–177. https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90899-0

5. *Ogawa T., Akabori M., Kobayashi F., Haire R.G.* Thermochemical Modeling of Actinide Alloys Related to Advanced Fuel Cycles // J. Nucl. Mater. 1997. V. 247. P. 215–221. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00047-0
6. *Akabori M., Itoh A., Ogawa T.* Formation of Nitrides at the Surface of U–Zr alloys // J. Nucl. Mater. 2001. V. 289. № 3. P. 342–345. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00426-3
7. *Holleck H., Ishii T.* Berechnung von Gleichgewichten in ternaeren Systemen Uran – Uebergangsmetall – Stickstoff. Report KFK-1754. Karlsruhe: Kemforschungszentrum, 1973. https://doi.org/10.5445/IR/270005768
8. *Holleck H.* Ternary Phase Equilibria in the Systems Actinide-Transition Metal-Carbon and Actinide-Transition Metal-Nitrogen. Thermodynamics of Nuclear Materials. Proc. Symp., 4th, Vienna, October 21–25, 1975. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, V. 2. P. 213–264. https://publikationen.bibliothek.kit.edu/270009072/3811449
9. *Wei Xiong, Wei Xie, Chao Shen, Dane Morgan* Thermodynamic Modeling of the U–Zr System – A Revisit, J. Nucl. Mater. 2013. V. 443. № 1–3. P. 331–341. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.034
10. *Chevalier P.-Y., Fischer E., Cheynet B.* Thermodynamic Modelling of the N–U System // J. Nucl. Mater. 2000. V. 280. № 2. P. 136–150. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00043-X
11. *Sridar S., Kumar R., Hari Kumar K.C.* Thermodynamic Modelling of Ti–Zr–N System // Calphad. 2017. V. 56. P. 102–107. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.12.003
12. *Xiaoyan Ma, Changrong Li, Kewu Bai, Ping Wu, Weijing Zhang.* Thermodynamic Assessment of the Zr–N System // J. Alloys Compd. 2004. V. 373. № 1–2. P. 194–201. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.051
13. *Punni J.S., Mignanelli J.S.* Investigation of the Stability of U and U, Zr Nitrides at High Temperatures. Harwell: AEAT/R/NS/0443, AEAT, 2001.
14. *Voskov A.L., Dzuban A.V., Maksimov A.I.* TernAPI Program for the Calculation of Ternary Phase Diagrams with Isolated Miscibility Gaps by the Convex Hull Method // Fluid Phase Equilibr. 2015. V. 388. P. 50–58. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.028

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 838–845

УДК 544.6.076.327:546.32'881'21

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$

© 2021 г. Н. В. Подвальная[1, *], Г. С. Захарова[1]

[1]Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

**e-mail: podnat@inbox.ru*

Поступила в редакцию 21.12.2020 г.
После доработки 19.03.2021 г.
Принята к публикации 22.03.2021 г.

Методом гидролитического осаждения с использованием $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ и HCl синтезированы соединения с общей формулой $K_xV_x^{4+}V_{2-x}^{5+}O_5 \cdot nH_2O$ ($0.1 \le x \le 0.33$, $0.2 \le n \le 0.5$). В присутствии гидрата сульфата ванадила при молярном отношении $0.1 \le KVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O \le 1.0$ формируется $K_{0.33}V_{0.33}^{4+}V_{1.67}^{5+}O_5 \cdot 0.2H_2O$, характеризующийся максимальным содержанием четырехвалентного ванадия. Синтезированные соединения предложены в качестве электродного материала твердофазных ионоселективных электродов. Наилучшими характеристиками обладает электрод с мембраной на основе $K_{0.33}V_{0.33}^{4+}V_{1.67}^{5+}O_5 \cdot 0.2H_2O$, проявляющей чувствительность к катионам калия в интервале $1 \le pC_{K^+} \le 4$ с угловым коэффициентом калибровочной кривой 56 мВ/pC_{K^+} при $3.6 \le pH \le 7.0$. Определены коэффициенты селективности электродов в ряду одно-, двух- и трехзарядных катионов.

Ключевые слова: $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, гидролитическое осаждение, катионная функция

DOI: 10.31857/S0002337X21080261

ВВЕДЕНИЕ

Ионоселективные электроды широко применяются в различных областях промышленности, науке, медицине, сельском хозяйстве, при мониторинге окружающей среды [1, 2]. Классический ионоселективный электрод состоит из цилиндрического корпуса с сенсорной мембраной, внутреннего электрода сравнения и внутреннего раствора с постоянной концентрацией определяемого иона. Потенциал электрода, возникающий за счет обмена ионами между исследуемым раствором и мембраной электрода, пропорционален концентрации определяемого иона в растворе. Для улучшения эксплуатационных свойств ионоселективных электродов в последнее десятилетие были разработаны твердоконтактные электроды, в которых ионоселективная мембрана непосредственно наносится на поверхность инертного материала с электронной проводимостью. В качестве инертного материала в таких электродах используют платину, золото, графит и др. [3].

Важное место среди ионоселективных электродов занимают электроды с мембранами на основе ионофоров, селективно связывающих ионы в растворах и делающих мембраны проницаемыми по отношению к определяемому иону [4]. В составе мембран традиционных калийселективных электродов используется ионофор валиномицин $C_{54}H_{90}N_6O_{18}$, позволяющий определять содержание ионов калия в растворах в интервале $1 \le pC_{K^+} \le 5$ с угловым коэффициентом 57.3 мВ/pC_{K^+} [5]. Высокая селективность к ионам калия достигается благодаря соответствию ионного радиуса K^+ размеру макроцикла валиномицина. Введение в состав мембраны на основе валиномицина многослойных углеродных нанотрубок приводит к увеличению интервала чувствительности к ионам калия ($1 \le pC_{K^+} \le 6$) [6]. Однако валиномицин относится к биологически токсичным веществам, а электроды на его основе поглощают воду из растворов, что вызывает нестабильность потенциала в процессе эксплуатации электрода. Поэтому в настоящее время активно продолжается поиск новых ионоселективных материалов для определения ионов калия в растворе.

В качестве электродноактивного вещества предложен гексацианоферрат(III) кобальта-калия $K_xCo_y[Fe(CN)_6]$, применение которого позволяет определять концентрацию ионов калия в растворе в интервале $1 \le pC_{K^+} \le 5$ с угловым коэффици-

ентом 48–54 мВ/pC_{K^+} [7]. Более широкий интервал чувствительности к ионам калия ($1 \le$ $\le pC_{K^+} \le 6$) достигается при использовании в составе мембраны каликсарена 1,3-(ди-4-оксибутанол)-каликс [4]арен-краун-5, при этом угловой коэффициент равен 51 мВ/pC_{K^+} [8]. Новым подходом к улучшению характеристик ионоселективных электродов является применение в качестве электродноактивного вещества термодинамически стабильных оксидных соединений переходных металлов. Так, использование MoO_3 [9] и $KSr_2Nb_5O_{15}$ [10] в составе мембраны позволяет увеличить селективность и уменьшить время отклика калийселективных электродов. В качестве электродноактивных веществ предложены безводные фазы внедрения $M_xV_2O_5$ (M – Li, Na, K, Cs, Ca и др.) [11], кристаллографические особенности структуры которых создают благоприятные условия для процессов интеркаляции/деинтеркаляции катионов [12].

Наиболее привлекательными ионоселективными материалами являются соединения на основе гидратированного пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [13], отличающиеся подвижной квазиодномерной слоистой структурой, в межслоевом пространстве которой находятся молекулы воды и гидратированные катионы [14]. Большая интеркаляционная емкость данных соединений обеспечивается отрицательным зарядом ванадий-кислородных слоев. Интеркаляция катионов приводит лишь к изменению межслоевого расстояния без изменения структуры гидратов на основе $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Высокая подвижность катионов также достигается за счет их движения по сетке водородных связей из молекул воды.

Цель настоящей работы – исследование ионоселективных свойств гидратированной фазы внедрения $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, отличающейся различным содержанием ионов четырехвалентного ванадия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали метаванадат калия KVO_3, гидрат сульфата ванадила $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, соляную кислоту HCl квалификации не ниже “х. ч.”. Соединения $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ получали методом гидролитического осаждения из 0.02–0.15 М растворов KVO_3 при температуре 80°C в течение 2 ч. Требуемое значение pH раствора устанавливали гидратом сульфата ванадила, варьируя молярным соотношением $0.1 \le KVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O \le 3.0$. В результате образовывался темно-зеленый осадок, который отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Также для сравнения методом гидролитического осаждения с использованием соляной кислоты для создания pH реакционной среды синтезировали $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$. Кислотность среды изменяли в интервале $1 \le pH \le 2$.

Содержание ионов калия определяли методом атомной абсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен + воздух на приборе Perkrin–Elmer. Определение суммарного содержания ванадия проводили титрованием солью Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты, концентрации ванадия(IV) – перманганатом калия. Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000. Исследования образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили на спектрометре Spectrum One (Perkin–Elmer). Текстурные характеристики (удельную поверхность, пористость) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics). Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (**СЭМ**) JEOL JSM 6390 LA, совмещенном с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU. Термогравиметрический анализ выполняли на воздухе на термоанализаторе STA 449 F_3 Jupiter (Netzsch).

Электроды на основе $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ были изготовлены согласно методике [9]. Измерение потенциала проводили иономером И-130.2М в режиме вольтметра с точностью ±1 мВ в растворах хлорида калия концентрацией 10^{-1}–10^{-5} моль/л. Для определения коэффициентов селективности использовали метод непрерывных растворов [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом гидролитического осаждения с использованием $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ и HCl синтезирован $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, изоструктурный гидратированному оксиду ванадия(V) $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [16]. В присутствии $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ в зависимости от молярного соотношения $KVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O$ образуется $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ с различным содержанием четырехвалентного ванадия. Соединение состава $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot nH_2O$, характеризующееся максимальным содержанием четырехвалентного ванадия, формируется при $2.8 \le pH \le 3.0$ и $0.1 \le$ $\le KVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O \le 1.0$. При молярном отношении $1.0 < KVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O \le 3.0$ и pH ~ 3.2 количество четырехвалентного ванадия в осадках $K_xV^{4+}_xV^{5+}_{2-x}O_5 \cdot nH_2O$ изменяется в пределах $0.25 \le$ $\le x \le 0.29$. Использование HCl в процессе синтеза ванадатов гидролитическим методом осаждения является традиционным подходом. При этом образуются ванадаты калия, содержание четырех-

валентного ванадия в которых значительно меньше по сравнению с образцами, полученными в присутствии $VOSO_4 \cdot 3H_2O$. Установлено, что в системе KVO_3–HCl–H_2O с уменьшением pH раствора содержание четырехвалентного ванадия в осадках также уменьшается. При pH 1 формируется ванадат состава $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot nH_2O$. Содержание воды в $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ зависит от относительной влажности воздуха и, согласно данным термогравиметрического анализа, изменяется в пределах $0.1 \le n \le 0.7$. Следует отметить, что наибольшее содержание воды наблюдается в образцах с максимальным содержанием четырехвалентного ванадия.

Дифрактограммы ванадатов $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, полученных с использованием гидрата сульфата ванадила и соляной кислоты, и структурного аналога $V_2O_5 \cdot nH_2O$ представлены на рис. 1. Соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $C12/m1$) с параметрами кристаллической решетки, представленными в табл. 1. Рассчитанные значения хорошо согласуются с данными для гидратированного оксида ванадия(V) (ICSD № 74-3093). Аналогично $V_2O_5 \cdot nH_2O$ на дифрактограммах $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ имеются рефлексы 00l, подтверждающие их слоистое строение. Наличие рефлексов *hkl* в образцах свидетельствует о частичной потере слоистой ориентации V–O-слоев при внедрении K^+ в межслоевое пространство. Подобное разупорядочение слоистой структуры наблюдается при интеркаляции $V_2O_5 \cdot nH_2O$ катионами NH_4^+ [17], Na^+, тетраметиламмония $(CH_3)_4N^+$ [18] и K^+ [19]. Величина межслоевого расстояния в $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (d_{001} = 10.973 Å) меньше аналогичной величины для $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (d_{001} = 11.171 Å). Вероятно, это связано с увеличением электростатического взаимодействия катионов калия, расположенных в межслоевом пространстве, с отрицательно заряженными V–O-слоями $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$, отличающегося высоким содержанием K^+ [20]. Межслоевое расстояние в синтезированных соединениях

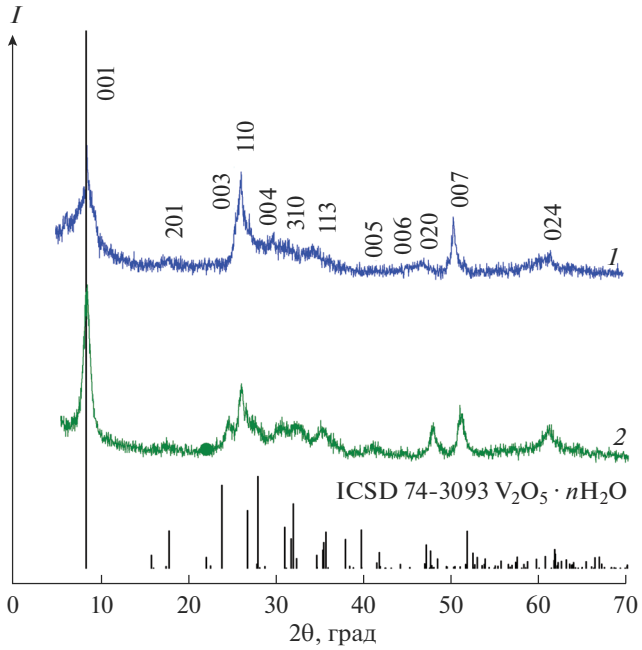


Рис. 1. Дифрактограммы порошков $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (*1*), $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (*2*) и позиции брэгговских пиков $V_2O_5 \cdot nH_2O$ по данным ICSD (No. 74-3093).

$K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ меньше межслоевого расстояния в $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$, равного 11.57 Å [21]. Очевидно наличие конкурирующего влияния на величину межслоевого расстояния электростатического взаимодействия между катионами K^+ и отрицательно заряженными V–O-слоями, приводящего к уменьшению межслоевого расстояния, и степени гидратации, вызывающей его увеличение.

Оценка среднего размера кристаллитов $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ с различным содержанием четырехвалентного ванадия была проведена с использованием уравнения Шеррера

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \qquad (1)$$

где D – размер кристаллитов, k – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), β – ширина пика на половине его высоты, θ – брэгговский угол, λ – длина волны рентге-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ и $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (ICSD № 74-3093)

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	V, Å^3
$K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$	11.323(2)	3.599(6)	10.973(9)	99.45	441.21(3)
$K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$	11.565(1)	3.613(2)	11.171(4)	92.50	466.38(2)
$V_2O_5 \cdot nH_2O$ (ICSD № 74-3093)	11.722	3.57	11.52	88.65	481.95

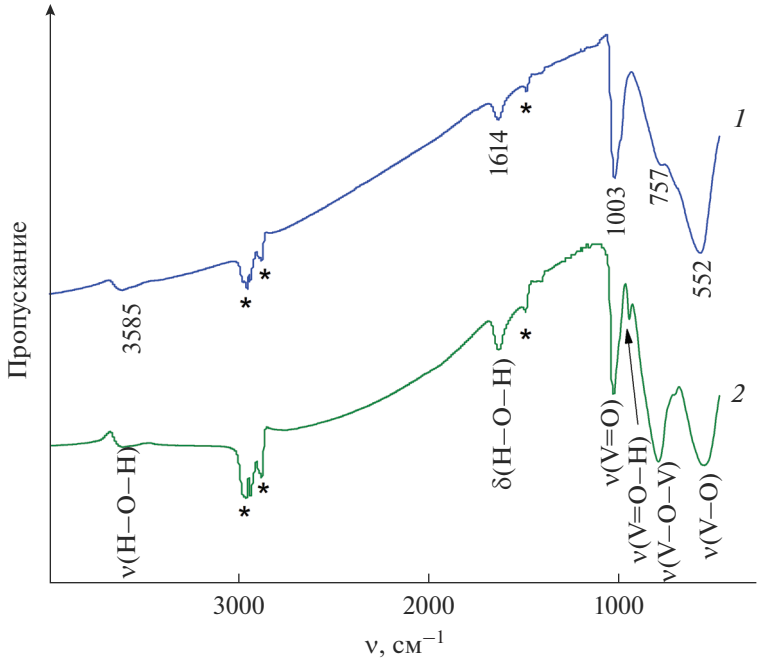


Рис. 2. ИК-спектры порошков $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (*1*) и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (*2*) (звездочкой обозначены полосы вазелинового масла).

новского излучения. Расчет вели по интенсивным и хорошо разрешенным пикам 00l. Средний размер кристаллитов $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ равен ~5 и 9 нм соответственно. Увеличение размера частиц при формировании $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ в сильно кислой среде, вероятно, обусловлено процессами агрегации частиц под действием HCl, являющейся более сильным электролитом по сравнению с $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ [22].

ИК-спектры полученных соединений в области колебаний V–O-связей подобны спектрам ксерогелей $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ [23] и $K_xV_2O_5 \cdot 3H_2O$ [24] (рис. 2). В области 3560–3585 см$^{-1}$ наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний молекул воды. Полосы деформационных колебаний кристаллогидратной воды проявляются при ~1614 см$^{-1}$. В ИК-спектре $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$, отличающегося максимальным содержанием четырехвалентного ванадия, отсутствует характерная полоса поглощения при ~924 см$^{-1}$, ответственная за валентные колебания связей V...OH [25]. Эти данные свидетельствуют о частичном переходе ионов ванадия(IV) из ванадий-кислородных слоев в межслоевое пространство в виде ванадил-ионов VO^{2+} [12].

Электронно-микроскопические исследования показали, что $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, полученный с использованием гидрата сульфата ванадила, образован частицами стержневой морфологии диаметром 40–70 нм и длиной 0.5–1.5 мкм, агломерированными в ансамбли, подобные цветам диаметром 2–3 мкм (рис. 3а). Порошок $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, синтезированный в присутствии соляной кислоты, формируется в виде частиц неправильной формы, состоящих из сросшихся пластин и стержней размером до 10 мкм (рис. 3б). Очевидно, что морфология продуктов гидролиза зависит от условий получения $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ и определяется содержанием четырехвалентного ванадия в образцах. Чистота синтезированных продуктов и отсутствие каких-либо посторонних примесей подтверждены энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (рис. 3в).

Согласно результатам исследования низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность образцов $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ равна 19.5 и 1.0 м^2/г соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с размером кристаллитов указанных соединений. Широкое распределение пор по размерам для $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (от 18 до 75 нм) свидетельствует о наличии мезо- и макропор в структуре соединения (рис. 4). Для $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ преимущественный размер пор лежит в узком интервале и равен ~4 нм. Очевидно, что текстурные свойства $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ зависят от типа используе-

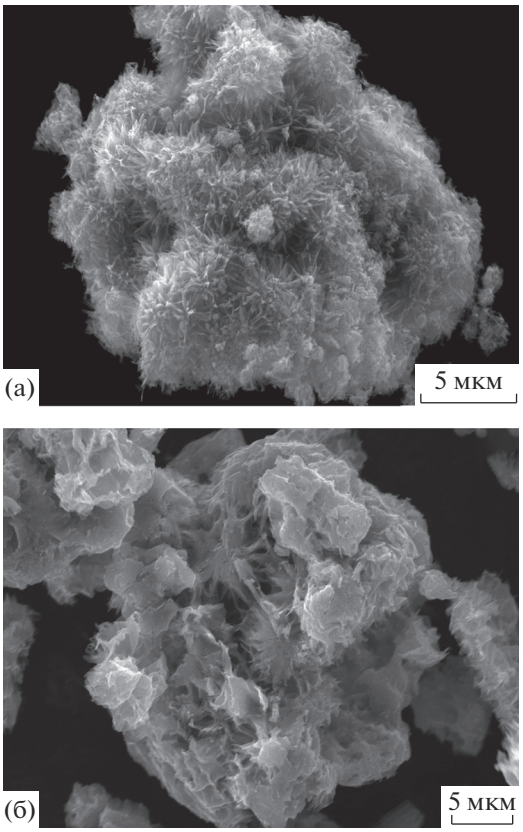


Рис. 3. СЭМ-изображения $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (а), $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (б) и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (в) (дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца).

мого реагента (HCl или $VOSO_4 \cdot 3H_2O$), участвующего в реакции гидролитического осаждения с последующей кристаллизацией продукта синтеза.

Соединения $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ с различным содержанием четырехвалентного ванадия исследовали в качестве электродноактивного вещества для определения концентрации ионов калия в растворе. Зависимости потенциалов электродов $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (электрод I) и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (электрод II) от величины pH раствора представлены на рис. 5а. Установлено, что потенциал электрода I практически не реагирует на изменение концентрации ионов водорода в растворе в интервале $3.6 \le pH \le 7.0$. При использовании электрода II постоянный потенциал системы наблюдается в более узком диапазоне $5.0 \le pH \le 6.0$. Вероятно, сужение рабочего интервала pH для электрода II обусловлено диффузионными затруднениями ионов калия при его интеркаляционных взаимодействиях с $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$, обладающим менее развитой удельной поверхностью. Исследование чувствительности к ионам калия электродов на основе $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ проводили при pH 6.0, где слабо выражена зависимость его потенциала от кислотности среды. Электроды I и II проявляют ионоселективные свойства в интервале $1 \le pC_{K^+} \le 4$ с угловыми коэффициентами калибровочных кривых, равными 56 и 50 $мВ/pC_{K^+}$ соответственно (рис. 5б). Полученные результаты свидетельствуют о том, что угловой коэффициент калибровочных кривых зависит от содержания четырехвалентного ванадия в образцах, повышенное содержание которого приводит к формированию соединений $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ с развитой удельной поверхностью,

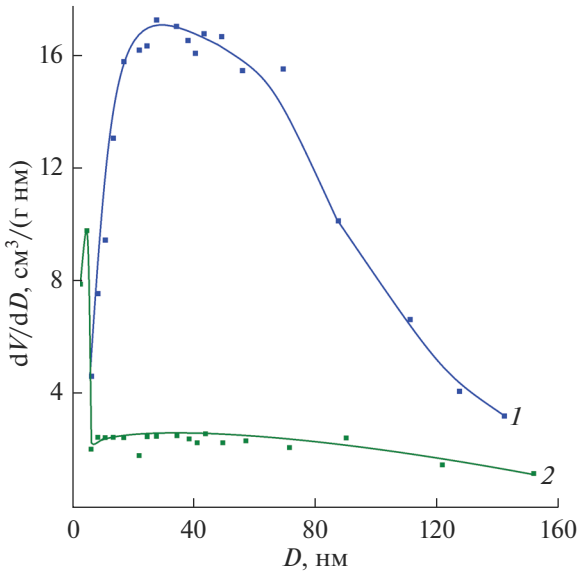


Рис. 4. Кривые распределения пор по размерам для соединений $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (*1*) и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (*2*).

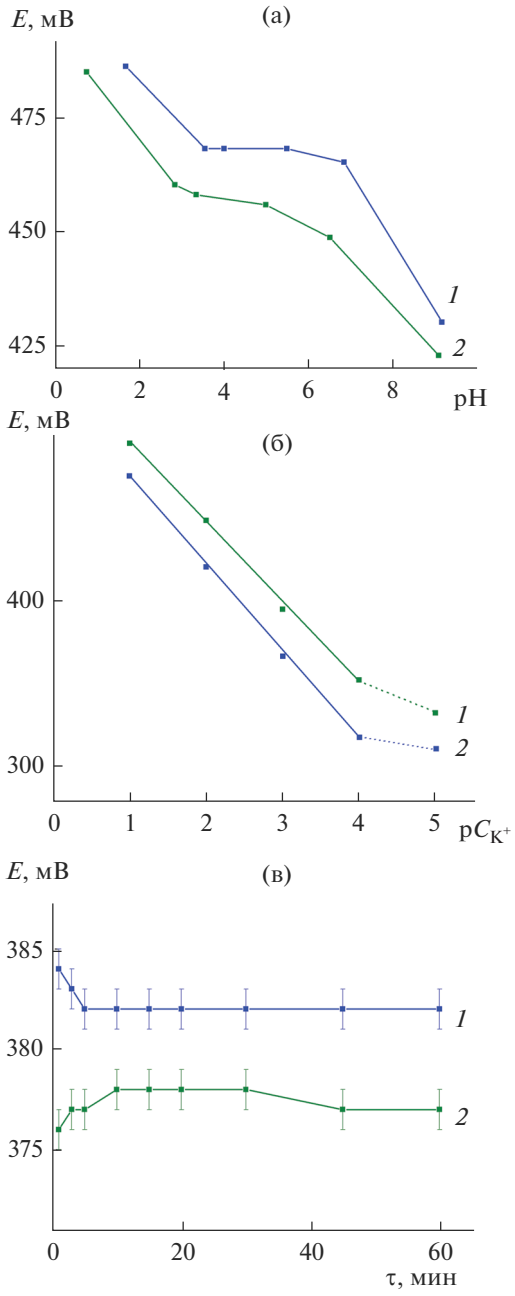


Рис. 5. Зависимости потенциала электродов на основе $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (*1*) и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (*2*) от pH раствора (а), концентрации ионов калия при pH 6 (б) и времени выдержки в растворах хлорида калия с концентрацией 10^{-3} моль/л (в).

наличию мезо- и макропор, снимающих диффузионные затруднения K^+ в процессах интеркаляции/деинтеркаляции. Потенциал исследуемой системы определяется следующей реакцией, описывающей образование твердого раствора внедрения:

$$K_xV^{4+}_xV^{5+}_{2-x}O_5 \cdot nH_2O + zK^+ + ze^- \leftrightarrow \leftrightarrow K_{x+z}V^{4+}_xV^{5+}_{2-x}O_5 \cdot nH_2O. \quad (2)$$

Установлено, что время установления стационарного потенциала составляет ~1 мин и изменяется только в пределах ошибки измерений (рис. 5в).

Для установления влияния посторонних ионов на селективность изучаемых электродов были определены значения потенциометрических коэффициентов селективности $\left(K_{K^+/M^{n+}}\right)$ в присутствии мешающих катионов (табл. 2). Мешающие катионы по степени их влияния на работу электродов можно расположить в следующей последовательности:

$Al^{3+} > Sr^{2+} = Ba^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Cs^+ > Rb^+ = Na^+ > Li^+$ (электрод I),

$Al^{3+} > Ni^{2+} > Sr^{2+} = Cu^{2+} > Co^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Cs^+ = Rb^+ > Na^+ > Li^+$ (электрод II).

Электроды на основе $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ селективны к ионам калия в присутствии однозарядных катионов и умеренно селективны в случае двух- и трехзарядных катионов. Исследования ионоселективных свойств позволили установить, что электрод на основе $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ обладает лучшими электродными характеристиками (угловой коэффициент калибровочной кривой 56 мВ/pC_{K^+}), определяемыми текстурными свойствами соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в зависимости от типа используемого вещества, создающего требуемую кислотность реакционной массы для осуществления процесса гидролитического осаждения с последующей кристаллизацией продукта реакции, образуются гидратированные фазы внедрения с общей формулой $K_xV^{4+}_xV^{5+}_{2-x}O_5 \cdot nH_2O$ с широкой обла-

Таблица 2. Значения потенциометрических коэффициентов селективности $\left(K_{K^+/M^{n+}}\right)$ электродов на основе $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (электрод I) и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (электрод II)

Электрод	$K_{K^+/M^{n+}}$										
	Li^+	Na^+	Rb^+	Cs^+	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Al^{3+}
I	7.9×10^{-3}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.7×10^{-2}	1.8×10^{-2}	2.2×10^{-2}	2.5×10^{-2}	2.5×10^{-2}	2.6×10^{-2}
II	7.0×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.8×10^{-2}	2.5×10^{-2}	2.7×10^{-2}	1.7×10^{-2}	1.6×10^{-2}	2.5×10^{-2}	3.3×10^{-2}

стью гомогенности по ионам калия и четырехвалентного ванадия, различающиеся морфологией и текстурными свойствами. Гидрат сульфата ванадила, применяемый для установления требуемой величины pH раствора, дополнительно выполняет роль источника четырехвалентного ванадия, что позволяет синтезировать образцы $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ с его повышенным содержанием. Предложенный метод синтеза является простым и низкозатратным. Установлено, что $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ может быть использован в качестве электродного материала при изготовлении твердофазных ионоселективных электродов.

Применение $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ в составе мембраны позволяет определять содержание ионов калия в растворе в интервале $1 \le pC_{K^+} \le 4$ с угловым коэффициентом калибровочной кривой 56 мВ/pC_{K^+}.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планом НИР ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890025-9.

ИК-спектры соединений сняты на оборудовании Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Crespo G.A.* Recent Advances in Ion-Selective Membrane Electrodes for in Situ Environmental Water Analysis // Electrochim. Acta. 2017. V. 245. P. 1023–1034. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.159
2. *Babacka J., Ivaska A., Lewenstram A.* Potentiometric Ion Sensors // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 329–351. https://doi.org/10.1021/cr068100w
3. *Michalska A.* All-Solid-State Ion Selective and All-Solid-State Reference Electrodes // Electroanalysis. 2012. V. 24. P. 1253–1265. https://doi.org/10.1002/elan.201200059
4. *Михельсон К.Н., Пешкова М.А.* Химические сенсоры на основе ионофоров: достижения и перспективы // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 6. С. 555–578. https://doi.org/10.1070/RCR4506
5. *Van de Velde L., D’Angremont E., Olthuis W.* Solid Contact Potassium Selective Electrodes for Biomedical Applications – a Review // Talanta. 2016. V. 160. P. 56–65. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.050
6. *Mousavi Z., Teter A., Lewenstam A., Maj-Zurawska M., Ivaska A., Bobacka J.* Comparison of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Poly(3-octylthiophene) as Ion-to-Electron Transducers in All-Solid-State Potassium Ion-Selective Electrodes // Electroanalysis. 2011. V. 23. P. 1352–1358. https://doi.org/10.1002/elan.201000747
7. *Gao Z., Zhou X., Wang G., Li P., Zhao Z.* Potassium Ion-Selective Electrode Based on a Cobalt(II) – Hexacyanoferrate Film-Modified Electrode // Anal. Chim. Acta. 1991. V. 244. P. 39–48. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)82476-9
8. *Zine N., Bausells J., Vocanon F., Lamartine R., Asfari Z., Teixidor F., Crespo E., Oliveira I.M., Samitier J., Errachid A.* Potassium-ion Selective Solid Contact Microelectrode Based on a Novel 1,3-(di-4-oxabutanol)-calix[4]arene-crown-5 Neutral Carrier // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 5075–5079. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.060
9. *Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Zhu Q., Enyashin A.N.* Ion Sensor Activity of α-MoO_3 Prepared Using Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis // J. Elecrtoanal. Chem. 2019. V. 840. P. 187–192. https://doi.org101016/j.jelechem.2019.03.072
10. *Teixeiraa M.F.S., Freitasa B.H., Seraphimb P.M., Salmazoa L.O., Nobrea M.A., Lanfredi S.* Development of an Electrochemical Sensor for Potassium Ions Based on $KSr_2Nb_5O_{15}$ Modified Electrode // Procedia Chem. 2009. V. 1. P. 293–296. https://doi.org/10.1016/j.proche.2009.07.073
11. *Подвальная Н.В., Волков В.Л.* Электродные материалы $M^{n+}_xV_2O_5$ // Материаловедение. 2006. № 8. С. 16–23.
12. *Galy J., Darriet J., Casalot A., Goodenough J.B.* Structure of the $M_xV_2O_5$-β and $M_xV_{2-y}T_yO_5$-β Phases // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. P. 339–348.
13. *Подвальная Н.В., Захарова Г.С.* Синтез и ионоселективные свойства $(NH_4)_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 880–887. https://doi.org/10.31857/S0044457X20070156
14. *Aldebert P., Baffier N., Charbi N., Livage J.* Layered Structure of Vanadium Pentoxide Gels // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. № 6. P. 669–676. https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90266-X
15. *Окунев М.С., Хитрова Н.В., Корниенко О.И.* Оценка селективности ионоселективных электродов // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 1. С. 5–13.
16. *Petkov V., Trikalitis P.N., Bozin E.S., Billinge S.J.L., Vogt T., Kanatzidis V.G.* Structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 34. P. 10157–10162. https://doi.org/10.1023/A:1020750522264
17. *Najdoski M., Koleva V., Samet A.* Effect of Deposition Conditions on the Electrochromic Properties of Nanostructured Thin Films of Ammonium Intercalated Vanadium Pentoxide Xerogel // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 9636–9646. doi: 10.21./jp4127122
18. *Durupthy O., Steunou N., Coradin T., Maquet J., Bonhomme C., Livage J.* Influence of the pH and Ionic Strength on Vanadium(V) Oxides Formation from $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Gels to Crystalline $NaV_3O_8 \cdot 1.5H_2O$ // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 1090–1098. https://doi.org/10/1039/b414893b
19. *Ивакин А.А., Кручинина М.В., Корякова О.В.* Додекаванадаты щелочных металлов и кальция со смешанной степенью окисления ванадия // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 12. С. 3075–3080.

20. *Волков В.Л., Захарова Г.С., Ивакин А.А.* Рентгенографические характеристики и области гомогенности ксерогелей поливанадатов // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 5. С. 1069–1073.

21. *Livage J.* Synthesis of Polyoxovanadates via "Chimie Douce" // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178-180. P. 999–1018. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00105-2

22. *Selbin J.* The Chemistry of Oxovanadium(IV) // Chem. Rev. 1965. V. 65. № 2. P. 153–170.

23. *Baddour R., Pereira-Ramas J.P., Messina R., Perichon J.* A Thermodynamic, Structural and Kinetic Study of the Electrochemical Lithium Intercalation into the Xerogel $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ in a Propylene // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 314. № 1–2. P. 81–101. https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85430-W

24. *Manikandan R., Raj C.D., Rejesh M., Kim B.C., Park S., Yu K.H.* Vanadium Pentoxide with H_2O, K^+, and Na^+ Spacer between Layered Nanostructures for High-Performance Symmetric Electrochemical Capacitors // Adv. Mater. Interfaces. 2009. V. 5. P. 1–13. https://doi.org/10.1002/admi.201800041

25. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. M.: Mir, 1991. 536 p.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 846–851

УДК 66.017535.372546.05

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ $Gd_2(WO_4)_3$ И $Gd_2(WO_4)_3$:Tm^{3+},Yb^{3+}, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДАМИ ТВЕРДОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ И ПЕЧИНИ

© 2021 г. Е. И. Вайшля[1, *], Е. В. Афанасьева[1], В. Д. Андреева[1], И. Е. Колесников[2]

[1]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

[2]Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

**e-mail: lena_vai@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.02.2021 г.
После доработки 26.03.2021 г.
Принята к публикации 28.03.2021 г.

Выполнен синтез нанопорошков $Gd_2(WO_4)_3$ и $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) методами Печини и твердофазного спекания. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что образцы, полученные методом Печини, имеют более высокую фазовую однородность. Определены оптимальные условия их синтеза: для $Gd_2(WO_4)_3$ – t = 900°C, τ = 1 ч, для $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) – t = 950°C, τ = 3 ч. Исследована морфология поверхности образцов по микрофотографиям растрового электронного микроскопа. Определено, что образцы, полученные твердофазным спеканием, обладают сильной агломерацией, с сохранением крупных агломератов даже после их диспергирования при помощи ультразвукового воздействия. Установлены средние размеры наночастиц легированного (r = 44.0 нм) и нелегированного (r = 47.6 нм) образцов, полученных методом Печини. Исследованы спектры люминесценции $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) и проведено сравнение интенсивностей излучательных переходов $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$, $^3F_{1,2} \rightarrow {}^3H_6$, $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} для обоих методов. На основании совокупности полученных данных установлено, что предпочтительным и перспективным способом синтеза нанопорошков $Gd_2(WO_4)_3$ и $Gd_2(WO_4)_3$:Tm^{3+}, Yb^{3+} является метод Печини.

Ключевые слова: наночастицы, вольфрамат гадолиния, редкоземельные ионы, тулий, иттербий, люминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X21080327

ВВЕДЕНИЕ

Нанопорошки на основе оксидов широко применяются в качестве термометров, оптоэлектронных, электролюминесцентных устройств и др. [1–3]. Все характеристики приборов зависят от размеров частиц, их формы, концентрации примесей. Наиболее часто встречающимися легирующими компонентами являются редкоземельные ионы (**РЗИ**). При их внедрении в нанокристаллическую матрицу проявляются специфические структурные и люминесцентные свойства. Например, возникает эффект экранирования, позволяющий исключить образование химических связей с внешними 4*f*-электронами атомов других веществ [4]. Встраивание РЗИ в структуру может приводить и к другим изменениям. В частности, при достижении критического размера наночастиц и критическом значении концентрации легирующих ионов происходит концентрационное тушение [5].

Наиболее распространенными методами получения нанопорошков являются твердофазное спекание и золь–гель-синтез в варианте метода Печини. Твердофазный метод относительно прост и доступен [6]. Метод Печини осуществляется путем образования полимерного геля при взаимодействии металлов, кислот и спиртов с последующим прокаливанием [7]. Основное преимущество – это небольшая длительность синтеза, низкая агломерация и высокая однородность распределения атомов в продукте. В отличие от твердофазного спекания метод Печини является более трудоемким, поскольку состоит из нескольких стадий, каждая из которых требует тщательной подготовки и соблюдения определенных условий.

В качестве исследуемых объектов были выбраны нанокристаллические матрицы нелегированного вольфрамата гадолиния $Gd_2(WO_4)_3$ и легированного РЗИ $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}).

Вольфраматы с данной стехиометрией представляют значительный интерес, поскольку они обладают отличительными оптическими, электрофизическими свойствами, химической стабильностью, имеют сильный ковалентный характер взаимодействия металл–донор, а также высокую поглощающую способность анионов WO_4^{2-} [8]. Использование гадолиния обусловлено способностью к захвату тепловых нейтронов и наличию свойств, присущих РЗИ [9, 10]. Ионы иттербия выступают в качестве сенсибилизирующих центров матрицы, тем самым повышая ее излучательную способность и чувствительность к температуре [11]. Легирование тулием обусловлено наличием термически связанных $^3F_{2,3}$-, $^3H_4$- и не связанных $^1D_2$-, $^1G_4$-уровней в широком энергетическом диапазоне 200–2000 см$^{-1}$ [12]. Легирование матрицы вольфрамата гадолиния ионами Yb^{3+}и Tm^{3+} приводит к существованию ап-конверсионной люминесценции [13]. Таким образом, наночастицы $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) перспективны в области медицины для применения в системах биовизуализации.

В работе [13] синтезированы образцы $Gd_2(WO_4)_3$: (0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) методом соосаждения, а также описан ап-конверсионный механизм. Однако не было изучено влияние различных методов на структуру, а в выбранном способе синтеза требуется контроль большого количества параметров (температуры, кислотности среды и др.) и он уступает по длительности методам, использованным в данной работе.

Целью настоящей работы является изучение влияния методов синтеза (Печини и твердофазного спекания) на кристаллическую структуру, морфологию поверхности и люминесцентные характеристики легированных $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) и нелегированных нанопорошков $Gd_2(WO_4)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза $Gd_2(WO_4)_3$ и $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) использовались: оксид гадолиния Gd_2O_3 (99.99%), оксид иттербия Yb_2O_3 (99.99%), оксид тулия Tm_2O_3 (99.99%), паравольфрамат аммония $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot nH_2O$ (99%). Легированный и нелегированный образцы синтезировали твердофазным спеканием и методом Печини при различных условиях (температуре и длительности термической обработки).

В методе твердофазного спекания проводились расчет навесок исходных реагентов, их механическая подготовка (перетирание в ступке) и термообработка. Расчет проводили с учетом наличия или отсутствия легирующих ионов, атомного соотношения и молярных масс. В легированных образцах учитывалось замещение катионов Gd^{3+} ионами Yb^{3+} (10%) и Tm^{3+} (0.5%).

Метод Печини включал в себя растворение рассчитанных навесок, смешивание полученных растворов в определенном порядке, гелеобразование и последующую термическую обработку. Растворение проводилось следующим образом: оксиды РЗИ растворяли в азотной кислоте, паравольфрамат аммония – в водном аммиаке, лимонную кислоту – в дистиллированной воде. Раствор, содержащий оксиды, вливали в лимонную кислоту, затем в растворенный паравольфрамат аммония. В ходе химических превращений образовывался устойчивый цитратный комплекс. Для перевода раствора в состояние геля добавляли этиленгликоль.

Твердофазным спеканием и методом Печини были синтезированы нанопорошки $Gd_2(WO_4)_3$ и $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}). Термическая обработка $Gd_2(WO_4)_3$, полученного обоими методами, проводилась при t = 900°C, τ = 1 ч, а $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) – при t = 950°C, τ = 3 ч. Разница в температурах и длительности синтеза для легированного и нелегированного образцов обусловлена тем, что на встраивание РЗИ в структуру матрицы затрачивается большее время и требуется более высокая температура.

Полученные нанопорошки $Gd_2(WO_4)_3$ и $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) были изучены методами рентгенофазового анализа (**РФА**), растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) и фотолюминесцентной спектроскопии. Для деагломерации наночастиц использовался ультразвуковой диспергатор I10-0.63. Структурные параметры были определены на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS с излучением CuK_α на длине волны λ = 1.54 Å в диапазоне 2θ от 15° до 65°. Изображения РЭМ получены с помощью микроскопа марки SUPRA 55VP с детектором In-lens. Спектры фотолюминесценции снимали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 с Xe-дуговой лампой с разрешением 10 нм в качестве источника возбуждения и полупроводникового лазера с накачкой при 980 нм для изучения ап-конверсионной люминесценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы нанопорошков $Gd_2(WO_4)_3$ и $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}), синтезированных твердофазным спеканием и методом Печини, представлены на рис. 1. Во всех образцах была идентифицирована фаза $Gd_2(WO_4)_3$ с моноклинной кристаллической структурой (пр. гр. $C2/c$). Параметры элементарной ячейки для легирован-

ных образцов составляют: $a = 0.764$ нм, $b = 1.141$ нм, $c = 1.139$ нм, объем элементарной ячейки 0.933 нм^3; для нелегированных: $a = 0.766$ нм, $b = 1.143$ нм, $c = 1.140$ нм, объем элементарной ячейки 0.940 нм^3. По результатам анализа была построена схема, иллюстрирующая содержание фазы $Gd_2(WO_4)_3$ в нанопорошках в зависимости от метода синтеза (рис. 2). Наилучшими характеристиками обладают нанопорошки, синтезированные методом Печини (основная фаза 99.9%) при оптимальных условиях синтеза: $t = 950$°C, $\tau = 3$ ч для $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) и $t = 900$°C, $\tau = 1$ ч для $Gd_2(WO_4)_3$. Несмотря на то что полученные в работе [13] методом соосаждения нанопорошки $Gd_2(WO_4)_3$:Tm^{3+}, Yb^{3+} являются однофазными и обладают ап-конверсионной люминесценцией, они уступают по длительности процесса получения и имеют неравномерную морфологию, а также размеры частиц порядка нескольких сотен нанометров, что затрудняет их применение в биологии и медицине.

Морфология поверхности и размеры наночастиц $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) синтезированных твердофазным спеканием и методом Печини, были получены с помощью РЭМ (рис. 3). По результатам обработки изображений видно, что образцы, полученные твердофазным спеканием, сильно агломерированы и агломераты в 8 раз крупнее, чем при синтезе методом Печини.

Для уменьшения количества агломератов и размеров частиц дополнительно были проведены опыты по ультразвуковому (УЗ) диспергированию ($\tau = 20$ мин) нанопорошков $Gd_2(WO_4)_3$ и $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}), полученных обоими методами (рис. 4). В образцах, синтезированных методом Печини, наблюдается значительное уменьшение агломерации и увеличение однородности размеров. Средний размер частиц составляет порядка $r = 47.6$ нм для нелегированных образцов и $r = 44.0$ нм для легированных. Небольшое отличие в размерах легированных и нелегированных наночастиц, синтезированных одним методом, объясняется разницей в ионных радиусах Tm^{3+} (0.89 Å) и Yb^{3+} (0.88 Å) по сравнению с Gd^{3+} (0.97 Å). При встраивании добавочных РЗИ в нанокристаллическую матрицу изменяется объем структуры, как было показано выше при описании РФА, следовательно, и размер наночастиц. Несмотря на УЗ-воздействие в образце $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}), полученном твердофазным спеканием, сохраняется сильная агломерация и присутствует лишь незначительное количество частиц с размерами менее 100 нм (рис. 4).

Возможность применения наночастиц в области медицины ограничивается требованиями, связанными с морфологией и размером. Чем меньше

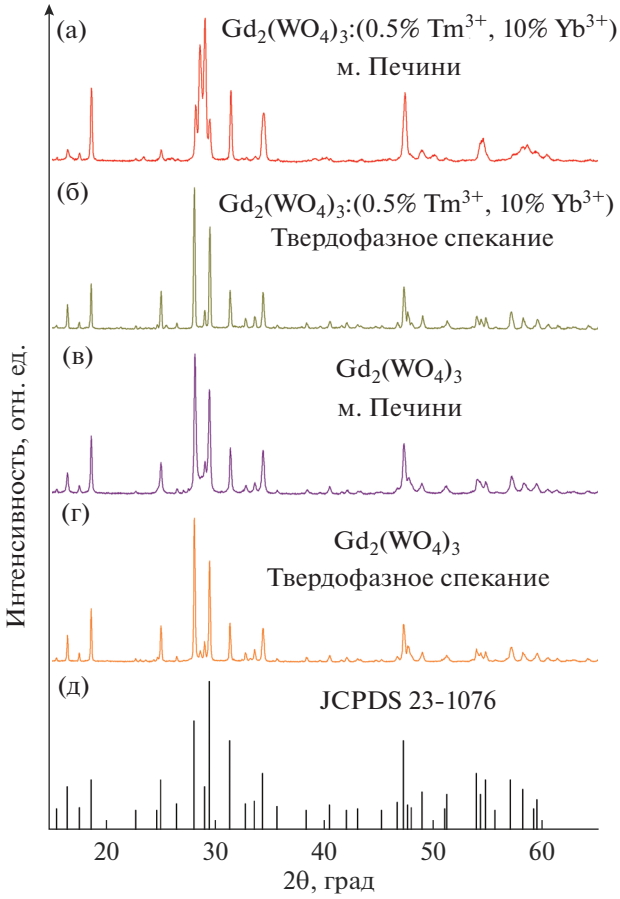
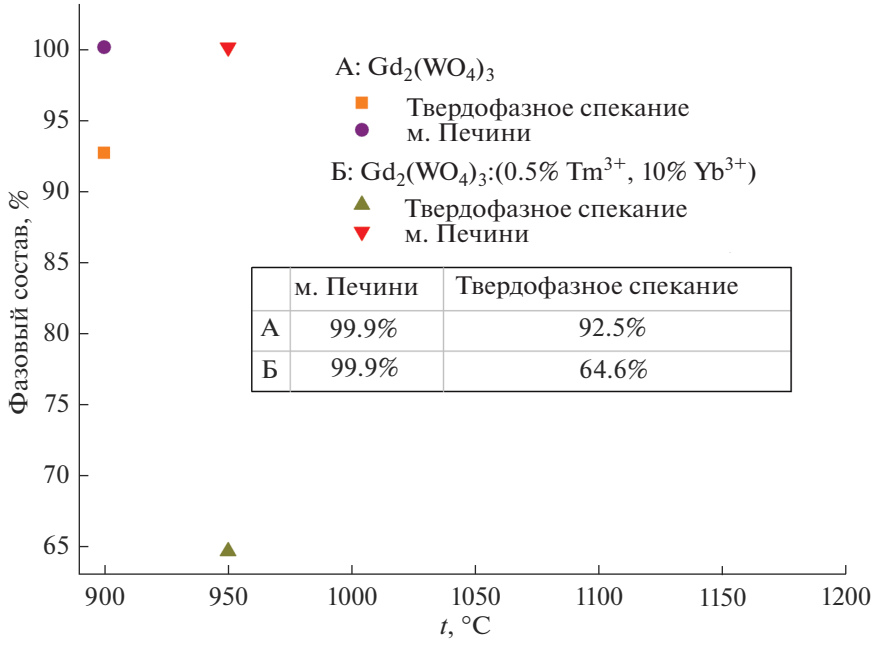


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) (а, б) и $Gd_2(WO_4)_3$ (в, г), полученных твердофазным спеканием (б, г) и методом Печини (а, в); д – штрих-диаграмма.

размеры и более однородное распределение, тем легче осуществляется внедрение материала в биологические ткани и клетки. Поскольку $Gd_2(WO_4)_3$ и $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}), синтезированные методом Печини, характеризуются меньшим размером наночастиц, фазовой и пространственной однородностью по сравнению с твердофазным спеканием и соосаждением [13], то данный метод является предпочтительным для их использования в биовизуализации.

Для изучения влияния выбранного метода синтеза на люминесцентные характеристики образцов $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) был проведен спектроскопический анализ. На рис. 5 изображены спектры $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}), синтезированного методом Печини и твердофазным спеканием, при возбуждении на длине волны 980 нм. В спектрах были идентифицированы переходы с максимумами около 474 нм ($^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$), 648 нм ($^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$), 700 нм ($^3F_{1,2} \rightarrow {}^3H_6$) и 794 нм ($^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$), лежащие в видимой и ближней ИК-



	м. Печини	Твердофазное спекание
А	99.9%	92.5%
Б	99.9%	64.6%

Рис. 2. Фазовый состав нанопорошков $Gd_2(WO_4)_3$, $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}), синтезированных твердофазным спеканием и методом Печини.

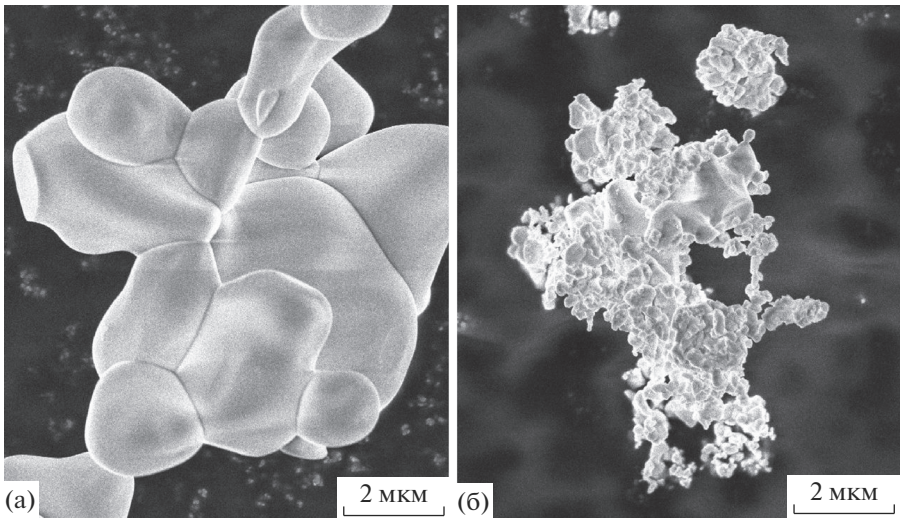


Рис. 3. РЭМ-изображения нанопорошков $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}), полученных твердофазным спеканием (а) и методом Печини (б), до УЗ-воздействия.

областях. Форма и положение полос люминесценции совпадают с полученными для вольфрамата гадолиния, легированного тулием и иттербием [13]. Наиболее интенсивным является переход $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, соответствующий излучательному процессу в ионах Tm^{3+}. Интенсивность излучения при люминесценции в случае метода Печини больше, чем при твердофазном спекании, по ряду причин. Во-первых, нанопорошки $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) при синтезе методом Печини имеют фазовую однородность, что подтверждается данными РФА. Во-вторых, непосредственное влияние оказывает размер полученных наночастиц. С уменьшением их размеров увеличиваются площадь поверхности и поверхностная энергия и, как следствие, ионы-активаторы начинают располагаться ближе к поверхности [14]. Это приводит к тому, что все большее количество поверхностных атомов начинает принимать участие в процессах люминесцен-

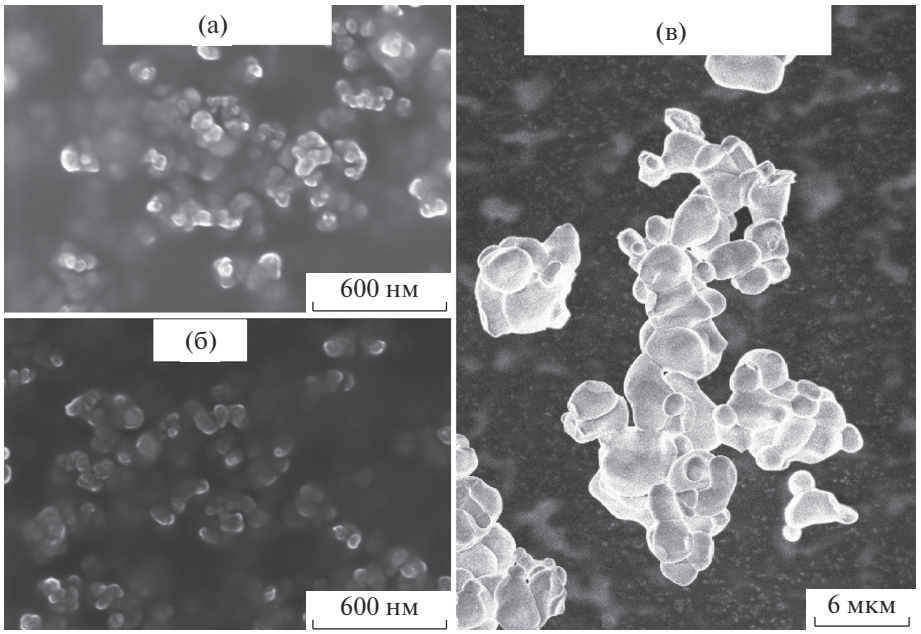


Рис. 4. РЭМ-изображения нанопорошков $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) (а, в) и $Gd_2(WO_4)_3$ (б), полученных твердофазным спеканием (в) и методом Печини (а, б), после УЗ-воздействия.

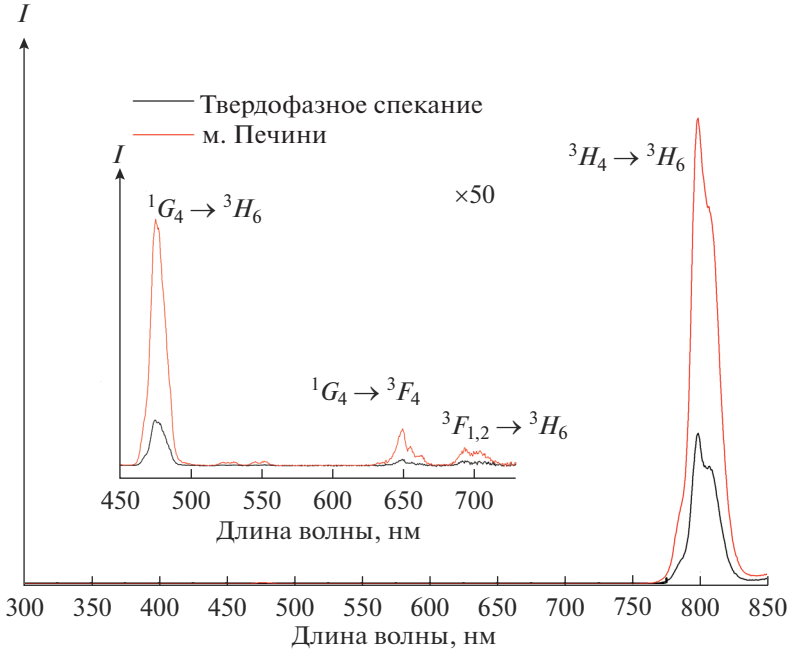


Рис. 5. Спектры люминесценции $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}), синтезированных твердофазным спеканием и методом Печини, при возбуждении 980 нм.

ции. Важно понимать, что с увеличением числа люминесцентных процессов также возрастает количество безызлучательных переходов, поэтому при достижении критического размера интенсивность будет резко уменьшаться. Таким образом, по данным РЭМ и люминесцентного анализа, $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}), синтезированный методом Печини, имеет размеры частиц больше критического, но меньше, чем при твердофазном спекании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе осуществлен синтез двумя методами: методом Печини и твердофазным спеканием. Установлено, что оптимальным методом синтеза является метод Печини с точки зрения меньших температур термической обработки и более высокой фазовой однородности (более 99.9%). Оптимальными условиями синтеза для $Gd_2(WO_4)_3$ являются $t = 900$°C и $\tau = 1$ ч, для $Gd_2(WO_4)_3$:(0.5% Tm^{3+}, 10% Yb^{3+}) – $t = 950$°C и $\tau = 3$ ч.

По данным РЭМ, после УЗ-диспергирования нанопорошки, синтезированные методом Печини, характеризуются наночастицами со средними размерами $r = 44.0$ нм для легированного и $r = 47.6$ нм для нелегированного образцов. С точки зрения люминесценции, для нанопорошков, синтезированных методом Печини, наблюдаются более интенсивные переходы $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$, $^3F_{1,2} \rightarrow$ $\rightarrow {}^3H_6$, $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ при возбуждении 980 нм.

Таким образом, метод Печини является предпочтительным вариантом синтеза наночастиц для последующего их применения в качестве материала для биовизуализации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00262).

Авторы благодарят РЦ “Оптические и лазерные методы исследования вещества” и “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ, а также ассистента Высшей школы физики и технологий материалов СПбПУ А.Б. Спешилову.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kolesnikov I.E., Kurochkin M.A., Golyeva E.V., Mamonova D.V., Kalinichev A.A., Kolesnikovd E.Yu., Lähderanta E.* Multimode high-Sensitivity Optical YVO_4:Ln^{3+} Nanothermometers (Ln^{3+} = Eu^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}) Using Charge Transfer Band Features // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 28183–28190. https://doi.org/10.1039/D0CP04048G
2. *Guo D., Guo Q., Chen Z., Wu Z., Li P., Tang W.* Review of Ga_2O_3-Based Optoelectronic Devices // Mater. Today Phys. 2019. V. 11. P. 100–157. https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.100157
3. *Aprile C., Teruel L., Alvaro M., Garcia H.* Structured Mesoporous Tin Oxide with Electrical Conductivity. Application in Electroluminescence // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 4. P. 1342–1343. https://doi.org/10.1021/ja807190j
4. *Herbst J.F., Watson R.E., Wilkins J.W.* Relativistic Calculations of 4f Excitation Energies in the Rare-Earth Metals: Further Results // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1978. V. 17. № 8. P. 3089. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.3089
5. *Golyeva E.V., Vaishlia E.I., Kurochkin M.A., Kolesnikov E.Yu., Lähderanta E., Semencha A.V., Kolesnikov I.E.* Nd^{3+} Concentration Effect on Luminescent Properties of $MgAl_2O_4$ Nanopowders Synthesized by Modified Pechini Method // J. Solid State Chem. 2020. V. 289. P. 1–5. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121486
6. *Lopatin D.A., Guseva A.F., Pestereva N.N., Vostrotina E.L., Baldina L.I.* Electrical Properties of Tungstates $Ln_2(WO_4)_3$ (Ln–Gd, Ho) // KnE Mater. Sci. 2016. P. 103–106. https://doi.org/10.18502/kms.v1i1.570
7. *Kalinichev A.A., Kurochkin M.A., Golyeva E.V., Kurochkin A.V., Lähderanta E., Mikhailov M.D., Kolesnikov I.E.* Near-Infrared Emitting YVO_4: Nd^{3+} Nanoparticles for High Sensitive Fluorescence Thermometry // J. Lumin. 2018. V. 195. P. 61–66. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.024
8. *Shruthi D.L., Shanker O., Gowda L., Kudige P., Reddy A.J., Kumar G.A.* Synthesis, Structural and Spectroscopic Investigation of $Gd_2(WO_4)_3$ Phosphor // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1644. № 1. P. 012049.
9. *Алексеева Л.С., Пушкова Д.А., Горшков А.П., Савиных Д.О.* Новые минералоподобные Gd- и B-содержащие соединения для нейтрон-захватной терапии // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 208–213. https://doi.org/10.31857/S0002337X20020013
10. *Манаширов О.Я., Георгобиани А.Н., Гутан В.Б. Зверева Е.М., Лобанов А.Н.* Влияние ионов Pr^{3+} на Стоксову люминесценцию YPO_4:Nd^{3+} при ИК-возбуждении // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 9. С. 1108–1114.
11. *Du P., Luo L., Huang X., Yu J.S.* Ultrafast Synthesis of Bifunctional Er^{3+}/Yb^{3+}-Codoped $NaBiF_4$ Upconverting Nanoparticles for Nanothermometer and Optical Heater // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 514. P. 172–181. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.027
12. *Lu H., Hao H., Shi G., Gao Y., Wang R., Song Y., Zhang X.* Optical temperature sensing in β-$NaLuF_4$: Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+} Based on Thermal, Quasi-thermal and Non-Thermal Coupling Levels // RSC Adv. 2016. V. 60. № 6. P. 55307–55311. https://doi.org/10.1039/C6RA08311K
13. *Zhang Y., Xu S., Li X., Sun J., Zhang J., Zheng H., Zhong H., Hua R., Xia H., Chen B.* Concentration Quenching of Blue Upconversion Luminescence in Tm^{3+}/Yb^{3+} Co-Doped $Gd_2(WO_4)_3$ Phosphors under 980 and 808 nm Excitation // J. Alloys Compd. 2017. V. 709. P. 147–157. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.125
14. *Nanda K.K., Maisels A., Kruis F.E., Fissan H., Stappert S.* Higher Surface Energy of Free Nanoparticles // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 10. P. 106102. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.106102

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 852–860

УДК 541.123.6+549.76

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$

© 2021 г. М. А. Сухаренко[1, *], И. К. Гаркушин[1], А. В. Зубкова[1]

[1]Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

**e-mail: sukharenko_maria@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.
После доработки 08.04.2021 г.
Принята к публикации 09.04.2021 г.

Проведено разбиение на симплексы термодинамическим методом, описано химическое взаимодействие и построено древо фаз трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$. Проведен расчет температур плавления и составов эвтектических сплавов двойной $BaBr_2$–$BaSO_4$, квазидвойной NaBr–$BaSO_4$ систем методом Шредера, а также стабильных треугольников NaBr–$BaBr_2$–$BaSO_4$ и NaBr–Na_2SO_4–$BaSO_4$ трехкомпонентной взаимной системы методом Мартыновой–Сусарева. Методом ДТА подтверждено разбиение системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ и проведено экспериментальное исследование фазовых треугольников. Выявлены температуры плавления и составы сплавов, отвечающих точкам нонвариантных равновесий. Описаны равновесные состояния для каждого элемента тройной взаимной системы, построено древо кристаллизации. Проведен расчет основных термодинамических параметров тройных эвтектических сплавов.

Ключевые слова*:* физико-химический анализ, фазовые диаграммы, сульфат бария, эвтектика

DOI: 10.31857/S0002337X21080303

ВВЕДЕНИЕ

Сульфат бария в силу низкой растворимости в воде и в соляной кислоте не является токсичным для организма человека в отличие от всех растворимых солей бария, поэтому его применяют в качестве рентгеноконтрастного вещества для рентгенографического исследования органов пищеварения, а также в качестве контрастирующего агента в хирургии [1–3], так как тяжелые атомы бария хорошо поглощают рентгеновское излучение.

Мелкодисперсный сульфат бария применяется в нефтедобыче для приготовления буровых растворов. Этот способ можно реализовать непосредственно в условиях буровой, что обеспечит существенную экономию времени и средств [4].

Поскольку сульфат бария нерастворим в органических растворителях, он применяется как клеевая краска. Он используется также в качестве наполнителя для фото- и писчей бумаги, для линолеума и пластмасс и для некоторых лакокрасочных материалов [5, 6]. Ионы бария способствуют окрашиванию пламени в зеленый цвет, поэтому сульфат бария применяют как цветовой компонент для пиротехнических средств.

Благодаря столь широкой области применения свойства сульфата бария (оптические, люминесцентные, радиационные) исследуются во всем мире [7, 8], предлагаются методы получения наночастиц и нанопоршков $BaSO_4$ [9].

Исследование фазовых диаграмм различных солевых систем, включающих сульфат бария, является актуальной задачей современного материаловедения, поскольку разработка новых составов и изучение их свойств невозможны без детального исследования фазовых диаграмм [10].

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$, а также расчет термодинамических параметров тройных эвтектических сплавов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исследована фазовая диаграмма трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Cl^-,SO_4^{2-}$ [11], в которой протекает реакция обмена

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl.$$

Таблица 1. Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ

Вещество	M, г/моль	$t_{пл}$, °C	Полиморфный переход, °C	$\Delta_f H°$*, кДж/моль	$\Delta_f G°$*, кДж/моль	Источник
NaBr	102.89	747.00	–	−361.19	−349.13	[11]
Na_2SO_4	142.04	884.00	714.00	−1389.50	−1271.73	[11]
$BaBr_2$	297.14	857.00		−757.81	−738.72	[12]
$BaSO_4$	233.43	1580.00	1150.00	−1459.85	−1348.78	[12]

Квадрат составов данной системы разбивается стабильной диагональю $NaCl–BaSO_4$ на два стабильных треугольника – $NaCl–BaCl_2–BaSO_4$ и $NaCl–Na_2SO_4–BaSO_4$, в каждом из которых образуется тройная эвтектика. Предполагается, что фазовая диагамма трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ будет иметь одинаковую топологию с системой $Na^+,Ba^{2+}\|Cl^-,SO_4^{2-}$.

Трехкомпонентная взаимная система $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ состоит из четырех индивидуальных веществ. Термические и термодинамические свойства простых веществ, входящих в состав системы, приведены в табл. 1 [12, 13]. Элементами огранения трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ являются четыре двухкомпонентные эвтектические системы: $NaBr–BaBr_2$, $NaBr–Na_2SO_4$, $Na_2SO_4–BaSO_4$, $BaBr_2–BaSO_4$ [14–16].

Разбиение на симплексы трехкомпонентной взаимной системы провели термодинамическим методом [17]. В системе $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ в точке полной конверсии K протекает реакция обмена

$$BaBr_2 + Na_2SO_4 \rightleftarrows 2NaBr + BaSO_4.$$

По данным, представленным в табл. 1, провели термодинамический расчет $\Delta_r H^\circ_{298}$ и $\Delta_r G^\circ_{298}$:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2\Delta_f H^\circ_{298}(NaBr) + \Delta_f H^\circ_{298}(BaSO_4) - $$
$$- (\Delta_f H^\circ_{298}(BaBr_2) + \Delta_f H^\circ_{298}(Na_2SO_4) =$$
$$= 2(-361.19) + (-1459.85) -$$
$$- ((-757.81) + (-1389.50)) = -39.92 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 2\Delta_f G^\circ_{298}(NaBr) + \Delta_f G^\circ_{298}(BaSO_4) -$$
$$- (\Delta_f G^\circ_{298}(BaBr_2) + \Delta_f G^\circ_{298}(Na_2SO_4) =$$
$$= 2(-349.13) + (-1348.78) -$$
$$- ((-738.72) + (-1271.73)) = -36.59 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, для стандартных условий получаем

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -34.9 \text{ кДж}, \ \Delta_r G^\circ_{298} = -36.6 \text{ кДж}.$$

Как видно из термодинамических характеристик, равновесие смещено в сторону пары солей NaBr и $BaSO_4$. Это будет стабильная диагональ квадрата составов.

Рассчитаем тепловой эффект и энергию Гиббса для этой реакции при температуре, приближенной к температуре начала реакции. Для этого воспользуемся данными [18]. Предположим, что реакция начинает протекать при 900 K. Исходные данные для расчета при этой температуре сведены в табл. 2

$$\Delta_r H_{900} = 2\Delta_f H_{900}(NaBr) + \Delta_f H_{900}(BaSO_4) -$$
$$- (\Delta_f H_{900}(BaBr_2) + \Delta_f H_{900}(Na_2SO_4) =$$
$$= 2(-374.95) + (-1532.90) -$$
$$- ((-784.52) + (-1429.64)) = -68.64 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r G_{900} = 2\Delta_f G_{900}(NaBr) + \Delta_f G_{900}(BaSO_4) -$$
$$- (\Delta_f G_{900}(BaBr_2) + \Delta_f G_{900}(Na_2SO_4) =$$
$$= 2(-296.70) + (-1300.86) -$$
$$- ((-648.17) + (-1028.71)) = -47.41 \text{ кДж/моль}.$$

Получаем следующие значение теплового эффекта и энергии Гиббса:

$$\Delta_r H_{900} = -68.6 \text{ кДж}, \ \Delta_r G_{900} = -47.4 \text{ кДж}.$$

Как видно из расчетов, реакция протекает в прямом направлении. Продуктами реакции будет стабильная пара солей NaBr и $BaSO_4$. Секущая $NaBr–BaSO_4$ представляет собой общий элемент двух стабильных треугольников: $NaBr–BaBr_2–BaSO_4$ и $NaBr–Na_2SO_4–BaSO_4$. На рис. 1 приведено древо фаз трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$.

На основании приведенного древа фаз проведем прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в каждом симплексе системы. В стабильном треугольнике $NaBr–BaBr_2–BaSO_4$ кристаллизующимися фазами будут являться соли, лежащие в вершинах треугольника: NaBr, $BaBr_2$, $BaSO_4$. В стабильном треугольнике $NaBr–Na_2SO_4–BaSO_4$

Таблица 2. Энтальпия и энергия Гиббса образования индивидуальных компонентов системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ при 900 K

Вещество	$\Delta_f H_{900}$, кДж/моль	$\Delta_f G_{900}$, кДж/моль
NaBr	–37.95	–296.70
Na_2SO_4	–1429.64	–1028.71
$BaBr_2$	–784.52	–648.17
$BaSO_4$	–1532.90	–1130.86

будут кристаллизоваться следующие твердые фазы: NaBr, $BaSO_4$, ограниченный твердый раствор (**ОТР**) на основе сульфата натрия (фаза α).

Из четырех двухкомпонентных систем огранения исследуемой трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ в литературе приведены данные по трем системам.

Двухкомпонентная система NaBr–Na_2SO_4. По системе имеются следующие данные [14]:

1) наблюдается образование двойной эвтектики с температурой плавления 625°C и составом 55 экв. % Na_2SO_4 + 45 экв. % NaBr, твердые фазы: NaBr, α-Na_2SO_4;

2) двойная эвтектика образуется при 640°C и составе 58 экв. % Na_2SO_4 + 42 экв. % NaBr, твердые фазы: NaBr, α-Na_2SO_4.

Экспериментально нами подтвержден второй вариант, поэтому для дальнейших исследований принимаем его.

Двухкомпонентная система NaBr–$BaBr_2$. По системе имеются следующие данные [15]:

1) в системе происходит образование эвтектики с температурой плавления 592°C и составом 59.5 экв. % $BaBr_2$, твердые фазы: NaBr, $BaBr_2$;

2) образование двойной эвтектики происходит при температуре 596°C и составе 60 экв. % $BaBr_2$;

3) эвтектика образуется при 594°C и 42 мол. % $BaBr_2$.

Экспериментально подтвержден второй состав – 60 экв. % $BaBr_2$ + 40 экв. % NaBr. Температура плавления эвтектики, определенная экспериментально, составила 625°C.

Двухкомпонентная система Na_2SO_4–$BaSO_4$. В системе со стороны сульфата натрия образуется ограниченный твердый раствор на основе α-Na_2SO_4 с максимумом температуры кристаллизации при 917°C и 83 экв. % Na_2SO_4; образуется эвтектика при температуре 913°C и составе 80 экв. % Na_2SO_4 + 20 экв. % $BaSO_4$. Твердые фазы – α-$BaSO_4$ и α-ОТР на основе сульфата натрия [16].

Для неизученных двойной $BaBr_2$–$BaSO_4$ и квазидвойной NaBr–$BaSO_4$ систем проведем расчет температур плавления и составов двойных эвтектических сплавов методом Шредера [19]

$$\ln x_i = \frac{\Delta_m H_i \left(T_e - T_{m,i}\right)}{R T_{m,i} T_e}, \qquad (1)$$

где x_i – мольная доля вещества i в расплаве; $\Delta_m H_i$ – энтальпия плавления вещества i, Дж/моль; T_e – температура плавления сплава эвтектического состава, K; $T_{m,\,i}$ – температура плавления чистого вещества i, K; R – газовая постоянная = = 8.314 Дж/(моль K).

Результаты расчета приведены в табл. 3.

Для расчета содержания компонентов и температур плавления эвтектических смесей в стабильных треугольниках трехкомпонентной взаимной системы воспользуемся расчетным методом Мартыновой–Сусарева [20] с использованием программного комплекса [21], в который занесены данные по температурам плавления исходных веществ, температурам плавления и составам эвтектических смесей и квазидвойной эвтектики.

Полученные в результате расчета данные по температурам плавления и составам сплавов тройных эвтектик для стабильных треугольников трехком-

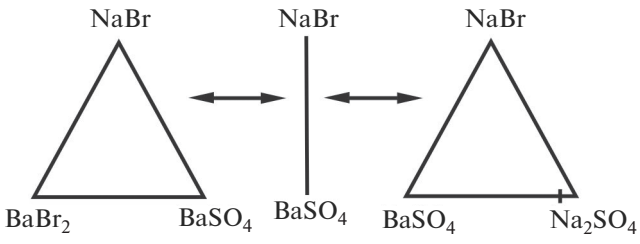


Рис. 1. Древо фаз трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$.

Таблица 3. Составы и температуры плавления двойных эвтектических сплавов e_4 и e_5, рассчитанные методом Шредера

Компонент	Состав системы		Температура плавления	
	мол. %	экв. %	K	°C
$BaBr_2$–$BaSO_4$				
$BaBr_2$	15.0	15.0	1074	801
$BaSO_4$	85.0	85.0		
$NaBr$–$BaSO_4$				
NaBr	90.0	81.5	984	711
$BaSO_4$	10.0	18.5		

Таблица 4. Результаты расчета температур плавления и составов тройных эвтектических сплавов в стабильных треугольниках трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$

Система	Содержание компонентов, мол. %			Содержание компонентов, экв. %			Температура плавления эвтектических смесей	
	1-й	2-й	3-й	1-й	2-й	3-й	K	°C
$NaBr$–Na_2SO_4–$BaSO_4$	55.5	38.3	6.2	38.4	53.0	8.6	903	630
$NaBr$–$BaBr_2$–$BaSO_4$	53.7	40.3	6.0	36.7	55.1	8.2	857	584

понентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ сведены в табл. 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ и элементах ее ограничения проводили с помощью дифференциального термического анализа (**ДТА**) [22–24] на установке с верхним подводом термопар. Установка включает печь шахтного типа, в которую опускаются платиновые микротигли (изделия № 108-1, № 108-2, № 108-3 по ГОСТ 13498-68) с исследуемым составом и с индифферентным веществом – свежепрокаленным Al_2O_3 (“ч. д. а.”). Холодные спаи термостатировали при 0°C с помощью сосуда Дьюара с тающим льдом. Сигнал от термопар поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал с выводом на компьютер. На нем фиксировали температурную и дифференциальную кривые [25, 26]. Градуировку термопары осуществляли по известным температурам плавления и образования полиморфных модификаций безводных неорганических солей [12, 13, 27]. Исследования проведены до 750°C.

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 K/мин. Точность измерения температур ±2.5 K при точности взвешивания составов ±0.0001 г на аналитических весах VIBRA HT. Составы всех смесей, используемых в настоящей работе, выражены в мол. % (при использовании расчетов) и экв. % (в экспериментах). Температуры в расчетных формулах приведены в Кельвинах, в эксперименте – в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

В работе использовались следующие реактивы: NaBr – “х. ч.” (ТУ 6-09-5331-87, содержание основного вещества 99.9%), $BaBr_2$ – “х. ч.” (ТУ 6-09-3633-79, содержание основного вещества 99.9%), Na_2SO_4 – “ч. д. а.” (ТУ 6-09-04-80-82, содержание основного вещества 99.0 мас. %), $BaSO_4$ – “ч. д. а.” (ГОСТ 4463-76, содержания основного вещества 99.0%). Температуры плавления исходных солей, определенные методом ДТА (при точности измерения ±2.5°C), равны: NaBr – 747°C, $BaBr_2$ – 857°C, Na_2SO_4– 884°C, т.е. влияние имеющихся примесей на температуры плавления ис-

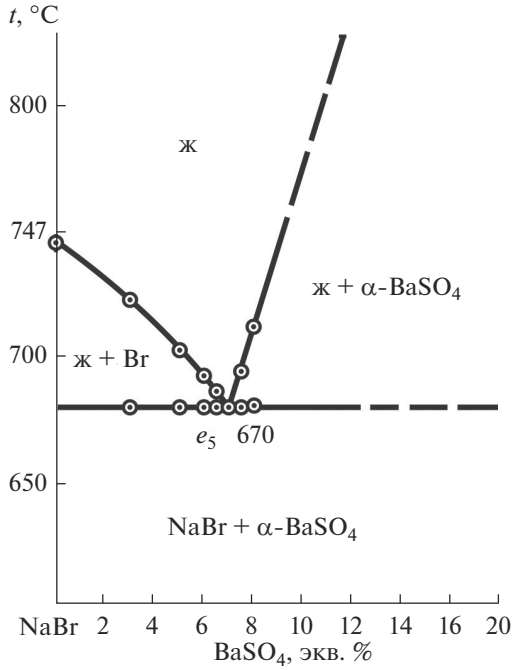


Рис. 2. *t–x*-диаграмма квазибинарной системы $NaBr–BaSO_4$.

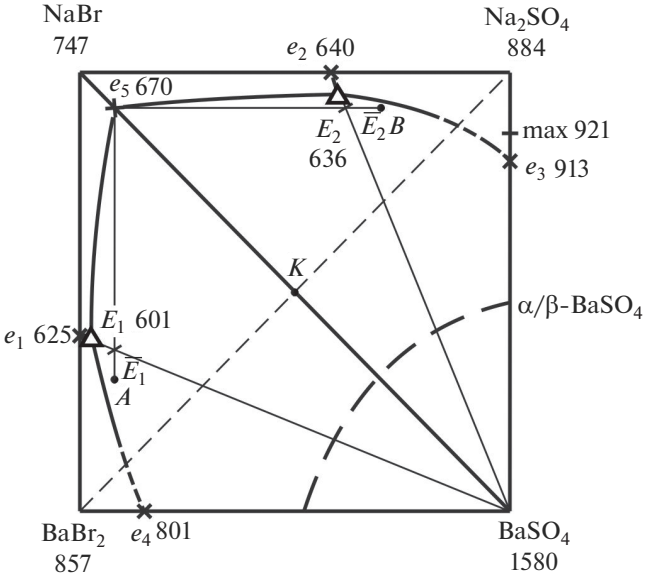


Рис. 3. Проекция фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ на квадрат составов.

ходных солей незначительно. Поэтому для всех четырех солей были приняты литературные данные [12, 13]. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с осушителем (силикагель).

Для подтверждения литературных данных было проведено экспериментальное исследование двухкомпонентной системы $NaBr–BaBr_2$. Выявлено некоторое несоответствие литературных данных и эксперимента. Установлены следующие координаты двойной эвтектики: состав 40 экв. % NaBr + + 60 экв. % $BaBr_2$, температура плавления 625°C. В дальнейших исследованиях использованы полученные нами данные.

С целью подтверждения разбиения на симплексы методом ДТА была исследована квазибинарная система $NaBr–BaSO_4$. *t-x*-диаграмма стабильной секущей $NaBr–BaSO_4$ приведена на рис. 2. Выявлены характеристики эвтектического сплава: температура плавления 670°C, состав 7 экв. % $BaSO_4$ + 93 экв. % NaBr.

Проекция фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ на квадрат составов приведена на рис. 3. По системе $BaBr_2–BaSO_4$ приняты расчетные данные табл. 2. Для экспериментального изучения стабильного треугольника $NaBr–BaBr_2–BaSO_4$ в поле кристаллизации сульфата бария был выбран двумерный политермический разрез, исходящий из квазибинарной эвтектики e_5 параллельно двойной стороне квадрата составов $NaBr–BaBr_2$ – e_5A (e_5 [93 экв. % NaBr + 7 экв. % $BaSO_4$], A [30 экв. % NaBr + 7 экв. % $BaSO_4$ + 63 экв. % $BaBr_2$]). *t–x*-диаграмма разреза приведена на рис. 4. Выявле-

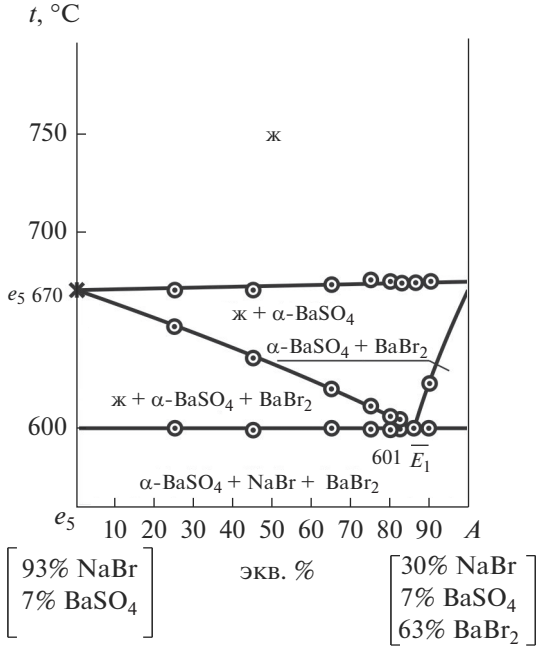


Рис. 4. *t–x*-диаграмма разреза e_5A.

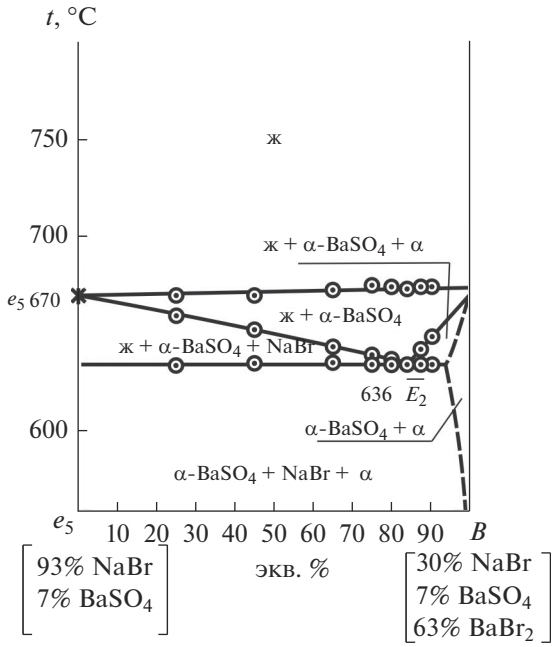


Рис. 5. *t*–*x*-диаграмма разреза e_5B.

на температура плавления тройной эвтектики E_1 (601°C) и соотношение в ней компонентов NaBr и $BaBr_2$. При изучении политермического разреза $BaSO_4 \rightarrow \overline{E_1} \rightarrow E_1$, проведенного из вершины сульфата бария через направление на эвтектику $\overline{E_1}$ с постоянным соотношением компонентов NaBr и $BaBr_2$, выявлен состав тройной эвтектики: 39.5 экв. % NaBr + 58.5 экв. % $BaBr_2$ + 2 экв. % $BaSO_4$.

Для экспериментального изучения стабильного треугольника NaBr–Na_2SO_4–$BaSO_4$ в поле кристаллизации сульфата бария был выбран двумерный политермический разрез e_5B (e_5 [93 экв. % NaBr + 7 экв. % $BaSO_4$], B [30 экв. % NaBr + 7 экв. % $BaSO_4$ + 63 экв. % Na_2SO_4]). *t*-*x*-диаграмма разреза приведена на рис. 5. Пересечением ветвей вторичной кристаллизации и эвтектической прямой определена температура плавления тройного эвтектического сплава E_2 (636°C) и соотношение в нем компонентов NaBr и Na_2SO_4. При исследовании политермического разреза $BaSO_4 \rightarrow \overline{E_2} \rightarrow E_2$ был выявлен состав сплава тройной эвтектики E_2: 40 экв. % NaBr + 55 экв. % Na_2SO_4 + 5 экв. % $BaSO_4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате термодинамического расчета энтальпий и энергий Гиббса реакции обмена при стандартной температуре и при 900 K установлено, что стабильными продуктами реакции являются соли NaBr и $BaSO_4$. Тройная взаимная система является необратимо-взаимной со стабильной диагональю NaBr–$BaSO_4$. Экспериментальное исследование методом ДТА подтвердило квазибинарный характер системы, из *t*–*x*-диаграммы которой (рис. 2) видно, что ликвидус представлен двумя ветвями кристаллизации – бромида натрия и сульфата бария. Фазовая диаграмма представлена четырьмя полями: однофазное поле жидкого состояния (Ж), поле совместного существования двух твердых фаз – NaBr + α-$BaSO_4$, два двухфазных поля – Ж + + NaBr и Ж + α-$BaSO_4$. В табл. 5 приведено сравнение данных, полученных на основе расчета методом Шредера и экспериментального изучения стабильной диагонали. Эвтектическому составу соответствует фазовое равновесие Ж ⇄ NaBr + + α-$BaSO_4$.

На *t*–*x*-диаграмме разреза e_5A (рис. 4) линия первичной кристаллизации представлена в виде плавной кривой, она соответствует кристаллизации из расплава сульфата бария (α-модификация). Линия вторичной кристаллизации представлена двумя ветвями. Ветвь $e_5\overline{E}_1$ соответствует совместной кристаллизации сульфата бария (α-модификация) и бромида натрия. Ветвь $A\overline{E}_1$ соответствует совместной кристаллизации сульфата бария (α-модификация) и бромида бария. В стабильном треугольнике NaBr–$BaBr_2$–$BaSO_4$ кристаллизу-

Таблица 5. Сравнение данных расчета по методу Шредера и эксперимента для состава квазидвойной эвтектики e_5

Прогноз/эксперимент/погрешность	Состав, экв. %		*T*, K
	1-й компонент	2-й компонент	
Прогноз	81.5	18.5	984
Эксперимент	93.0	7.0	943
Погрешность определения	11.5		4%

Таблица 6. Сравнение данных расчета методом Мартыновой–Сусарева и эксперимента для температур плавления и составов тройных эвтектических сплавов E_1 и E_2

Прогноз/результат/погрешность	Состав, экв. %			T, K
	1-й компонент	2-й компонент	3-й компонент	
		$NaBr–BaBr_2–BaSO_4$		
Прогноз	36.7	55.1	8.2	857
Результат	39.5	58.5	2.0	874
Погрешность определения	3.9			2%
		$NaBr–Na_2SO_4–BaSO_4$		
Прогноз	38.4	53.0	8.6	903
Результат	40.0	55.0	5.0	909
Погрешность определения	2.4			0.6%

ются три твердые фазы: бромид натрия, бромид бария и сульфат бария (α-фаза). Эти фазы подтверждают прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз (рис. 1).

t–x-диаграмма разреза e_5B (рис. 5) показывает, что ликвидус представлен плавной кривой, которая отвечает кристаллизации из расплава сульфата бария (α-модификация). Линия вторичной кристаллизации представлена двумя ветвями: сульфата бария и бромида натрия (ветвь $A\bar{E}_2$), сульфата бария и фазы α (ветвь $B\bar{E}_2$). В стабильном треугольнике кристаллизуются три твердые фазы: бромид натрия, фаза α и сульфат бария (α-модификация), что подтверждает прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз.

В табл. 6 приведены температуры плавления и составы тройных эвтектических сплавов по данным расчета методом Мартыновой–Сусарева и по данным эксперимента, проведенного методом ДТА. Видно, что погрешность определения незначительна.

Проекция ликвидуса трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ на квадрат составов представлена четырьмя полями кристаллизации: бромида натрия, бромида бария, сульфата бария (α- и β-модификации; α/β-переход $BaSO_4$ на квадрате составов (рис. 4) указан приближенно пунктиром) и ОТР на основе сульфата натрия (фаза α). Максимальное поле кристаллизации принадлежит сульфату бария – самому тугоплавкому компоненту, что также подтверждает необратимость превращения нестабильной пары солей Na_2SO_4 и $BaBr_2$ в стабильные NaBr и $BaSO_4$. В табл. 7 приведены фазовые равновесия для различных элементов фазовой диаграммы трехком-

Таблица 7. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$

Элементы диаграммы	Фазовое равновесие
	Поля
$e_1E_1e_5E_2e_2$	Ж ⇄ NaBr
$e_1E_1e_4$	Ж ⇄ $BaBr_2$
$e_2E_2e_3$	Ж ⇄ α
$e_4E_1e_5E_2e_3$	Ж ⇄ α-$BaSO_4$
	Линии
e_1E_1	Ж ⇄ NaBr + $BaBr_2$
e_4E_1	Ж ⇄ $BaBr_2$ + α-$BaSO_4$
$E_1e_5E_2$	Ж ⇄ NaBr + α-$BaSO_4$
e_2E_2	Ж ⇄ NaBr + α
e_3E_2	Ж ⇄ α + α-$BaSO_4$
	Точки
E_1	Ж ⇄ NaBr + $BaBr_2$ + α-$BaSO_4$
E_2	Ж ⇄ NaBr + α + α-$BaSO_4$

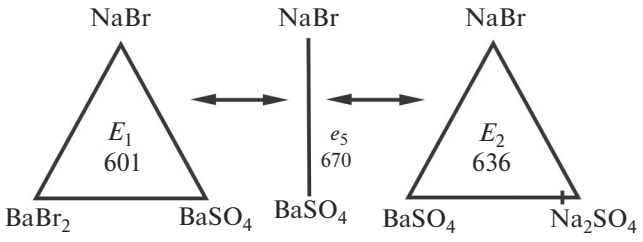


Рис. 6. Древо кристаллизации трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$.

Таблица 8. Результаты расчета термодинамических свойств изученных эвтектических составов e_5, E_1 и E_2

Эвтектический состав, экв. %	$\Delta_m S_e$		$\Delta_m H_e$		$\Delta_m H_V$, МДж/м^3	ρ, кг/м^3	C_p	
	Дж/(моль K)	Дж/(г K)	кДж/моль	кДж/кг			Дж/(моль K)	Дж/(кг K)
e_5: 943K; 93% NaBr + 7% $BaSO_4$	25.6	0.24	24.1	223.9	741.3	3311.5	53.3	494.8
E_1: 874K; 39.5% NaBr + + 58.5% $BaBr_2$ + + 2% $BaSO_4$	26.8	0.14	23.4	125.9	438.2	3480.8	54.7	293.5
E_2: 909K; 40% NaBr + + 55% Na_2SO_4 + + 5% $BaSO_4$	23.4	0.19	21.3	173.0	528.9	3057.0	83.4	678.1

понентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$. Полученные результаты позволили построить древо кристаллизации трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ (рис. 6). Видно, что самая низкоплавкая эвтектика E_1 (601°C) принадлежит стабильному треугольнику NaBr–$BaBr_2$–$BaSO_4$.

Для квазидвойного и тройных эвтектических сплавов e_5, E_1 и E_2 трехкомпонентной взаимной системы был проведен расчет основных термодинамических свойств. Результаты расчета сведены в табл. 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено разбиение на симплексы трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ термодинамическим методом, которое подтверждено данными ДТА. Построены древо фаз и древо кристаллизации системы. Рассчитаны температуры плавления и составы эвтектических сплавов двойной $BaBr_2$–$BaSO_4$ и квазидвойной NaBr–$BaSO_4$ систем методом Шредера. Рассчитаны температуры плавления и составы сплавов тройных эвтектик стабильных треугольников трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ методом Мартыновой–Сусарева и показана удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных данных.

Проведено экспериментальное исследование стабильных треугольников трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ методом ДТА. Выявлены координаты тройных эвтектических сплавов, для которых выполнен расчет основных термодинамических свойств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кутырева М.П., Ханнанов А.А., Улахович Н.А. и др.* Рентгеноконтрастное средство на основе бария сульфата и способ его получения: Патент РФ 2603480. Б.И. № 33. 3 с.
2. *Захаров В.Д., Кислицына Н.М., Новиков С.В и др.* Анализ результатов хирургического лечения макулярных разрывов большого диаметра с применением различных модификаций методики “Инвертированного лоскута” с использованием в качестве контрастирующего агента оригинальной суспензии “Витреоконтраст” // Практическая медицина. 2018. № 5. С. 128–134.
3. *Максакова Е.А.* Возможности рентгеноскопии с использованием сульфата бария в диагностике аксиальных грыж пищеводного отдела диафрагмы // Бюллетень медицинских интернет-конференций. 2014. Т. 4. № 11. С. 1212.
4. *Овчинников П.В., Кузнецов Ю.С., Артамонов В.Ю. и др.* Волновая технология приготовления бурового раствора, утяжеленного тонкодисперсным сульфатом бария // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. 2020. № 5. С. 47–51. https://doi.org/10.33285/0130-3872-2020-5(329)-47-51
5. *Бузинер Л.Ю.* Пигменты и функциональные наполнители для порошковых красок в ассортименте фирмы “Афая” // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. № 12. С. 13–15.
6. *Володина В.В., Репин В.В.* Возможность использования синтетического сульфата бария для улучшения оптических свойств лакокрасочных материалов строительного назначения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. № 3. С. 28–29.
7. *Chanthimaab N., Prongsamronga P., Kaewkhaoabc J., Limsuwancd P.* Simulated Radiation Attenuation Prop-

erties of Cement Containing with $BaSO_4$ and PbO // Procedia Eng. 2012. V. 32. P. 976–981.

8. *Hosseini S., Farhadi K., Banisaeid S.* Improving Particle Size of $BaSO_4$ with a Unique Glycerol Base Method and Its Impact on the Negative Active Material of the Lead-Acid Battery // J. Energy Storage. 2019. V. 21. P. 139–148.
9. *Jiaa Z., Haoa S., Liub K.* Synthesis of $BaSO_4$ Nanoparticles with a Membrane Reactor: Parameter Effects on Membrane Fouling // J. Membr. Sci. 2017. V. 543. P. 277–281.
10. *Гаркушин И.К., Рагрина М.С., Сухаренко М.А.* Название статьи // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 94–98. https://doi.org/10.7868/S0044457X18010130
11. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 2. М.-Л.: АН СССР, 1961. 585 с.
12. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. 1. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.
13. Термические константы веществ. Вып. IX. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra / Под ред. Глушко В.П. М., 1979. 574 с.
14. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
15. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 416 с.
16. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы. М.-Л.: АН СССР, 1961. 848 с.
17. *Бергман А.Г., Бухалова Г.А.* Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексообразованием // Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1952. Т. 21. С. 228–249.
18. *Barin I., Platzki G.* Thermochemical Data of Pure Substances. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6945 1 Weinheim. Federal Republic of Germany. 1995. Third Edition. 1885 p.
19. *Гаркушин И.К., Колядо А.В., Дорохина Е.В.* Расчет и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 191 с.
20. *Гаркушин И.К., Сухаренко М.А., Дёмина М.А.* Физико-химический анализ в материаловедении: уч. пособие. Самара: Самар.гос.техн. ун-т, 2014. 414 с.
21. *Мощенская Е.Ю.* Програмный комплекс для моделирования фазовых диаграмм “состав-температура” и “состав-ток” в физико-химическом анализе солевых и металлических систем / Свид. РФ 2006613134. 2006.
22. Словарь-справочник по физико-химическому анализу / Сост. Гаркушин И.К., Истомова М.А. Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2012. 237 с.
23. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара: ПО “СамВен”, 1996. 270 с.
24. *Шестак Я.* Теория термического анализа. Физико-химические свойства неорганических веществ; Пер.с англ. М.: Мир, 1987. 456 с.
25. *Мощенский Ю.В.* Дифференциальный сканирующий колориметр ДСК-500 // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
26. *Мощенский Ю.В.* Микрокалориметр ДСК: Метод. указ. к лаб. работе. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2004. 19 с.
27. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 395.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 861–865

УДК 536.413:546.185

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ НОВОГО СЕМЕЙСТВА ФОСФАТОВ – АНАЛОГОВ α-$CaMg_2(SO_4)_3$

© 2021 г. В. И. Петьков[1, *], Д. А. Лавренов[1], А. М. Ковальский[2]

[1]Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

[2]Национальный исследовательский технологический университет "Московский институт стали и сплавов", Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

**e-mail: petkov@chem.unn.ru*

Поступила в редакцию 23.02.2021 г.
После доработки 03.04.2021 г.
Принята к публикации 05.04.2021 г.

$BiFe_2(PO_4)_3$ и твердый раствор $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ ($0 < x < 1$), образующие изоструктурное семейство с α-$CaMg_2(SO_4)_3$ (пр. гр. $P6_3/m$), получены упариванием раствора солей с последующей термообработкой и исследованы с помощью порошковой рентгенографии и электронно-зондового микроанализа. Методом терморентгенографии определены параметры теплового расширения фосфатов в диапазоне от 173 до 473 K. При изменении температуры фосфаты расширяются анизотропно, не претерпевая полиморфных переходов. $BiFe_2(PO_4)_3$ и твердый раствор $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ относятся к низкорасширяющимся материалам, средние коэффициенты линейного расширения которых α_{av} меньше 2×10^{-6} K^{-1}.

Ключевые слова: фосфаты, синтез, фазообразование, рентгенография, термический анализ

DOI: 10.31857/S0002337X2108025X

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты с тетраэдрическими оксоанионами PO_4 представляют собой разнообразный в структурном отношении класс неорганических соединений [1]. Интерес к ним как новым перспективным материалам появился у исследователей благодаря уникальному сочетанию у некоторых фосфатов химической и радиационной стойкости в различных экстремальных условиях, высокой термической стабильности и стойкости к термоударам, повышенной трещиностойкости [2–7].

Замещение атомов натрия в известном фосфате $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ [3, 8] со структурой NASICON элементами в степени окисления 3+ позволило нам синтезировать еще не изученные фосфаты $M^{3+}Fe_2(PO_4)_3$ и, в более общем случае, $MM'_2(PO_4)_3$ (M' = Fe, Cr). В качестве M-катионов были выбраны висмут и сурьма, обладающие большими ионными радиусами и поляризуемостью неподеленной электронной пары, которые способствуют появлению у кристаллов фосфатов магнитных и диэлектрических свойств.

Изоструктурные $BiFe_2(PO_4)_3$ и твердый раствор $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ относятся к новому для фосфатов, но известному для сульфатов структурному типу α-$CaMg_2(SO_4)_3$ (пр. гр. $P6_3/m$) [9, 10]. Сопоставление структур $BiFe_2(PO_4)_3$ ($Z = 6$, пр. гр. $P6_3/m$, $a = 14.3115$, $c = 7.4311$ Å) и изоформульного фосфата $NaZr_2(PO_4)_3$ со структурой NASICON ($Z = 6$, пр. гр. $R\bar{3}c$, $a' = 8.8045$, $c' = 22.7585$ Å) [11] показывает определенное сходство (рис. 1). Они принадлежат гексагональной сингонии. Элементарная ячейка структуры $NaZr_2(PO_4)_3$ утраивается (a' немного меньше a и $c' \approx 3c$) по отношению к элементарной ячейке $BiFe_2(PO_4)_3$, а атомы Bi и Fe заменены на Na и Zr соответственно. Хотя между пр. гр. $R\bar{3}c$ и $P6_3/m$ нет прямого соответствия группа симметрии–подгруппа, сходство очевидно в отношении связи цепей с помощью тетраэдров PO_4. Различие между структурами заключается в природе и укладке колонок. В $BiFe_2(PO_4)_3$ присутствуют два типа цепочек: одна – бесконечные колонки из соединенных друг с другом по ребрам BiO_6-октаэдров, вторая – столбцы димеров Fe_2O_9 (рис. 1а). В $NaZr_2(PO_4)_3$ реализован только один тип колонок – с одним NaO_6- и двумя ZrO_6-октаэдрами. По аналогии с димерами Fe_2O_9 образованные в $NaZr_2(PO_4)_3$ фрагменты ...–ZrO_6–□–ZrO_6–Na–ZrO_6–... укладываются в колонку с образованием пустых тригональных призм (□) из атомов кислорода, а эти колонки свя-

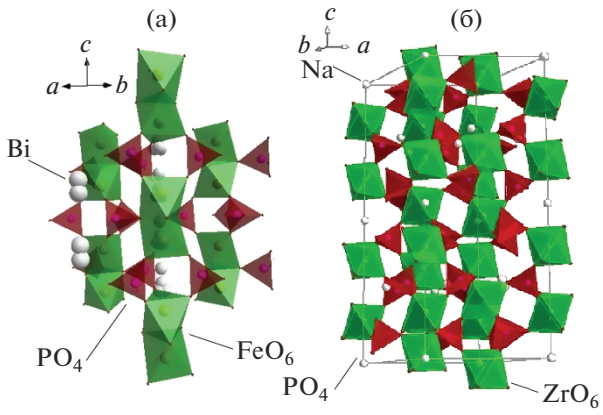


Рис. 1. Фрагменты структуры $BiFe_2(PO_4)_3$ (а) и $NaZr_2(PO_4)_3$ (б).

зываются друг с другом через изолированные фосфатные тетраэдры, образуя трехмерный каркас (рис. 1б).

Для использования материалов при повышенных температурах необходимы сведения о термическом поведении кристаллических веществ: анизотропии теплового расширения, фазовых и структурных преобразованиях. Цель данной работы – изучение характеристик теплового расширения первых представителей фосфатов с новым типом строения (структурный тип α-$CaMg_2(SO_4)_3$) – $BiFe_2(PO_4)_3$ и $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ – и влияния эффекта изовалентного замещения висмута на сурьму на параметры теплового расширения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы $BiFe_2(PO_4)_3$ и $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ ($x = 0$, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0) были получены упариванием раствора солей с последующей термообработкой. При синтезе использовали реагенты квалификации “х. ч.”. Для синтеза фосфатов стехиометрические количества Bi_2O_3 и Fe_2O_3 или Bi_2O_3, Sb_2O_3 и $Cr(CH_3COO)_3$ растворяли при нагревании в растворе соляной кислоты. Затем при перемешивании добавляли раствор фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией образца. Реакционные смеси высушивали при 363–473 K, диспергировали и подвергали териообработке на воздухе при 873, 1073, 1273 K не менее 24 ч на каждой стадии. Поэтапный нагрев образцов чередовали с диспергированием для увеличения степени гомогенности.

Контроль химического состава и однородности полученных фосфатов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа (**РЭМ**) JEOL JSM-7600F. Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-MaxN 20. Погрешность при определении элементного состава образцов составляла не более 2 ат. %.

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.54178$ Å, диапазон углов $2\theta = 10°–60°$). Рентгенофазовый анализ (**РФА**) использовали для установления фазового состава образцов в процессе их получения после каждого этапа изотермического обжига и контроля однофазности полученных фосфатов.

Использование терморентгенографии позволило получить прямую информацию о тепловом расширении кристаллической решетки и преобразовании кристаллической структуры, фиксирующихся по термическому изменению дифракционной картины. Температурную съемку осуществляли на том же дифрактометре с использованием температурной приставки Anton Paar TTK 450 с дискретным режимом изменения температуры в интервале от 173 до 473 K с шагом 50 K. В качестве внутреннего стандарта при съемке использовали кристаллический Si. Параметры элементарных ячеек определяли по проиндицированным рентгенограммам. Охлаждение образцов проводили контролируемым потоком жидкого азота. Перед началом съемки образцы выдерживали при заданной температуре в течение 10 мин. Скорость нагревания составляла 10 K/мин. Температуру измеряли термометром сопротивления Pt100 RTD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные фосфаты $BiFe_2(PO_4)_3$ и $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ представляли собой поликристаллические порошки. Результаты РЭМ и микрозондового анализа показали, что образцы гомогенны и представляют собой частицы различной формы (рис. 2), их химический состав соответствует теоретическому в пределах погрешности метода.

Отжиг образцов $BiFe_2(PO_4)_3$, $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ при 1073 K приводил к образованию однофазных продуктов. По данным РФА, образцы кристаллизуются в структурном типе α-$CaMg_2(SO_4)_3$ (пр. гр. $P6_3/m$). Рентгенограммы образцов $Sb_xBi_{1-x}Cr_2(PO_4)_3$ аналогичны рентгенограмме $BiFe_2(PO_4)_3$, но наблюдается плавное смещение дифракционных максимумов (рис. 3). Повышение температуры увеличивает интенсивности отражений на рентгенограммах, что свидетельствует о росте степени кристалличности фосфатов. $BiFe_2(PO_4)_3$ является конгруэнтно плавящимся при температуре 1313 ± 5 K химическим соединением. Фосфаты $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$) устойчивы до 1473 K.

Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек образцов $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$

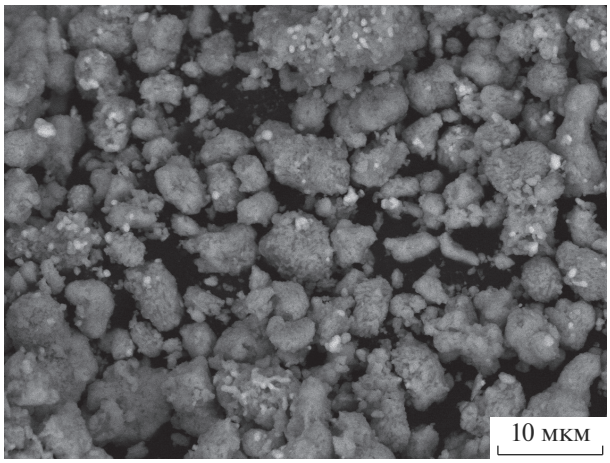


Рис. 2. РЭМ-изображение порошка $BiFe_2(PO_4)_3$.

была аппроксимирована линейно (a = 14.174 + + 0.116x, c = 7.4046 – 0.0664x, V = 1287.4 + 7.56x, x = 0–1.0). Монотонное изменение параметров ячеек с ростом x свидетельствует об образовании неограниченного твердого раствора в соответствии с правилом Вегарда.

Тепловое расширение $BiFe_2(PO_4)_3$ и твердого раствора $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$, изученное в области температур от 173 до 473 K, оказалось анизотропным: прослеживается тенденция незначительного изменения параметра c и увеличения параметра a с ростом температуры (рис. 4). Температурная зависимость для параметров элементарной ячейки $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$, так же как и концентрационная, может быть аппроксимирована линейно; для $BiFe_2(PO_4)_3$: $a = 14.301 + 6 \times 10^{-5}T$, $c = 7.4261 - 3 \times \times 10^{-5}\,T$, $V = 1315.4 + 0.0057\,T$. По результатам терморентгенографических измерений вычислены количественные характеристики теплового расширения (табл. 1).

Тепловое расширение напрямую зависит от типа и силы химических связей в структуре: чем больше деформируются связи между атомами, тем ангармоничнее колебания, больше их амплитуда и больше тепловое расширение. При изменении температуры PO_4-полиэдры могут лишь разворачиваться друг относительно друга вокруг

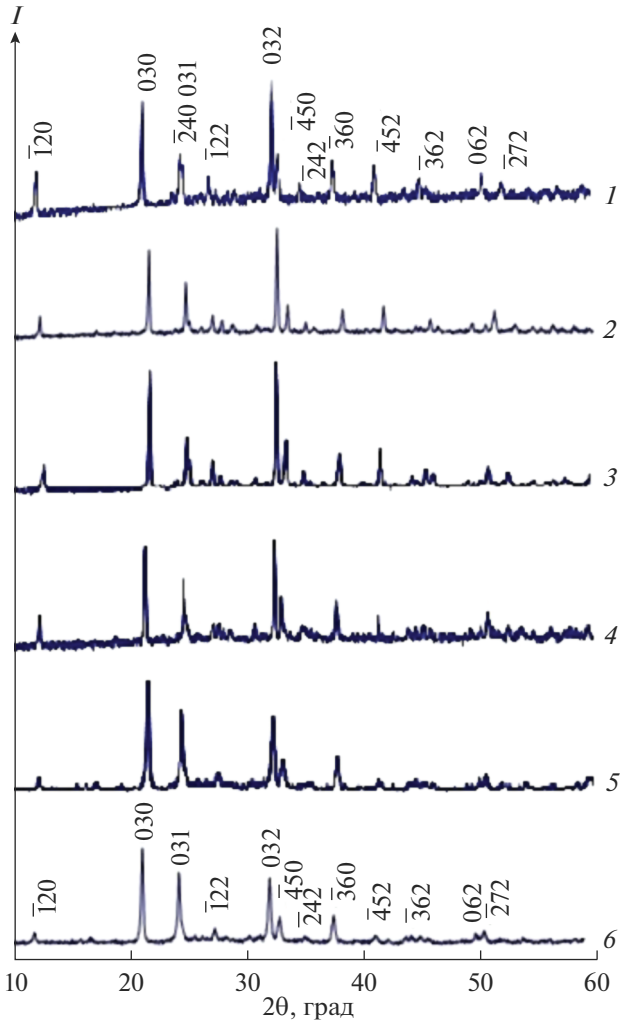


Рис. 3. Рентгенограммы фосфатов: *1* – $BiFe_2(PO_4)_3$, *2* – $BiCr_2(PO_4)_3$, *3* – $Sb_{0.25}Bi_{0.75}Cr_2(PO_4)_3$, *4* – $Sb_{0.5}Bi_{0.5}Cr_2(PO_4)_3$, *5* – $Sb_{0.75}Bi_{0.25}Cr_2(PO_4)_3$, *6* – $SbCr_2(PO_4)_3$.

общих атомов кислорода, практически не изменяя свои конфигурацию и размер [12]. В то же время, Bi^{3+} и Sb^{3+}, являясь электронными аналогами (близки значения электроотрицательностей, электронное строение, тип химической связи), имеют высокую поляризуемость, а наличие заполненных *ns*-орбиталей, вакантных *np*- и

Таблица 1. Коэффициенты теплового расширения и анизотропия фосфатов $Sb_xBi_{1-x}Cr_2(PO_4)_3$

x	$\alpha_a \times 10^6$, K^{-1}	$\alpha_c \times 10^6$, K^{-1}	$\alpha_{av} \times 10^6$, K^{-1}	$\alpha_V \times 10^6$, K^{-1}	$\lvert\alpha_a - \alpha_c\rvert \times 10^6$, K^{-1}
0	4.9	–4.1	1.9	5.7	9.0
0.25	4.2	–2.7	1.9	5.7	6.9
0.50	2.1	–2.7	0.5	1.5	4.8
0.75	2.1	–2.7	0.5	1.5	4.8
1.0	4.9	–5.5	1.4	4.3	10.4

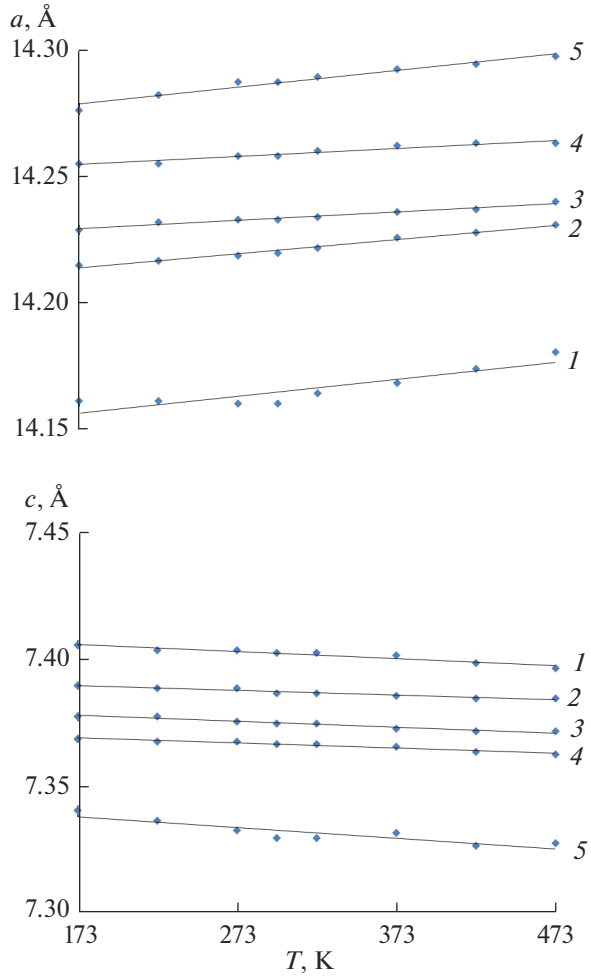


Рис. 4. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек фосфатов $Sb_xBi_{1-x}Cr_2(PO_4)_3$: $x = 0$ (*1*), 0.25 (*2*), 0.50 (*3*), 0.75 (*4*), 1.0 (*5*) (размер экспериментальных точек соответствует неопределенности 0.003 Å).

nd-оболочек приводит к относительно легкой деформации внешних электронных оболочек. В $BiFe_2(PO_4)_3$ и $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ бесконечные колонки из соединенных друг с другом по ребрам BiO_6- или $(Bi,Sb)O_6$-октаэдров сильно деформированы в отличие от столбцов димеров (Fe_2O_9 или Cr_2O_9) меньшего размера [11]. Таким образом, расположение слоев полиэдров $(Bi/Bi,Sb)O_6$ в структуре обусловливает наибольшее тепловое расширение. Поскольку цепочки $(Bi/Bi,Sb)O_6$-октаэдров и димеров $(Fe_2/Cr_2)O_9$ ориентированы параллельно оси *c*, свидетельствуя о наибольшей прочности связи в данном направлении, можно ожидать проявления наименьшего теплового расширения именно вдоль оси *c*, что подтверждается экспериментальными данными (табл. 1). Для $BiFe_2(PO_4)_3$ ($\alpha_a = 4.0 \times 10^{-6}$ K^{-1}, $\alpha_c = -3.1 \times 10^{-6}$ K^{-1}, $\alpha_{av} = 1.6 \times 10^{-6}$ K^{-1}) и образцов твердого раствора $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ характерны противоположные по знаку и близкие по величине коэффициенты теплового линейного расширения (**КТЛР**), что должно помочь в поиске новых керамик с регулируемым, в том числе ультрамалым, расширением.

Следствием различного теплового расширения в различных направлениях у однофазного материала являются механические напряжения на границах зерен, достаточные для того, чтобы вызвать растрескивание и нарушение сплошности изделия. Минимальной анизотропией расширения при небольшом значении среднего КТЛР характеризуются $Sb_{0.5}Bi_{0.5}Cr_2(PO_4)_3$ и $Sb_{0.75}Bi_{0.25}Cr_2(PO_4)_3$, для которых $\alpha_{av} = 0.5 \times 10^{-6}$ K^{-1} и $|\alpha_a - \alpha_c| = 4.8 \times 10^{-6}$ K^{-1}. Изменяя состав твердого раствора, можно получать материалы с регулируемыми малыми КТЛР и анизотропией расширения [13]. Описанные фосфаты характеризуются малыми КТЛР и анизотропией расширения и относятся к низкорасширяющимся материалам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изоструктурные $BiFe_2(PO_4)_3$ и твердый раствор $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ – первые представители фосфатов со структурой типа α-$CaMg_2(SO_4)_3$ (пр. гр. $P6_3/m$) – получены упариванием раствора солей с последующей термообработкой.

Определены параметры теплового расширения фосфатов в интервале температур от 173 до 473 K. Изученные фосфаты характеризуются малыми КТЛР ($\alpha_{av} < 2 \times 10^{-6}$ K) и относятся к низкорасширяющимся материалам. Изменяя состав твердого раствора $Bi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$, можно получать материалы с регулируемыми малыми КТЛР ($0.5 \times 10^{-6} \le \alpha_{av} \le 1.9 \times 10^{-6}$ K^{-1}) и анизотропией расширения ($4.8 \times 10^{-6} \le |\alpha_a - \alpha_c| \le 10.4 \times 10^{-6}$ K^{-1}).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-29-12063“мк” и 20-33-90014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bohre A., Avasthi K., Pet'kov V.I.* Vitreous and Crystalline Phosphate High Level Waste Matrices: Present Status and Future Challenges // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 50. P. 1–14. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.032
2. *Barth S., Olazcuaga R., Gravereau P., Le Flem G., Hagenmuller P.* $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ – a New Member of the NASICON Family with Low Thermal Expansion // Mater. Lett. 1993. V. 16. № 2–3. P. 96–101. https://doi.org/10.1016/0167-577X(93)90031-R
3. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.* Complex Phosphates with the NASICON Structure ($M_xA_2(PO_4)_3$) // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. Suppl. P. 97–116.

4. *Петьков В.И.* Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 7. С. 606–637.
5. *Zhu Y., Kanamori K., Moitra N., Kadono K., Ohi S., Shimobayashi N., Nakanishi K.* Metal Zirconium Phosphate Macroporous Monoliths: Versatile Synthesis, Thermal Expansion and Mechanical Properties // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 225. P. 122–127. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.002
6. *Balaji D., Mandlimath T.R., Kumar S.P.* Influence of Tin Substitution on Negative Thermal Expansion of $K_2Zr_{2-x}Sn_xP_2SiO_{12}$ (x = 0–2) Phosphosilicates Ceramics // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 9. P. 13877–13885. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.181
7. *Rohde M., Cui Y., Ziebert C., Seifert H.J.* Thermophysical Properties of Lithium Aluminum Germanium Phosphate with Different Compositions // Int. J. Thermophis. 2020. V. 41. Art. 31. https://doi.org/10.1007/s10765-020-2607-0
8. *Masquelier C., Wurm C., Rodrıguez-Carvajal J., Gaubicher J., Nazar L.* A Powder Neutron Diffraction Investigation of the Two Rhombohedral NASICON Analogues: γ-$Na_3Fe_2(PO_4)_3$ and $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 2. P. 525–532. https://doi.org/10.1021/cm991138n
9. *Weil M.* Single Crystal Growth of $CaMg_2(SO_4)_3$ via Solid- / Gas-Phase Reactions and Its Nasicon-Related Crystal Structure // Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. № 11. P. 1058–1062. https://doi.org/10.1002/crat.200710975
10. *Krivovichev S.V., Shcherbakova E.P., Nishanbaev T.P.* The Crystal Structure of β-$CaMg_2(SO_4)_3$, a Mineral Phase from Coal Dumps of the Chelyabinsk Coal Basin // Can. Mineral. 2010. V. 48. № 6. P. 1469–1475. https://doi.org/10.3749/canmin.48.5.1469
11. *Петьков В.И., Сомов Н.В., Лавренов Д.А., Суханов М.В., Фукина Д.Г.* Синтез и структура двух представителей фосфатов, образованных катионами металлов в степени окисления III, аналогов α-$CaMg_2(SO_4)_3$ // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 745–750. https://doi.org/10.31857/S0023476120050173
12. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения: учебное пособие. СПб: С.-Петерб. гос. ун-т, 2013. 143 с.
13. *Петьков В.И., Шипилов А.С., Суханов М.В.* Тепловое расширение $MZr_2(AsO_4)_3$ и $MZr_2(TO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ (M – Li, Na, K, Rb, Cs; T – As, V) // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1163–1169. https://doi.org/10.7868/S0002337X15100127

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 866–871

УДК 546.07'273.48.54

СИНТЕЗ И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБОРАТА КАДМИЯ

© 2021 г. Т. Н. Хамаганова*

Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

**e-mail: khama@binm.ru*

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.
После доработки 26.03.2021 г.
Принята к публикации 28.03.2021 г.

Методом твердофазного синтеза получены новые фазы CdB_4O_7:x Cr^{3+} (x = 3, 5, 7 мол. %). Полученные фазы переменного состава изучены методами порошковой рентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлена изоструктурность синтезированных образцов между собой и с тетраборатом CdB_4O_7 (пр. гр. *Pbca*). Исследованы термолюминесцентные свойства кристаллофосфоров CdB_4O_7, легированных ионами Cr^{3+} и Mn^{2+}, возбуждаемых ультрафиолетом.

Ключевые слова: тетраборат кадмия, поликристаллы, термолюминофоры

DOI: 10.31857/S0002337X21080182

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе неорганических кислородсодержащих соединений бора отличаются широким спектром практического использования. Среди них найдены лазерные, оптические, пьезо-, акустоэлектрические и люминесцентные материалы. Для создания эффективных люминофоров ведется интенсивный поиск новых твердотельных матриц. Бораты, обладающие широкой областью прозрачности наряду с высокой химической и термической устойчивостью, являются перспективными материалами для использования в светодиодах, электро- и плазменных панелях, трехмерных дисплеях и т.д. [1–3]. В качестве твердотельных матриц рассматриваются некоторые бораты одно- и двухвалентных металлов, активно исследуются их термолюминесцентные свойства [4–9]. Ведется поиск боратов, проявляющих люминесценцию при введении активаторов, в состав которых входят другие катионы.

Известно, что соединения кадмия проявляют эффективную люминесценцию при добавлении ионов Mn^{2+} [10, 11]. Ионы Mn^{2+} с электронной конфигурацией $3d^5$ показывают широкую полосу излучения и как центр свечения важны для создания новой светотехники. Так, спектры порошкового бората $Cd_2B_2O_5$, легированного ионами Mn^{2+}, показали термолюминесценцию при возбуждении ультрафиолетом [12], а бораты CdB_4O_7 и $Cd_2B_6O_{11}$ при введении ничтожно малых количеств этих ионов проявляли оранжевое свечение при возбуждении катодными лучами [13].

Положение низшего возбужденного состояния Mn^{2+} сильно зависит от напряженности кристаллического поля, что позволяет смещать цвет излучения замещенных центров с зеленого на красный. Тетраэдрически координированный Mn^{2+} (слабое кристаллическое поле) обычно дает зеленое излучение, тогда как октаэдрически координированный Mn^{2+} (сильное кристаллическое поле) – оранжево-красное излучение [14].

Настоящая работа является продолжением исследования [15] по синтезу и термолюминесценции твердых растворов тетраборатов CdB_4O_7, активированных ионами Mn^{2+} и Tb^{3+}, проявляющих эмиссию при возбуждении излучением стронций-иттриевого β-источника.

Цель настоящей работы – получение поликристаллических образцов фаз на основе CdB_4O_7, легированных ионами переходных металлов (Cr^{3+}, Mn^2), и установление областей их возможного использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Режимы синтеза CdB_4O_7:x Mn^{2+} описаны нами ранее [15]. В настоящей работе получены и описаны фазы, активированные ионами Cr^{3+}.

Серия из трех поликристаллических боратов составов CdB_4O_7:x Cr^{3+} (x = 3, 5, 7 мол. %) получе-

Таблица 1. Кристаллографические и термические характеристики порошков CdB_4O_7, активированных ионами Cr^{3+} (пр. гр. *Pbca*, $Z = 8$)

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å^3	$t_{пл}$, °C
CdB_4O_7 [15]	8.229(1)	8.704(2)	14.1800(7)	1015.7	976
CdB_4O_7 [16]	8.229(1)	8.704(1)	14.1760(2)	1015.4	
CdB_4O_7:Cr^{3+} (3 мол. %)	8.2263(5)	8.7099(8)	14.174(1)	1015.6	974
CdB_4O_7:Cr^{3+} (5 мол. %)	8.2222(5)	8.7080(9)	14.1612(7)	1013.9	
CdB_4O_7:Cr^{3+} (7 мол. %)	8.2187(5)	8.7052(9)	14.1571(7)	1012.8	

на твердофазными реакциями. Исходными реагентами служили H_3BO_3 квалификации "х. ч." и предварительно прокаленные CdO, Cr_2O_3 квалификации "ч. д. а.". Для компенсации потерь B_2O_3 в процессе отжига использовали незначительный избыток H_3BO_3. Реакционные смеси подвергали многоступенчатой термообработке на воздухе при 400–850°C в течение 230–250 ч. Ступенчатый нагрев чередовали с перетираниями через каждые 20–30 ч для гомогенизации смесей. После прокаливания образцы боратов медленно охлаждались в режиме остывания печи. Равновесие реакции считалось достигнутым, если фазовый состав прокаленных образцов не менялся при двух последовательных отжигах. Идентификацию продуктов синтеза выполняли методом рентгенофазового анализа (**РФА**). В результате синтеза получены однофазные поликристаллические порошки серо-зеленого цвета.

РФА образцов проводили по дифрактограммам, снятым на порошковом автодифрактометре Bruker D-8 ADVANCE AXS (CuK_α-излучение) с детектором VANTEC-1 в интервале углов 2θ = 10°–60° с шагом 0.02°. Фазы идентифицировали с помощью базы данных PDF-2. Индицирование рентгенограмм синтезированных образцов проводили методом структурной аналогии с использованием кристаллографических данных CdB_4O_7 [16]. Параметры элементарных ячеек полученных фаз, уточненные по программе TOPAS-4, приведены в табл. 1.

Термический анализ бората CdB_4O_7:Cr^{3+} (3 мол. %) проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) на термоанализаторе Jupiter STA 449C фирмы NETZSCH. Съемку осуществляли в интервале температур 25–1000°C при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере аргона.

Люминесцентные свойства полученных боратов изучали регистрацией кривых высвечивания по методике [17]. Кривые высвечивания снимали в интервале 25–400°C на оригинальной установке, описанной в [15]. В качестве возбуждающего радиационного источника использовали облучатель УФ кварцевый марки ОУФК-09-1 со спектральным диапазоном излучений 205–315 нм. Время экспозиции облучателя составляло 5–15 мин. Регистрация спектров осуществлялась с помощью фотоэлектронного умножителя (**ФЭУ**) с диапазоном регистрации 300–600 нм. Результаты измерений термолюминесцентной чувствительности нормировали по сигналу от эталона – LiF:Mg,Ti (TLD-100).

Спектры возбуждения фотолюминесценции (**ВФЛ**) и фотолюминесценции (**ФЛ**) предварительно таблетированных образцов снимали на люминесцентном спектрометре LS 55 фирмы Perkin Elmer. Спектры ФЛ регистрировали при комнатной температуре в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм. В качестве источника возбуждения использована импульсная ксеноновая лампа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллической структуре CdB_4O_7 выделены двойные идентичные друг другу борокислородные сетки, содержащие однотипные боратные единицы [16]. Боратные единицы характеризуются как изолированный полианион, обнаруженный в структуре буры [18], который состоит из четырех искаженных боратных полиэдров. Атомы бора в структуре проявляют двоякую координацию, половина из них имеет КЧ = 4. Координационное окружение атомов кадмия представлено четырьмя кислородными атомами, формирующими искаженные тетраэдры.

Анализ фазового состава синтезируемых образцов показал, что формирование боратов начинается в интервале 650–700°C и нарастает с повышением температуры до 800–850°C. По данным РФА, все исследованные образцы были однофазными, рефлексы примесных фаз не обнаружены.

Положения линий на рентгенограммах и относительные интенсивности искомых фаз, прокаленных при 850°C в течение 150 ч, соответствуют тетраборату кадмия, кристаллизующемуся в ромбической сингонии (пр. гр. *Pbca*) согласно Card # 01-071-2169 Международного центра дифракционных данных ICDD.

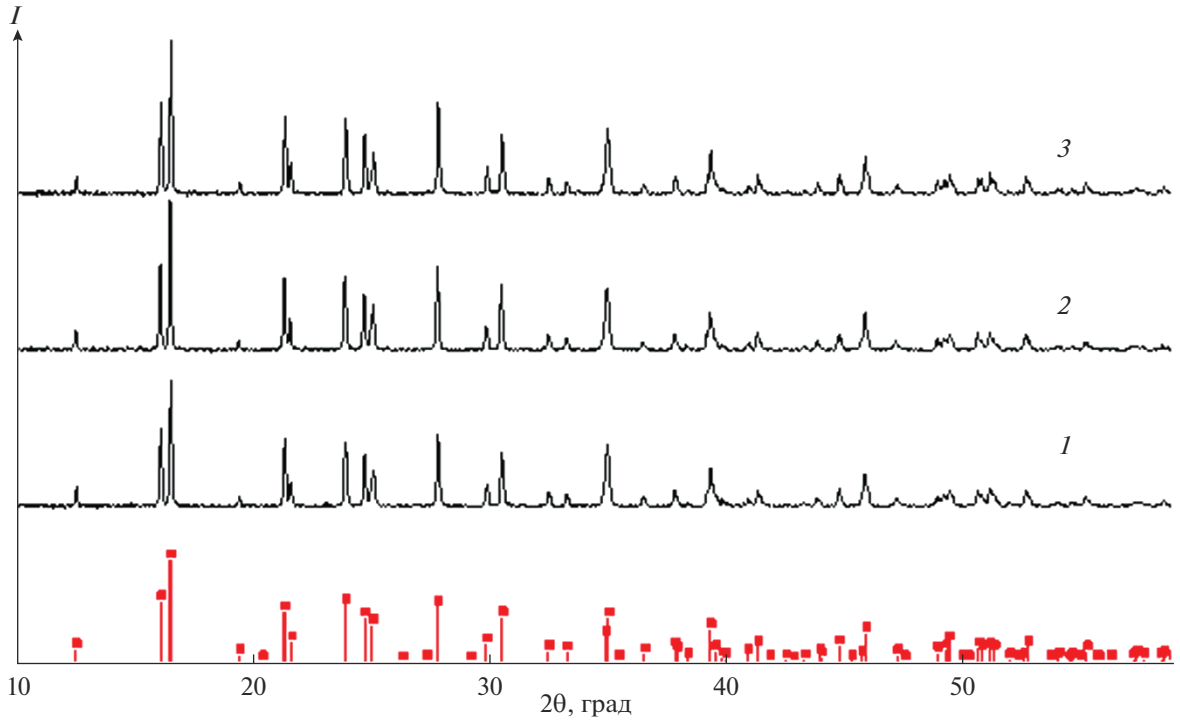


Рис. 1. Рентгенограммы $Cd_{1-x}B_4O_7{:}x\,Cr^{3+}$ с $x = 3$ (*1*), 5 (*2*), 7 мол. % (*3*) и CdB_4O_7 (PDF-2 Data Base: Card # 01-071-2169).

На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных боратов и эталона. Видно, что все линии полученных фаз соответствуют CdB_4O_7. В соответствии с этим рентгенограммы легированных фаз были проиндицированы в ромбической установке. По результатам индицирования дифрактограмм параметры ромбических ячеек $CdB_4O_7{:}xCr^{3+}$ изменяются практически линейно в исследованном диапазоне концентраций ($0 \le x \le 0.07$), что указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов (табл. 1). Сопоставление вычисленных параметров кристаллических решеток твердых растворов, содержащих ионы хрома, с параметрами решеток фаз, легированных ионами марганца [15], показало их согласие. Параметры элементарных ячеек в обоих случаях монотонно сокращаются, что связано с величинами радиусов катионов, вводимых в структуру тетрабората кадмия. Полагаем, что меньший радиус ионов-активаторов по сравнению с размерами ионов матрицы (Cd^{2+}) способствует их равномерному распределению по структурным позициям.

По результатам ДСК, на кривой нагревания имеется один эндотермический эффект при 974°C, отнесенный к процессу плавления образца (рис. 2). Масса образца оставалась неизменной на протяжении всего процесса подъема температуры вплоть до плавления. Температура плавления легированной хромом фазы близка к температуре плавления чистого тетрабората кадмия ($t_{пл} = 976$°C), установленной в [15].

Для фаз переменного состава $CdB_4O_7{:}x\,Cr^{3+}$ и $CdB_4O_7{:}x\,Mn^{2+}$ с $x = 3, 5, 7$ мол. % получены зависимости интенсивности термолюминесценции от содержания активатора при возбуждении ультрафиолетовым излучением.

Фазы $CdB_4O_7{:}Mn^{2+}$ дополнительно изучены после воздействия на них рентгеном. Физико-химический эффект, возникающий при взаимодействии излучения с веществом, состоит в следующем. Некоторые вещества под воздействием внешнего возбуждения способны люминесцировать. В них под

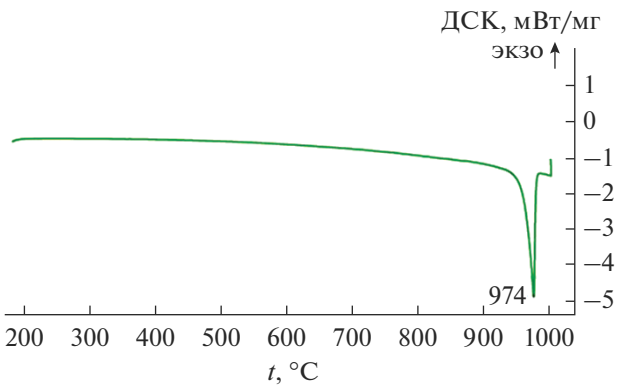


Рис. 2. Кривая нагревания $CdB_4O_7{:}Cr^{3+}$ (3 мол. %).

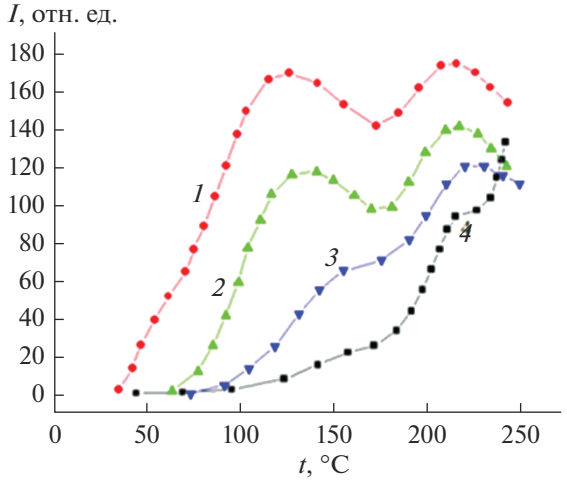


Рис. 3. Кривые термического высвечивания образцов CdB_4O_7:*x* Cr^{3+} с *x* = 3 (*1*), 5 (*2*), 7 мол. % (*3*), TLD-100 (*4*) при возбуждении УФ в течение 20 мин.

действием ионизирующего излучения высокой энергии выбиваются электроны, локализующиеся в центрах захвата (центры свечения), которыми обычно становятся дефекты кристаллической решетки [17]. Введенные в кристаллическую структуру активные ионы хрома и марганца становятся такими центрами свечения фосфора, в которых происходит накопление поглощенной энергии. При таком внешнем воздействии, как быстрый нагрев материала, вся поглощенная при УФ-возбуждении энергия высвобождается наружу. Процесс выброса накопленной энергии сопровождается свечением, которое фиксируется с помощью ФЭУ. В ходе настоящего исследования кривые свечения получены при продолжительностях воздействия УФ-облучателя в течение 5, 10, 15, 20 мин и рентгеном 6 мин. Максимальный выход люминесценции наблюдался при наиболее длительном воздействии УФ на образцы с активными ионами хрома.

На рис. 3 представлены кривые термического высвечивания порошков CdB_4O_7:*x* Cr^{3+} (*x* = 3, 5, 7 мол. %) и эталона при облучении УФ в течение 20 мин. Анализ регистрируемых спектров выявил влияние концентрации активаторов на интенсивность люминесценции. Эффективная люминесценция уменьшается с ростом концентрации ионов Cr^{3+}, а максимум свечения соответствует фазе с минимальным содержанием хрома.

Кривые термического высвечивания образцов твердых растворов CdB_4O_7:Mn^{2+}, возбужденных ультрафиолетом и рентгеном, приведены на рис. 4. Интенсивность люминесценции материалов сильно зависит от типа возбуждающего излучения. Свечение УФ-облученных образцов почти в 5 раз выше, чем образцов, облученных рентгеном. Сравнение показывает, что независимо от источника возбуждения интенсивность люминесценции фаз CdB_4O_7:Mn^{2+} имеет тенденцию роста при повышении содержания активатора. Она становится максимальной при 5 мол. % Mn и практически не изменяется с ростом содержания Mn^{2+}. Отмечена разница в интенсивностях люминесценции УФ-облученных боратов, допированных ионами Cr^{3+} и Mn^{2+}. Интенсивность свечения марганецсодержащих боратов почти в три раза выше, чем хромсодержащих.

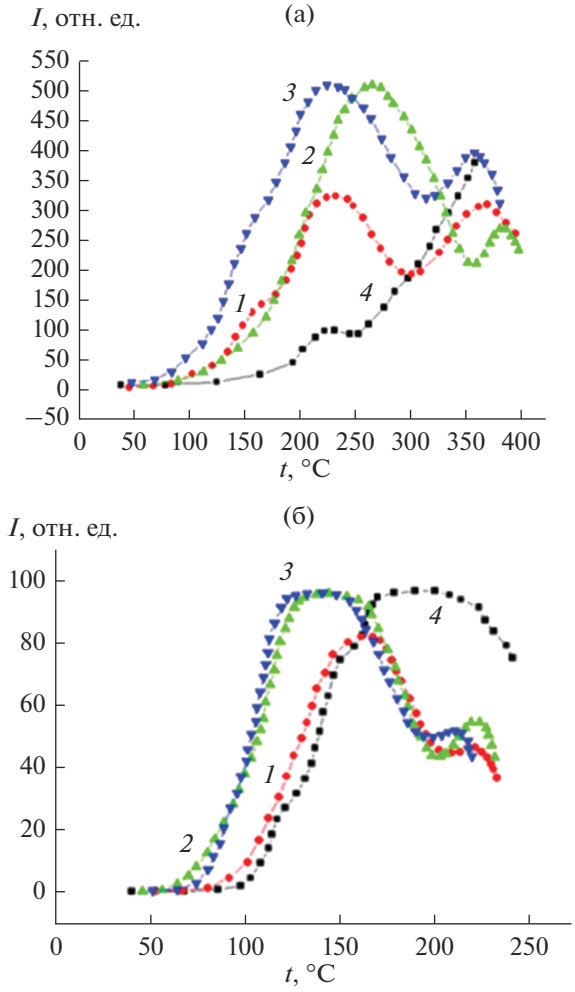


Рис. 4. Кривые термического высвечивания образцов CdB_4O_7:*x* Mn^{2+} с *x* = 3 (*1*), 5 (*2*), 7 мол. % (*3*), TLD-100 (*4*) при возбуждении УФ в течение 10 мин (а) и рентгеном в течение 6 мин (б).

На рис. 5 приведены спектры ФЛ и ВФЛ CdB_4O_7:Mn^{2+} (5 мол. %). Узкая полоса около 210 нм в спектре ВФЛ (а) отнесена к УФ-поглощению решетки боратной матрицы. Для исходной матрицы край поглощения с $\lambda < 250$ нм благоприятен, поскольку не конкурирует с полосой ртутного резонанса (254 нм), используемого в люминес-

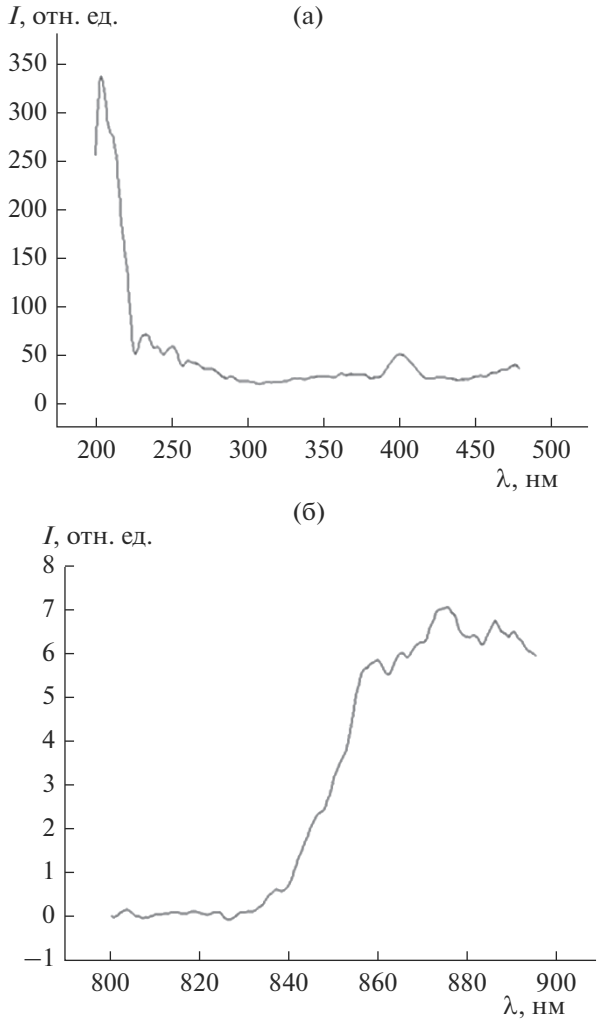


Рис. 5. Спектры ВФЛ (а), ФЛ (б) CdB_4O_7:Mn^{2+} (5 мол. %).

центных лампах [10]. Полоса возбуждения вблизи 400 нм связана с переходом между 3*d*-состояниями ионов Mn^{2+}. Она наблюдалась при излучении Mn^{2+} в других решетках, например $MgGa_2O_4$:Mn [19]. Спектр ФЛ представляет собой широкую "полосу" линий с максимумом ~875 нм. Сдвиг "полосы" в область больших длин волн, по-видимому, связан со значительным искажением тетраэдрического окружения Mn^{2+} в структуре тетрабората кадмия и усилением кристаллического поля замещенных центров, приводящим к расщеплению электронных уровней. Такого рода аномальное излучение Mn^{2+} обнаружено недавно в α-$LiZnBO_3$:Mn^{2+} [20], β-$Zn_3B_2O_6$:Mn^{2+} [21].

Полученные результаты показывают, что фазы CdB_4O_7, легированные переходными металлами (Cr, Mn), можно рассматривать как перспективные в качестве термолюминофоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поликристаллические бораты CdB_4O_7:*x* Cr^{3+} (*x* = 3, 5, 7 мол. %) синтезированы твердофазным методом в интервале температур 400–850°C с использованием в качестве исходных компонентов оксидов CdO, Cr_2O_3 и борной кислоты H_3BO_3. Установлено, что введение активных ионов приводит к образованию фаз переменного состава на основе тетрабората кадмия, кристаллизующихся в одном структурном типе (пр. гр. *Pbca*).

Показано, что энергия возбуждения УФ достаточна для проявления термолюминесценции изученными фазами CdB_4O_7:*x* Cr^{3+} и CdB_4O_7:*x* Mn^{2+} (*x* = 3, 5, 7 мол. %). Отмечено снижение эффективности свечения в ряду хромсодержащих боратов при увеличении концентрации активных ионов. Содержание ионов активатора в количестве 3 мол. % Cr^{3+} и 5 мол. % Mn^{2+} приводит к максимальной интенсивности излучения образцов. Спектры ФЛ показали, что CdB_4O_7:Mn^{2+} (5 мол. %) может возбуждаться при ~210 нм. Для тетраэдрически координированного Mn^{2+} наблюдается аномальное красное излучение вследствие расщепления его электронных уровней.

Таким образом, фазы CdB_4O_7, легированные переходными металлами (Cr, Mn), перспективны как твердофазные термолюминесцентные матрицы, эффективно возбуждаемые УФ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН проект № V.45.1.8 (№ ГР АААА-А17-117021310256-9) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li P., Yang Z., Pang L., Wang Z., Guo Q.* Luminescent Characteristics of $Ba_3Y_2(BO_3)_4$:Eu^{3+} Phosphor for White LED // J. Rare Earth. 2008. V. 26. P. 44–47. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60034-4
2. *Simura R., Kawai S., Sugiyama K., Yanagida T., Sugawara T., Shishido T., Yoshikawa A.* Valence State of Dopant and Scintillation Properties of Ce-doped $Sr_3Y(BO_3)_3$ Crystal // J. Cryst. Growth. 2013. V. 362. P. 296–299. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.089
3. *Santiago M., Grasseli C., Caselli E., Lester M., Lavat A., Spano F.* Thermoluminescence of SrB_4O_7: Dy // Phys. Status Solidi A. 2001. V. 185. № 2. P. 285–289. https://doi.org/10.1002/1521-396X(200106)185:2<285::AID-PSSA285>3.0.CO;2-9
4. *Wu L., Sun J.C., Zhang Y., Jin S.F., Kong Y.F., Xu J.J.* Structure Determination and Relative Properties of Novel Chiral Orthoborate $KMgBO_3$ // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 6. P. 2715–2720. https://doi.org/10.1021/ic901963t

5. *Jiang L.H., Zhang Y.L., Li C.Y., Hao J.Q., Su Q.* Thermoluminescence Properties of Ce^{3+}-doped $LiSr_4(BO_3)_3$ Phosphor // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 5107–5109. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.016
6. *Liu L., Zhang Y., Hao J., Li C., Wang S., Su Q.* Thermoluminescence Studies $LiBa_2B_5O_{10}:Re^{3+}$ (Re = Dy, Tb, Tm) // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 1745–1748. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.04.020
7. *Huy B.T., Quang V.X., Chau H.T.B.* Effect of Doping on the Luminescence Properties of $Li_2B_4O_7$ // J. Lumin. 2008. V. 128. P. 1601–1605. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.03.007
8. *Un A.* Investigation of Dopant Effect on Some TL Dosimeters Containing Boron // Radiat. Phys. Chem. 2013. V. 85. P. 23–35. http://dx.org/10.1016/j.radphyschem.2012.10.016
9. *Cai G.M., Yang N., Liu H.X., Zhang Y.Q., Si J.Y.* Single-phased and Color Tunable $LiSrBO_3:Dy^{3+}$, Tm^{3+}, Eu^{3+} Phosphors for White-Light-Emitting Application // J. Lumin. 2017. V. 187. P. 211–220. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.017
10. *Wanmaker W.L., Verriet J.C., ter Vrugt J.W.* Manganese-Activatet Luminescence in Cd//2PO//4F // Phil. Res. Rep. 1972. V. 27. P. 350–357.
11. *Blasse G.* The Luminescence of the Gd(II) Ion and of Cadmium Compounds // J. Alloys Compd. 1994. V. 210. P. 71–73.
12. *Dittmann R., Hahn D., Müller U.* On the Luminescence and Thermoluminescence of Manganese Activated Cadmium Borate // J. Lumin. 1970. V. 3. № 3. P. 230–239. https://doi.org/10.1016/0022-2313(71)90060-3
13. *Hummel F.A., Subbarao E.C.* The System Cadmium Oxide-Boric Oxide // J. Electrochem. Soc. 1957. V. 104. P. 616–618.
14. *Blasse G., Grabmaier B.C.* A General Introduction to Luminescent Materials // Luminescent Materials. Berlin, Heidelberg: Springer, 1994. P. 232. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1_1
15. *Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г., Субанаков А.К., Перевалов А.В.* Синтез и термолюминесцентные свойства $CdB_4O_7:Tb^{3+}$, Mn^{2+} // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 59–63. https://doi.org/10.7868/S0002337X17010109
16. *Ihara M., Krogh-Moe J.* Crystal Structure of Cadmium Diborate $CdO \cdot 2B_2O_3$ // Acta Crystallogr. 1966. V. 20. P. 132–134. https://doi.org/10.1107/S0365110X66000239
17. *Daniels F., Boyd C.A., Saunders D.F.* Thermoluminescence as a Research Tool // Science. 1953. V. 117. P. 343–349. https://doi.org/10.1126/science.117.3040.343
18. *Morimoto N.* The Crystal Structure of Borax // Mineral. J. 1956. V. 2. № 1. P. 1–18. https://www.jstage.jst.go.jp/article/minerj1953/2/1/2_1_1/_pdf
19. *Palumbo D.T., Brown J.J.* Electronic States of Mn^{2+}-Activated Phosphors: I. Green-Emitting Phosphors // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. P. 1184–1188. https://doi.org/10.1149/1.2407765
20. *Wang H., Wu L., Yi H., Wang B., Wu L., Gua Y., Zhang Y.* Abnormal Luminescent Property of Mn^{2+} in α-$LiZnBO_3:Mn^{2+}$// Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 1427–1434. https://doi.org/10.1039/c4dt02626h
21. *Shi Y., Wen Y., Que M., Zhu G., Wang Y.* Structure, Photoluminescent and Cathodoluminescent Properties of a Rare-Earth Free Red Emitting β-$Zn_3B_2O_6:Mn^{2+}$ Phosphor // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 2418–2423. https://doi.org/10.1039/C3DT52405A

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 872–877

УДК 535.37,546.64'65

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТУШЕНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$

© 2021 г. М. С. Тарасенко[1, *], А. А. Рядун[1], Ж. К. Оразов[2, 3], Т. А. Помелова[1], В. Б. Залесский[4], В. В. Малютина-Бронская[4], В. Е. Федоров[1], H.-Ch. Wang[5], Н. Г. Наумов[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия*

[2]*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия*

[3]*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, 050040 Казахстан*

[4]*ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника", пр. Независимости, 68, Минск, 220072 Беларусь*

[5]*Department of Mechanical Engineering and Advanced Institute of Manufacturing with High Tech Innovations, National Chung Cheng University, 168 University Road, Min-Hsiung, Chia-Yi, 621 Taiwan*

**e-mail: tarasen@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 19.01.2021 г.
После доработки 10.03.2021 г.
Принята к публикации 11.03.2021 г.

Твердые растворы $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ с $x = 0.004$, 0.008, 0.010, 0.012, 0.020 получены из оксидов методом ампульного синтеза. Записаны их спектры возбуждения при $\lambda_{em} = 514$ нм, спектры фотолюминесценции и квантовые выходы при $\lambda_{ex} = 463$ нм ($T = 300$ K). Сравнением интенсивностей излучений при длинах волн 514 нм (переход $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$) и 670 нм (переход $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$) определена оптимальная концентрация иона-активатора ($x = 0.01$), при которой квантовый выход максимален и составляет около 3%.

Ключевые слова: фотолюминесценция, оксоселенид, иттрий, празеодим, концентрационное тушение

DOI: 10.31857/S0002337X21080315

ВВЕДЕНИЕ

Сцинтилляционные керамики находят применение для обнаружения высокоэнергетического излучения (рентгеновского, гамма, Вавилова–Черенкова). Детекторы должны быть просты, механически прочны, устойчивы к электромагнитным помехам, высокоэнергетичным частицам и магнитным полям до нескольких Тл, а также совместимы со сверхвысоким вакуумом и способны выдерживать нагрев до 300°C. Сцинтилляторы на основе матриц R_2O_2S (R = Y, Gd) широко применяются в промышленности, оставаясь при этом объектами исследований [1–9]. Например, на сегодняшний день предложено использование $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ или $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ в качестве сцинтиллятора при брахиотерапии с источником ^{192}Ir для контроля в режиме реального времени. Интенсивность сцинтилляции этих люминофоров более чем в 16 раз выше, чем у повсеместно используемого органического сцинтиллятора BCF-12 [6]. Люминофор $Y_2O_2S:Eu, Sm$ является кандидатом на роль сцинтиллятора рентгеновского излучения для дозиметра, работающего в режиме реального времени на коже: он практически не теряет яркости при увеличении интенсивности рентгеновского излучения [7]. Детектор на основе $Gd_2O_2S:Tb$ является кандидатом для дозиметрии в реальном времени для малых доз облучения из-за наблюдаемой высокой интенсивности сигнала [8], $Gd_2O_2S:Tb$ (коммерческий люминофор марки P43) использовался для создания детектора нейтронов [9].

Ионы празеодима используют как активаторы различных матриц для получения сцинтилляционных материалов [10–16], так как интенсивные полосы излучения иона Pr^{3+}, проявляющиеся как в зеленой, так и в красной областях спектра, позволяют применять фотодетекторы и фотоумножители, чувствительные в этих диапазонах длин волн [17]. Для матриц сцинтилляторов подбираются материалы, содержащие тяжелые атомы, т. к. коэффициент ослабления высокоэнергетичного излучения находится в зависимости от Z_{eff} в

Таблица 1. Объемы использованных растворов нитратов иттрия(III) и празеодима(III) для получения заданного x в образцах $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2S$

x	0.004	0.008	0.010	0.012	0.020
$V_{Y^{3+}}$, см^3	79.7	79.4	79.2	79.0	78.4
$V_{Pr^{3+}}$, см^3	3.20	6.40	8.00	9.60	16.00

степени 4–5 [18], поэтому замена серы на селен в матрицах может быть перспективным направлением разработки сцинтилляционных материалов с улучшенными характеристиками. Ранее мы показали, что оксоселенид иттрия изоструктурен оксосульфиду иттрия, термически устойчив до 680°C и образует твердые растворы с другими ионами РЗЭ в малых концентрациях [19]. Полученные люминофоры на основе Y_2O_2Se демонстрируют фотолюминесценцию, характерную для ионов-активаторов.

Для получения новых сцинтилляционных материалов, содержащих РЗЭ, необходимо определение оптимальной концентрации иона-активатора для каждой пары матрица–активатор, т. к. в разных матрицах ионы могут по-разному распределяться в объеме материала.

Цель данной работы – определение концентрации тушения фотолюминесценции Pr^{3+} в матрице Y_2O_2Se путем сравнения интенсивностей и квантовых выходов для ряда твердых растворов $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$, где x = 0.004, 0.008, 0.010, 0.012, 0.020.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества – Y_2O_3 (99.99%), Pr_6O_{11} (99.99%), селен (“ос. ч.”), углерод (99%), иод (“х. ч.”), хлорид цезия (“ос. ч.”) – использовались без дополнительной очистки.

Порошковые дифрактограммы регистрировали на дифрактометре Philips PW 1820 с использованием излучения $CuK_{\alpha_{ср}}$ (1.5418 Å) (шаг 0.05°, время выдержки 2 с, диапазон измерений 2θ от 10° до 70°). Вещества предварительно перетирали в агатовой ступке.

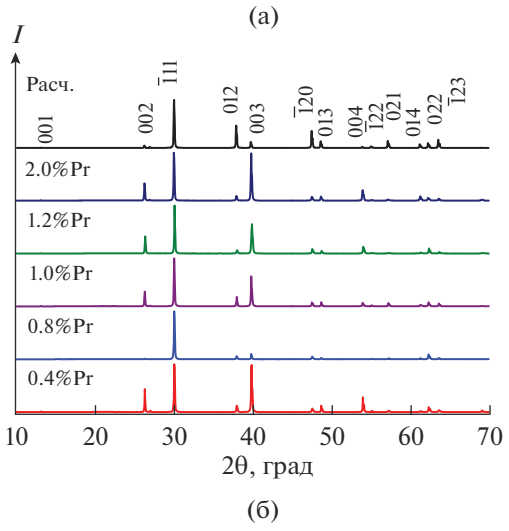
Элементный анализ выполнен на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-3000, оснащенном энергодисперсионной рентгеновской системой Bruker QUANTAX 70. Для данного прибора пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли элементов в поддиапазонах измерений: 0.1–1.5% (±35%); 1.5–10% (±30%); 10–20% (±20%); 20–100% (±5%) – установлены производителем.

Нормированные спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции регистрировали на спектрофлюориметре Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым блоком детектирования фотонов PC177CE-010, оснащенном фотоумножителем R20658. Horiba Fluorolog 3 оснащен квантовой сферой для измерения квантового выхода фотолюминесценции.

Для синтеза поликристаллических образцов водные растворы $Y(NO_3)_3$ с концентрацией 0.10 моль/л и $Pr(NO_3)_3$ с концентрацией 0.01 моль/л готовили растворением в азотной кислоте навесок соответствующих оксидов. Полученные растворы смешивали в соотношениях, приведенных в табл. 1, и соосаждали щавелевой кислотой. Осадки отфильтровывали и отжигали в течение 24 ч в муфельной печи при температуре 1000°C для получения смешанного оксида $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_3$. Далее для получения оксоселенида к оксиду добавляли уголь в качестве восстановителя, селен, иод (транспортный агент) и хлорид цезия для создания расплава. Реагенты запаивали в вакуумированную кварцевую ампулу и грели при температуре 950°C. Более подробно синтез описан в [19]. Соответствие реальной концентрации реагентов и рассчитанной предполагается из практически 100%-ных выходов реакции осаждения щавелевой кислотой РЗЭ из слабокислых растворов и реакции селенирования полученных оксидов. Для двух образцов был проведен полуколичественный элементный анализ, показавший соотношения элементов Y : : Se : Pr = 2.0(1) : 0.97(5) : 0.009(3) в образце $(Y_{0.99}Pr_{0.01})_2O_2Se$ и Y : Se : Pr = 2.0(1) : 0.96(5) : : 0.029(10) в образце $(Y_{0.98}Pr_{0.02})_2O_2Se$, которые с учетом погрешности определения близки к рассчитанным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поликристаллические образцы $Y_2O_2Se:Pr^{3+}$, бесцветные со слабым розовым оттенком, были охарактеризованы рентгенографически. На рис. 1а



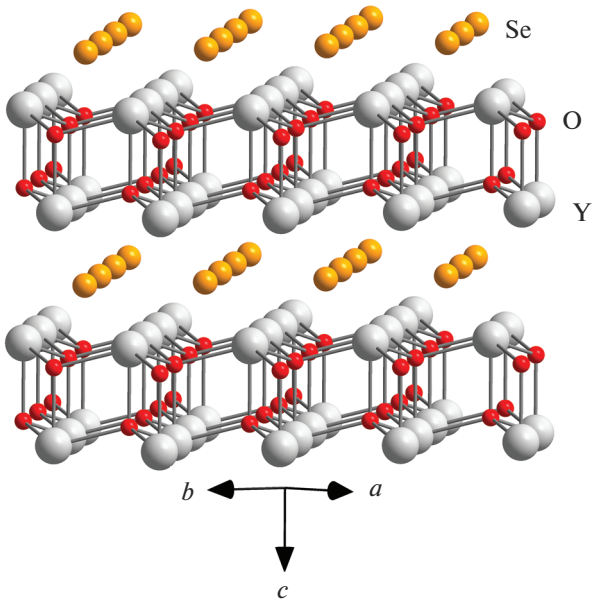


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Y_2O_2Se:Pr^{3+}$ в сравнении с рассчитанной для Y_2O_2Se (пр. гр. $P\bar{3}m$, $a = 3.827$ Å, $c = 6.800$ Å) [19] (а); упаковка атомов в соединении Y_2O_2Se (связи Y–Se не показаны) (б).

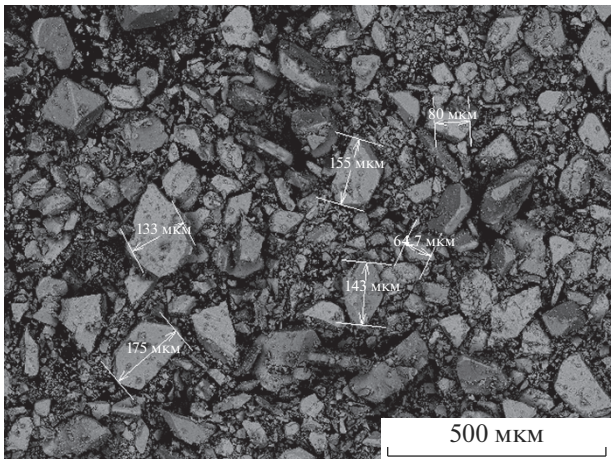


Рис. 2. РЭМ-снимок порошка $(Y_{0.99}Pr_{0.01})_2O_2Se$.

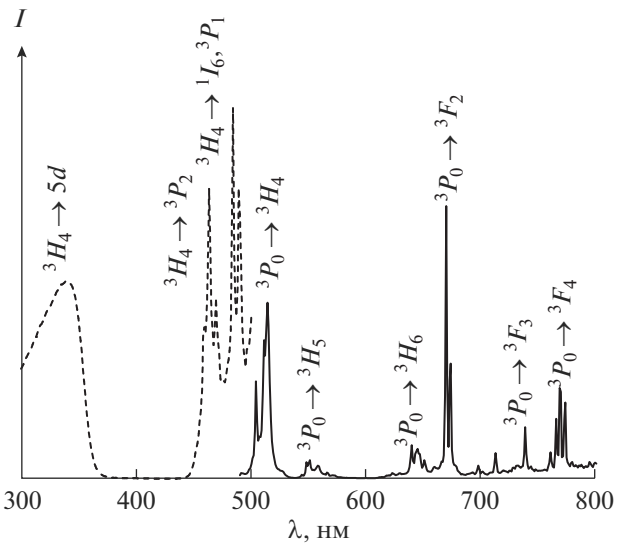


Рис. 3. Спектры возбуждения фотолюминесценции при $\lambda_{em} = 514$ нм (пунктир) и фотолюминесценции при $\lambda_{ex} = 463$ нм (сплошная) для образца $(Y_{0.99}Pr_{0.01})_2O_2Se$ при $T = 300$ K.

приведены экспериментальные дифрактограммы в сравнении с рассчитанной для нелегированного Y_2O_2Se. Дифрактограммы показывают отсутствие неидентифицированных рефлексов и наличие преимущественной ориентации в направлении [00*l*]. Такая ориентация является следствием слоистого строения соединения (рис. 1б). Изображение образца в растровом электронном микроскопе (рис. 2) позволяет оценить размеры основной массы частиц от 10 до 100 мкм, следовательно, оптические свойства относятся к материалу с частицами микронного размера.

На рис. 3 приведены спектры возбуждения фотолюминесценции и фотолюминесценции для образца $(Y_{0.99}Pr_{0.01})_2O_2Se$. В спектрах возбуждения присутствуют полосы переходов, характерные для иона Pr^{3+}: $^3H_4 \rightarrow 5d$ (340 нм); $^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ (463, 469 нм); $^3H_4 \rightarrow {}^1I_6$, $^3P_1$ (484, 489 нм). В спектрах фотолюминесценции при возбуждении $\lambda_{ex} = 463$ нм наблюдаются полосы, соответствующие перехо-

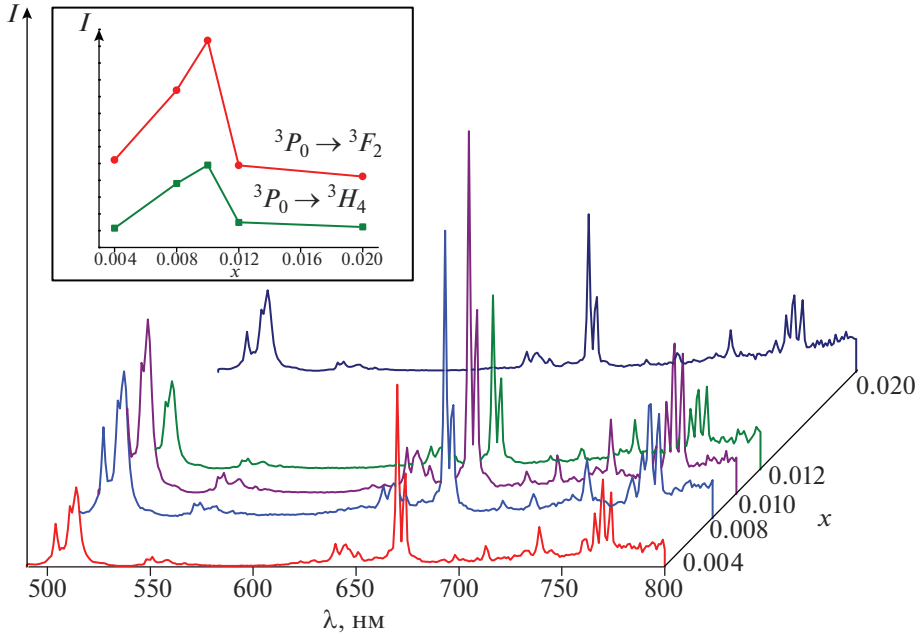


Рис. 4. Спектры излучения (λ_{ex} = 463 нм) и зависимости интенсивности излучения от содержания Pr^{3+} в $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ с x = 0.004, 0.008, 0.010, 0.012, 0.020 при 300 K.

дам: $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (504, 511, 514 нм); $^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ (548, 551, 558 нм); $^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ (640, 645, 651 нм); $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ (670, 674 нм); $^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$ (739 нм); $^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$ (761, 766, 769, 774 нм). Положения наблюдаемых полос переходов иона Pr^{3+} хорошо согласуются с представленными в литературе для других матриц [20–22].

Исследование зависимости спектров фотолюминесценции $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ от концентрации иона-активатора (рис. 4) показало увеличение интенсивности излучения до x = 0.01. Дальнейшее повышение концентрации Pr^{3+} приводит к резкому падению интенсивностей полос спектра с максимумом на 514 и 670 нм, принадлежащих переходам $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ и $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ соответственно (рис. 4, вставка).

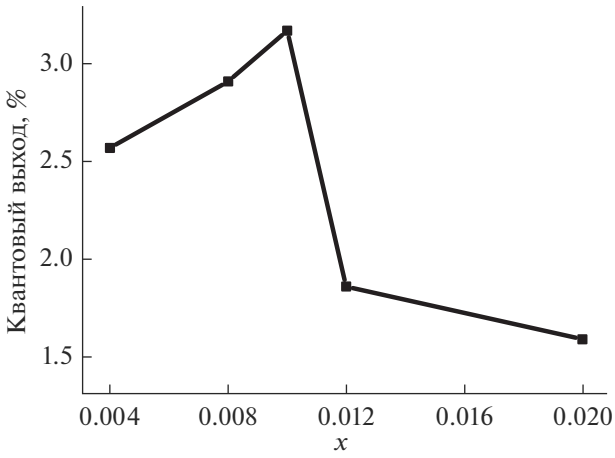


Рис. 5. Квантовые выходы образцов $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ с x = 0.004, 0.008, 0.010, 0.012, 0.020 при возбуждении волной 463 нм при 300 K.

Для серии образцов $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ были измерены значения абсолютных квантовых выходов фотолюминесценции при возбуждении λ_{ex} = = 463 нм при комнатной температуре, их зависимость от концентрации иона-активатора приведена на рис. 5. Увеличение концентрации ионов празеодима до 1 мол. % ведет к плавному росту квантового выхода, а дальнейшее увеличение концентрации приводит к его резкому снижению. Это совпадает с характером концентрационной зависимости интенсивностей. Таким образом, концентрационная зависимость квантовых выходов образцов $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ подтверждает концентрацию тушения фотолюминесценции на уровне 1 мол. %.

Концентрационное тушение фотолюминесценции при концентрации активатора ~1 мол. % для празеодимовых люминофоров было определено для матрицы Gd_2O_2S в работах [20–22]. В работе [23] для матрицы BiOCl определена молярная концентрация тушения с меньшим значением (x = 0.0075), однако профиль зависимости интенсивности излучения от концентрации аналогичен профилю, полученному нами: плавное

увеличение до $x = 0.0075$ и резкое уменьшение после. Согласно теории резонансного переноса энергии электронного возбуждения, вероятность безызлучательного тушения зависит от расстояния между ионами-активаторами [24]. Поэтому в изоструктурных матрицах с близкими параметрами элементарных ячеек – Y_2O_2Se (пр. гр. $P\bar{3}m$, a = = 3.827 Å, c = 6.800 Å, V = 86.28 Å^3, Z = 1 [19]) и Gd_2O_2S (пр. гр. $P\bar{3}m$, a = 3.851 Å, c = 6.667 Å, V = = 85.64 Å^3, Z = 1 [25]) – концентрации тушения люминесценции в образцах близки и составляют 1 мол. % Pr^{3+}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердотельного ампульного синтеза получены твердые растворы $(Y_{1-x}Pr_x)_2O_2Se$ с x = = 0.004, 0.008, 0.010, 0.012, 0.020. На порошках с микронным размером частиц записаны спектры фотолюминесценции при возбуждении длиной волны 463 нм. Сравнением интенсивностей излучения и абсолютных квантовых выходов определена оптимальная концентрация активатора, равная 1 мол. %. Выше данной концентрации наблюдается концентрационное тушение фотолюминесценции иона Pr^{3+}.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-53-00036 Бел_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bolyasnikova L., Demidenko V., Gorokhova E., Ovsyannikova O., Khristich O., Wieczorek H., Ronda C.R., Zeitler G.* Fluorescent Ceramic and Fabrication Method Thereof: Eur. Patent 1753705B1, 2005.
2. *Wang Y., Zhang Q., Li Y., Chen Z., Zhao Z., Liu Y., Liu Y., Chang J., Zhao S., Zhang W., Wang Y.* Process for the Preparation of Gadolinium Oxysulfide (Gd_2O_2S) Scintillation Ceramics: FRG Patent102015215505B4, 2019.
3. *Nakamura R.* Improvements in the X-Ray Characteristics of Gd_2O_2S : Pr Ceramic Scintillators // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 9. P. 2407–2410. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02097.x
4. *Michail C., Valais I., Seferis I., Kalyvas N., David S., Fountos G., Kandarakis I.* Measurement of the Luminescence Properties of Gd_2O_2S:Pr,Ce,F Powder Scintillators Under X-Ray Radiation // Radiat. Meas. 2014. V. 70. P. 59–64. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.09.008
5. *Cha B.K., Jeon S., Seo C.W.* X-Ray Performance of a Wafer-Scale CMOS Flat Panel Imager for Applications in Medical Imaging and Nondestructive Testing // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2016. V. 831. P. 404–409. https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.04.117
6. *Kertzscher G., Beddar S.* Inorganic Scintillation Detectors Based on Eu-Activated Phosphors for Ir-192 Brachytherapy // Phys. Med. Biol. 2017. V. 62. № 12. P. 5046-5075. https://doi.org/10.1088/1361-6560/aa716e
7. *Nakamura M., Chida K., Zuguchi M.* Red Emission Phosphor for Real-Time Skin Dosimeter for Fluoroscopy and Interventional Radiology // Med. Phys. 2014. V. 41. № 10. 101913. https://doi.org/10.1118/1.4893534
8. *Byrne K., Alharbi M., Esplen N., Woulfe P., O'Keeffe S., Bazalova-Carter M., Foley M.* Initial Evaluation of the Performance of Novel Inorganic Scintillating Detectors for Small Animal Irradiation Dosimetry // IEEE Sens. J. 2020. V. 20. № 9. P. 4704–4712. https://doi.org/10.1109/Jsen.2020.2964989
9. *Hussey D.S., LaManna J.M., Baltic E., Jacobson D.L.* Neutron Imaging Detector with 2 mu m Spatial Resolution Based on Event Reconstruction of Neutron Capture in Gadolinium Oxysulfide Scintillators // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2017. V. 866. P. 9–12. https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.05.035
10. *Dorenbos P., Visser R., Vaneijk C.W.E., Khaidukov N.M., Korzhik M.V.* Scintillation Properties of Some Ce^{3+} and Pr^{3+} Doped Inorganic Crystals // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1993. V. 40. № 4. P. 388–394. https://doi.org/10.1109/23.256586
11. *Zhang L., Pedrini C., Madej C., Dujardin C., Gacon J.C., Moine B., Kamenskikh I., Belsky A., Shaw D.A., Mac Donald M.A., Mesnard P., Fouassier C., Van't Spijker J.C., van Eijk C.W.E.* Fast Fluorescence and Scintillation Properties of Cerium and Praseodymium Doped Lutetium Orthoborates // Radiat. Eff. Defects Solids. 1999. V. 150. № 1–4. P. 47–52. https://doi.org/10.1080/10420159908226206
12. *Glodo J., Farrell R., van Loef E.V.D., Higgins W.M., Shah K.S.* $LaBr_3$:Pr^{3+} – A New Red-Emitting Scintillator // 2005 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. 2005. V. 1–5. P. 98–101. https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2005.1596215
13. *Ogino H., Yoshikawa A., Nikl M., Kamada K., Fukuda T.* Scintillation Characteristics of Pr-Doped $Lu_3Al_5O_{12}$ Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 292. № 2. P. 239–242. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.021
14. *Zhuravleva M., Novoselov A., Yoshikawa A., Pejchal J., Nikl M., Fukuda T.* Scintillating Properties of Pr-Doped $YAlO_3$ Single Crystals Grown by the Micro-Pulling-Down Method. // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 7. P. 753–757. https://doi.org/10.1134/s0020168507070163
15. *Trojan-Piegza J., Gierlotka S., Zych E., Lojkowski W.* Spectroscopic Studies of Nanopowder and Nanoceramics $La_2Hf_2O_7$:Pr Scintillator // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 5. P. 1595–1601. https://doi.org/10.1111/jace.12788
16. *Грузинцев А.Н.* Люминесценция кристаллов $Cs_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$, легированных Pr // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 6. С. 582–587. https://doi.org/10.1134/S0020168519060050
17. *Гулаков И.Р., Залесский В.Б., Зеневич А.О., Сорока С.А., Лемешевская А.М., Цымбал В.С., Малюти-*

на-Бронская В.В. Исследование характеристик кремниевых фотоумножителей с низким напряжением питания // Радиотехника и электроника. 2019. № 2(10). С. 5–10.

18. *Knoll G.F.* Radiation Detection and Measurement. 4th ed. N.Y.: Wiley, 2010. ISBN: 978-0-470-13148-0
19. *Tarasenko M.S., Kiryakov A.S., Ryadun A., Kuratieva N.V., Plyusnin P.E., Naumov N.G.* Y_2O_2Se as a Potential Matrix for Optical Materials: A Novel Preparation Method and Optical Properties // Mater. Today Commun. 2019. V. 21. 100665. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100665
20. *Wu G.Q., Qin H.M., Feng S.W., Tan X.J., Luo Z.H., Liu Y.F., Shao H.Z., Jiang J., Jiang H.C.* Ultrafine Gd_2O_2S:Pr Powders Prepared Via Urea Precipitation Method Using SO_2/SO_4^{2-} as Sulfuration Agent-A Comparative Study // Powder Technol. 2017. V. 305. P. 382–388. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.10.014
21. *Bagheri A., Saraee K.R.E., Shakur H.R., Zeinali H.Z.* Synthesis and Characterization of Physical Properties of $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ Semi-Nanoflower Phosphor // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. № 5. P. 553 https://doi.org/10.1007/s00339-016-0058-z
22. *Lian J.B., Qin H., Liang P., Wang B.X., Liu F.* Controllable Synthesis and Photoluminescence Properties of Gd_2O_2S:x% Pr^{3+} Microspheres Using an Urea-Ammonium Sulfate (UAS) System // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 2. P. 2990–2998. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.134
23. *Wang Q., Xie M.L., Fang M.H., Wu X.W., Liu Y.G., Huang Z.H., Xi K., Min X.* Synthesis and Luminescence Properties of a Novel Green-Yellow-Emitting Phosphor BiOCl:Pr^{3+} for Blue-Light-Based W-LEDs // Molecules. 2019. V. 24. № 7. 1296. https://doi.org/10.3390/molecules24071296
24. *Dexter D.L. Schulman J.H.* Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 6. P. 1063–1070. https://doi.org/10.1063/1.1740265
25. *Eick H.A.* The Preparation, Lattice Parameters and Some Chemical Properties of the Rare Earth Mono-Thio Oxides // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 1. P. 43–44. https://doi.org/10.1021/ja01534a012

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 878–885

УДК 544.016.2+546.7

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА И ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ ИЗ ГЕТЕРОПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

© 2021 г. Я. А. Мороз[1, *], Н. С. Лозинский[1], А. Н. Лопанов[2], К. А. Чебышев[3]

[1]*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114 Украина*

[2]*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия*

[3]*Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, 83050 Украина*

**e-mail: jaroslavchem@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.
После доработки 26.03.2021 г.
Принята к публикации 28.03.2021 г.

В работе представлены результаты по синтезу соединений со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы методом термического разложения гетерополиоксометаллатов. Из водных растворов синтезированы вольфрамофосфатометаллаты состава $Ct_5[PW_{11}O_{39}(H_2O)Z] \cdot nH_2O$ со структурой аниона Кеггина, где $Ct = Rb^+, Cs^+$; $Z = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$. Изучены процессы термического разложения этих соединений, идентифицированы продукты их термолиза – фазы со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы. Результаты исследований подтверждают, что ионы фосфора, кобальта, никеля и меди входят в структуру пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы с общей формулой $Ct_{nx}P_xZ_xW_{2-2x}O_6$. Аналогичные по химическому составу фазы не были известны. Температура их синтеза снижена на 200°С, а время прокаливания сокращено в два раза по сравнению с традиционными методами синтеза. Установленные схемы термолиза вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия будут полезны для прогнозирования термических свойств и фазового состава продуктов термолиза аналогичных гетерополиоксометаллатов при разработке новых неорганических материалов на их основе.

Ключевые слова: гетерополиоксометаллаты, вольфрам, термический анализ, продукты термолиза, структуры пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы

DOI: 10.31857/S0002337X21080224

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физико-химических свойств нестехиометрических соединений переменного состава со структурой типа пирохлора с общей формулой $A_{1+x}A'_{1-x}B_yB'_{2-y}O_{6+x}X_{1-x}$ ($A_2B_2O_6X$), где A – Na, K, Ca, Sr, Ba, Ag, Pb, Sb, Mn, Fe, Zn, Ce, Y, U, Th, Sn, Bi; B – Nb, Ta, Ti, Ru, Sb, W; X – O, F, OH^-, H_2O, показало наличие у них ряда ценных свойств: сегнетоэлектрических, полупроводниковых, оптических, магнитных, ионообменных, каталитических и др., обусловленных особенностями самой структуры пирохлора, что позволяет разрабатывать новые композиционные материалы на их основе [1–13].

Традиционные методы синтеза вольфрамосодержащих соединений со структурой пирохлора основаны на высокотемпературном (800–1000°С) прокаливании в течение двух и более часов смеси исходных компонентов: оксидов, легкоразлагающихся на оксиды соединений или смеси веществ, полученных совместным осаждением из растворов. Однако они имеют ряд недостатков, свойственных термическому (керамическому) методу в целом, в сравнении, например, с синтезом из водных растворов. Для получения кристаллов пирохлоров используют метод охлаждения раствора в расплаве. Конгруэнтно плавящиеся полимолибдаты щелочных металлов применяют в качестве низкоплавких растворителей для раствор-расплавной кристаллизации молибдатов и других сложных оксидов [14–19].

Перспективным подходом к получению сложных оксидов является использование термического разложения индивидуальных прекурсоров – гетерометаллических комплексов, содержащих ио-

ны металлов в необходимом соотношении. Такой подход существенно (до 2–3 ч) снижает время синтеза по сравнению с традиционным керамическим методом. Другим преимуществом прекурсорного подхода является возможность расширить потенциальное морфологическое разнообразие получаемых сложнооксидных и сульфидных систем [20–23].

Получение многих металлооксидных наноматериалов основано на первоначальном синтезе комплексов металлов в качестве прекурсора для последующего их термолиза. Метод контролируемого термолиза является наиболее простым и эффективным способом получения металлсодержащих наночастиц и металлополимерных нанокомпозитов [24–26].

При термолизе некоторых гетерополивольфрамометаллатов с 3*d*-элементами образуются соединения со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы (**ГВБ**) [27, 28].

Цель данной работы – синтез соединений со структурой пирохлора и ГВБ методом термического разложения вольфрамофосфатометаллатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез вольфрамофосфатометаллатов проводили по методикам, приведенным в работах [29, 30]. Для синтеза 11-вольфрамофосфатокобальтата цезия 7.0 г (2.2 ммоля) $Na_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 15H_2O$ растворили в 75 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при постоянном перемешивании на магнитной мешалке медленно по каплям добавляли 5.1 мл (12.8 ммоля) раствора гидроксида натрия, содержащего 0.1 г/мл NaOH, значение pH полученной смеси растворов находилось в интервале 4.5–5.5. Затем добавляли 0.52 г (2.2 ммоля) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, растворенного в 5 мл воды, и 1.85 г CsCl (11.0 ммоля), растворенного в 5 мл воды. Полученную смесь растворов профильтровывали через бумажный фильтр и помещали в чашку Петри. Через несколько суток образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора и перекристаллизовывали из воды.

По аналогичной методике синтезировали 11-вольфрамофосфатокобальтат рубидия, в которой хлорид цезия был заменен на эквивалентное количество хлорида рубидия. Аналогично синтезировали цезиевые и рубидиевые соли 11-вольфрамофосфатоникелата и 11-вольфрамофосфатокупрата, хлорид кобальта был заменен на эквивалентное количество хлорида никеля или хлорида меди.

Химический состав соединений установлен с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (атомно-эмиссионный спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo Thermo Electron Corporation, USA, ошибка метода 5%); электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JSM-6490 LV (JEOL), оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA (ошибка метода – 5%), и гравиметрического анализа при определении водорода в виде воды (ошибка метода – 0.04%).

Идентификацию вольфрамофосфатометаллатов и продуктов их термолиза проводили по электронным и ИК-спектрам поглощения и данным рентгенофазового анализа (**РФА**). Использовали спектрофотометр Helios Gamma фирмы Thermo Electron Corporation и инфракрасный спектрометр Vertex 70. РФА поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α-излучение) в диапазоне $10° \le 2\theta \le 60°$ со скоростью 1 град/мин. Параметры элементарной ячейки были рассчитаны с использованием FULLPROF.2k (версия 5.30) с графическим интерфейсом WinPLOTR методом полного профиля Le Bail. Термогравиметрические (**ТГ**) исследования проводили на анализаторе STA 449 F1 Jupiter одновременно с дифференциальной сканирующей калориметрией (**ДСК**) при скорости нагрева образцов 10°C/мин в среде аргона, навеска образца 15–20 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из водных растворов синтезированы соединения с общей формулой: $Ct_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)] \cdot mH_2O$, где Ct = Rb^+, Cs^+, Z = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}. Синтез вольфрамофосфатометаллатов проводили при комнатной температуре по следующим реакциям:

$$H[PW_{12}O_{40}]^{2-} + 6OH^- = [PW_{11}O_{39}(H_2O)]^{7-} + HWO_4^- + 2H_2O,$$

$$[PW_{11}O_{39}(H_2O)]^{7-} + Z^{2+} = [PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]^{5-},$$

$$[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]^{5-} + 5Ct^+ + mH_2O = Ct_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)] \cdot mH_2O.$$

Химический состав синтезированных вольфрамофосфатометаллатов приведен в табл. 1.

Электронные спектры поглощения водных растворов этих соединений свидетельствуют об октаэдрическом окружении 3*d*-элементов, входящих в координационную сферу комплексов, что согласуется со структурой аниона Кеггина (рис. 1). Так, в спектрах поглощения растворов вольфрамофос-

Таблица 1. Химический состав синтезированных вольфрамофосфатометаллатов

Соединение	Рассчитано/найдено, мас. %					
	Rb	Cs	P	W	H	3*d*-элемент
$Rb_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 8H_2O$	12.85/12.82	–	0.93/0.94	60.81/60.80	0.55/0.54	1.76/1.80
$Rb_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 8H_2O$	12.85/12.80	–	0.93/0.92	60.81/60.83	0.55/0.56	1.77/1.83
$Rb_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot 9H_2O$	12.76/12.80	–	0.92/0.93	60.40/60.47	0.60/0.62	1.90/1.88
$Cs_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 7H_2O$	–	18.70/18.93	0.87/0.86	57.06/56.94	0.49/0.42	1.66/1.60
$Cs_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 4H_2O$	–	19.04/19.16	0.89/0.88	57.93/57.90	0.31/0.30	1.69/1.60
$Cs_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$	–	19.01/19.00	0.89/0.90	57.86/57.90	0.29/0.28	1.82/1.80

фатоникелатов присутствуют характерные для октаэдрических комплексов никеля полосы поглощения с максимумами в области 422, 708 и 778 нм, для вольфрамофосфатокобальтатов – 539 нм, для вольфрамофосфатокупратов – 874 нм. При этом наблюдается сдвиг максимумов полос поглощения комплексов при переходе от аква-$[Z(H_2O)_6]^{2+}$ к вольфрамофосфатометаллатным комплексам $[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]^{5-}$ в длинноволновую область спектра, что обусловлено изменением силы поля лигандов.

ИК-спектры синтезированных соединений в области валентных колебаний металл-кислородного каркаса имеют форму, аналогичную спектрам известных соединений со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен на атом другого металла (рис. 2), например, приведенных в работе [31]. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов цезиевых солей 11-вольфрамофосфатоникелатов и 11-вольфрамофосфатокобальтатов приведены в работе [32].

Таким образом, проведенные исследования позволяют отнести полученные соединения к вольфрамофосфатометаллатам со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен на 3*d*-элемент.

Результаты термического анализа указывают на то, что вольфрамофосфатометаллаты термически не устойчивы и при нагревании до 200°C происходит их дегидратация, а в интервале температур 550–600°C – кристаллизация продуктов термолиза: фаз со структурой пирохлора и ГВБ (рис. 3, табл. 2). На рентгенограммах вольфрамофосфатоникелата рубидия, прокаленного при температуре 600°C в течение 1 ч, присутствуют рефлексы одной фазы – пирохлора (ICDD PDF № 00-050-1861). Его рентгенограмма проиндицирована в предположении кубической сингонии, параметр решетки $a = 10.27$ Å. Рентгенограммы соединений $Rb_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 8H_2O$ и $Rb_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot 9H_2O$, прокаленных при температуре 600°C, содержат линии двух фаз – пирохлора и ГВБ (ICDD PDF № 01-070-0803). Рентгенограммы вольфрамофосфатометаллатов цезия, прокаленных при 600°C в течение 1 ч, содержат рефлексы двух фаз: пирохлора (основная фаза, ICDD PDF № 00-047-0566) и $Cs_3[PW_{12}O_{40}]$ (примесная фаза, ICDD PDF № 00-050-1857), а прокаленные при 850°C – пирохлора и ГВБ (ICDD PDF № 01-081-1244) (рис. 4).

Оксидные соединения вольфрама(IV) с кубической гранецентрированной структурой пирохлора с общей формулой $A_2B_2O_6$, или $Ct_{nx}M_xW_{2-x}O_6$, относятся к нестехиометрическим соединениям переменного состава, где Ct – K, Rb, Cs, M – Fe, Co, Ni, Zn, Cr и другие элементы. В данном случае роль элемента M выполняют фосфор(V) и 3*d*-элемент, и продукты термолиза вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия $Ct_5[PW_{11}O_{39}Z]$ можно представить формулой $Ct_{10/13}P_{2/13}W_{22/13}Z_{2/13}O_6$. Их составаы удовлетворяют общей формуле $Ct_{nx}P_xZ_xW_{2-2x}O_6$.

Электронные микрофотографии продуктов термолиза вольфрамофосфатоникелатов, прокаленных при 600°C, указывают на отсутствие областей с различной морфологией поверхности и на равномерное распределение Rb, P, Ni, W, O на поверхности порошка $Rb_5[PW_{11}O_{39}Ni]$ в характеристическом рентгеновском излучении ($RbK_{\alpha1}$, $PK_{\alpha1}$, $NiK_{\alpha1}$, $WL_{\alpha1}$, $OK_{\alpha1}$). Аналогичные результаты

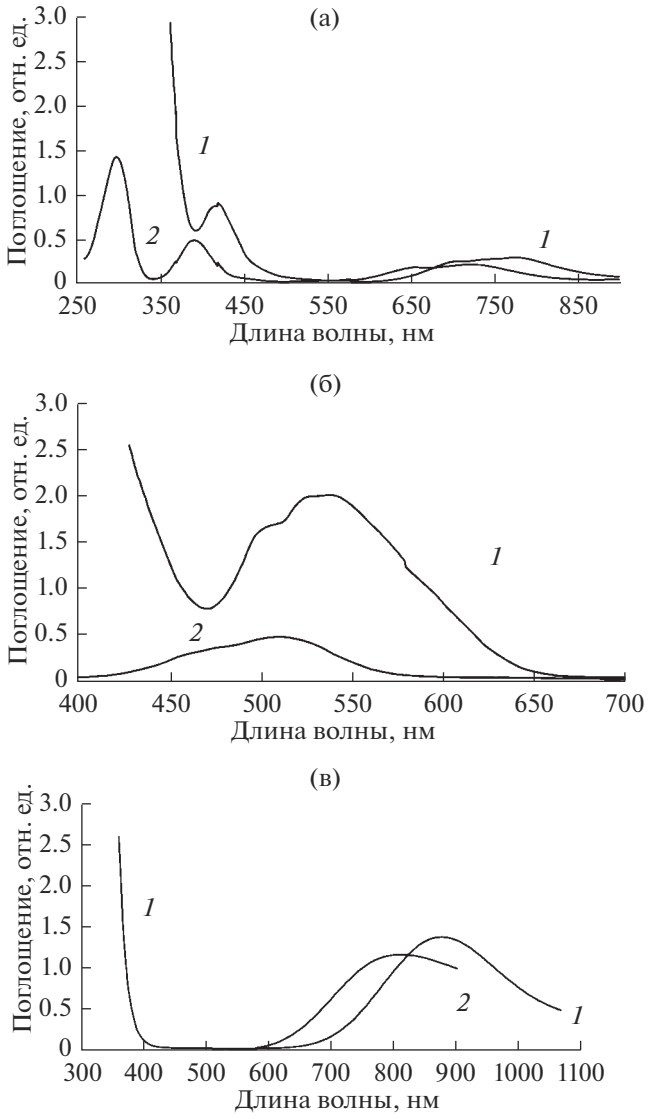


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов с концентрацией 0.03 моль/л вольфрамофосфатометаллатов $[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]$ (*1*) и аквакомплексов $Z(H_2O)_6^{2+}$ 0.1 моль/л (*2*) никеля (а), кобальта (б), меди (в).

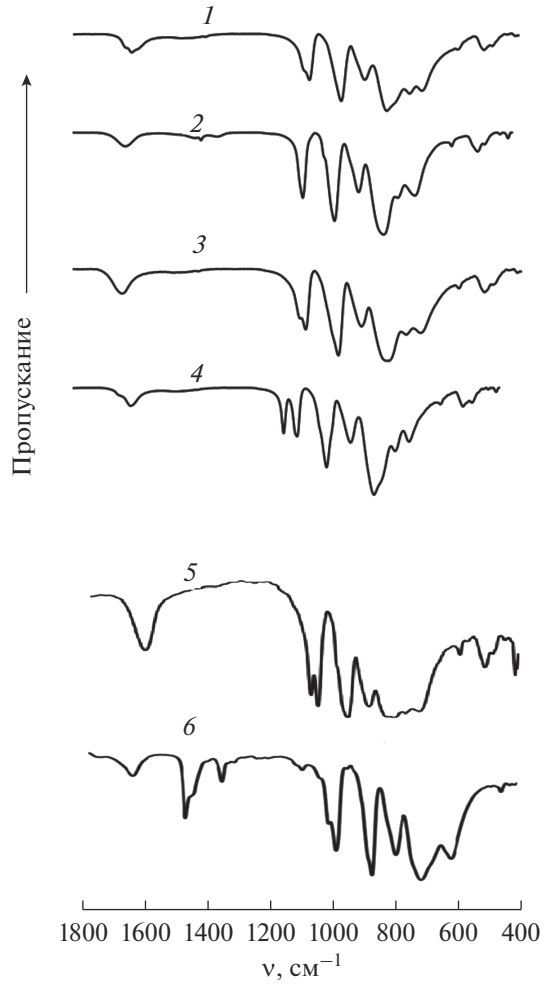


Рис. 2. ИК-спектры вольфрамофосфатометаллатов: *1* – $Cs_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)]\cdot 4H_2O$, *2* – $Cs_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)]\cdot 7H_2O$, *3* – $Rb_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)]\cdot 8H_2O$, *4* – $Cs_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)]\cdot 4H_2O$, *5* – $Cs_{5.25}H_{1.75}[\alpha\text{-}PW_{11}MgO_{40}]\cdot 6H_2O$ [31], 6 – $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_{4.25}H_{2.75}[\alpha\text{-}PW_{11}MgO_{40}]\cdot H_2O\cdot CH_3CN$ [31].

получены для продуктов термолиза вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия (рис. 5).

Полученные результаты подтверждают, что ионы фосфора, кобальта, никеля и меди входят в структуру пирохлора и ГВБ состава $Cs_{10/13}P_{2/13}W_{22/13}Z_{2/13}O_6$. Аналогичные по химическому составу фазы не найдены в литературе. Процессы термолиза вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия со структурой аниона Кеггина можно представить следующими схемами:

$$Rb_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]\cdot nH_2O \rightarrow Rb_5PW_{11}O_{39}Z \rightarrow$$
$$\rightarrow Rb_{10/13}P_{2/13}W_{22/13}Z_{2/13}O_6\,(\text{пирохлор} + \text{ГВБ}),$$

$$Cs_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]\cdot mH_2O \rightarrow Cs_5PW_{11}O_{39}Z \rightarrow$$
$$\rightarrow (\text{пирохлор}) + Cs_3PW_{12}O_{40} \rightarrow$$
$$\rightarrow Cs_{10/13}P_{2/13}W_{22/13}Z_{2/13}O_6\,(\text{пирохлор} + \text{ГВБ}).$$

Установленные схемы термолиза рубидиевых и цезиевых солей вольфрамофосфатометаллатов со структурой аниона Кеггина, вероятно, имеют более общий характер и применимы для прогнозирования продуктов термолиза вольфрамофосфатометаллатов других структурных типов гетерополианионов, например, Доусона ($[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, $[P_2W_{17}O_{61}Z]^{m-}$ и т.д.), а также для других элементов Z, входящих в их структуру.

При исследовании каталитической активности фаз со структурой пирохлора и ГВБ, полученных методом термолиза гетерополивольфрамо-

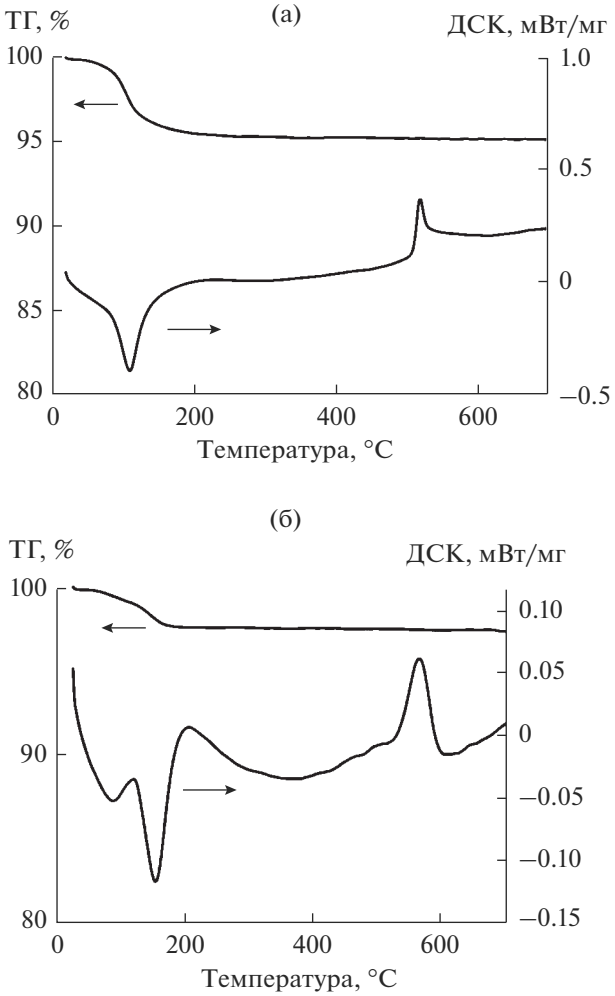


Рис. 3. Результаты термического анализа вольфрамофосфатометаллатов: а – $Rb_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 8H_2O$; б – $Cs_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$.

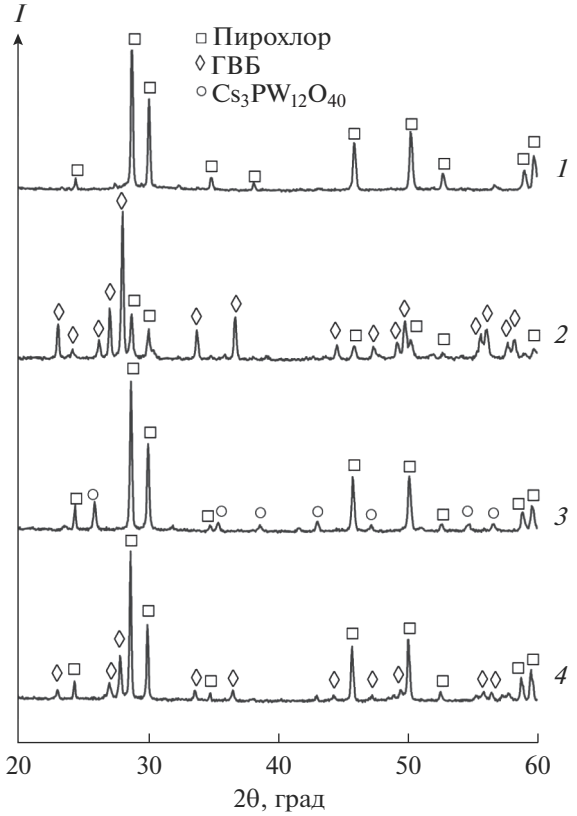


Рис. 4. Рентгенограммы вольфрамофосфатометаллатов, прокаленных при различных температурах: *1* – $Rb_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 8H_2O$ при 600°С; *2* – $Rb_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 8H_2O$ при 600°С; *3* – $Cs_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$ при 600°С; *4* – $Cs_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$ при 800°С.

металлатов, установлено, что они перспективны для приготовления катализаторов реакций окисления органических соединений: показана их высокая активность и селективность в реакции окисления изопропилового спирта в ацетон кислородом воздуха [8].

Гетерополивольфрамометаллаты с дефектными структурами анионов (лакунарными гетерополианионами) имеют свойство достраивать

Таблица 2. Результаты термического и рентгенофазового анализов вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия

Соединение	*t*, °С	Число молей H_2O	*t*, °С	Фазовый состав
	дегидратация		кристаллизация продуктов термолиза	
$Rb_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 8H_2O$	200	9	600	Пирохлор
			800	Пирохлор
$Rb_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 8H_2O$	200	9	600	Пирохлор + ГВБ
			800	Пирохлор + ГВБ
$Rb_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot 9H_2O$	200	10	600	Пирохлор + ГВБ
			800	Пирохлор + ГВБ
$Cs_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 7H_2O$	200	8	600	Пирохлор + $Cs_3PW_{12}O_{40}$
			800	Пирохлор + ГВБ
$Cs_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 4H_2O$	200	5	600	Пирохлор + $Cs_3PW_{12}O_{40}$
			800	Пирохлор + ГВБ
$Cs_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$	200	5	600	Пирохлор + $Cs_3PW_{12}O_{40}$
			800	Пирохлор + ГВБ

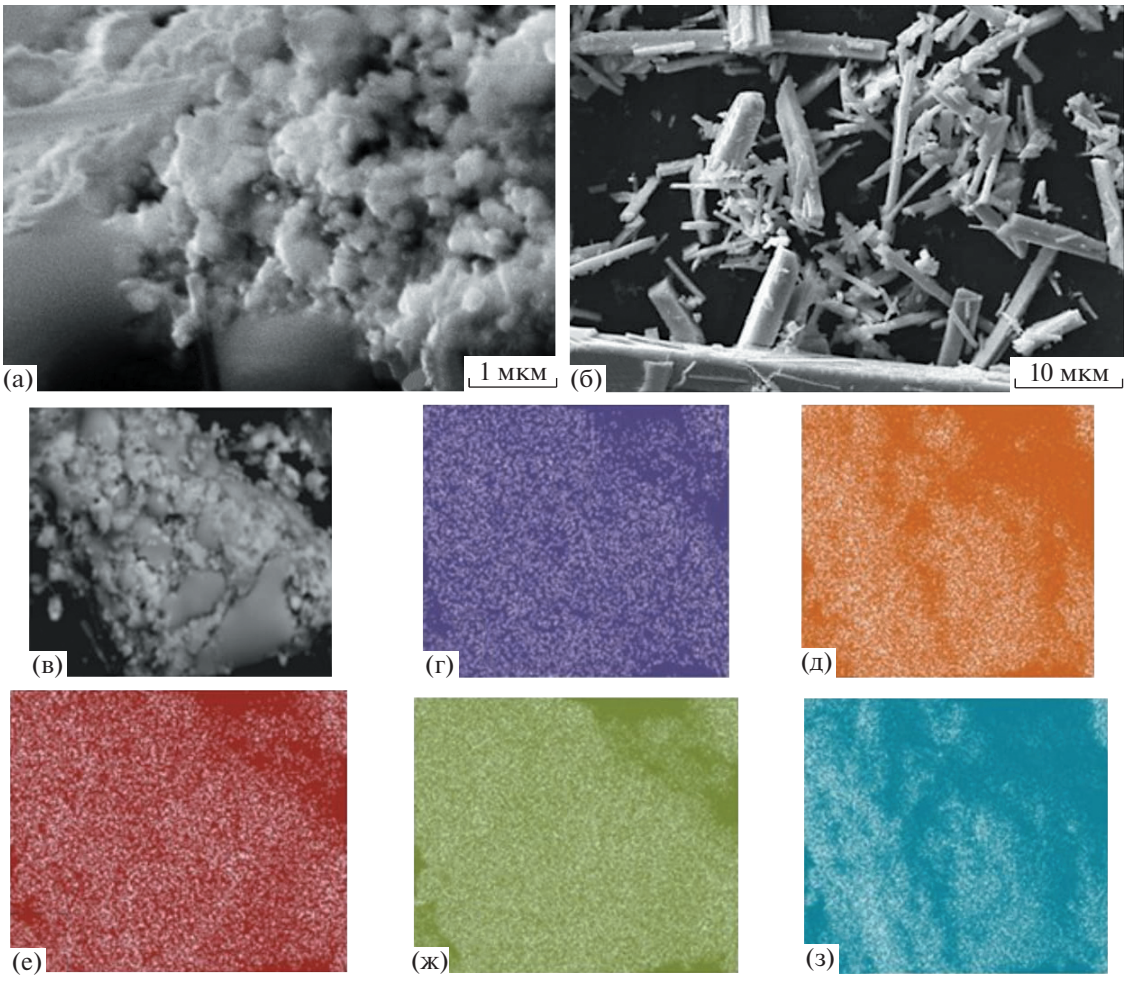


Рис. 5. Морфология частиц продуктов термолиза 11-вольфрамофосфатов рубидия $Rb_5[PW_{11}NiO_{39}]$ (а) и цезия $Cs_5[PW_{11}NiO_{39}]$ (б), прокаленных при 600°C (сканирующая электронная микроскопия); контраст во вторичных электронах (а, б); обратно рассеянных электронах (в); в характеристическом рентгеновском излучении: $RbK_{\alpha1}$ (г), $PK_{\alpha1}$ (д), $NiK_{\alpha1}$ (е), $WL_{\alpha1}$ (ж), $OK_{\alpha1}$ (з).

структуру аниона путем присоединения различных катионов и групп с образованием, например, анионов $[XW_{11}O_{39}Z(H_2O)]^{m-}$, где X – B, Si, Ge, P, As, Sb, Fe, Co, Zn, Cu; Z – Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zn, Cu, Mg, V и др. Из возможных комбинаций X и Z для соединений $Ct_m[XW_{11}O_{39}Z(H_2O)]$ в настоящее время изучена лишь незначительная часть продуктов их термолиза. Процессы замещения атомов вольфрама на другие элементы в структурах гетерополиоксометаллат-анионов могут быть использованы для целенаправленного синтеза гетерополиоксометаллатов необходимого химического состава и их термолиза с целью получения новых соединений со структурой пирохлора и ГВБ. Состав и свойства этих соединений можно целенаправленно конструировать и контролировать на уровне отдельных атомов в структуре. Высокая степень их однородности обусловлена тем, что в исходных гетерополиоксометаллатах химические элементы распределяются на молекулярном уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термического разложения вольфрамофосфатометаллатов состава $Ct_5[PW_{11}O_{39}(H_2O)Z] \cdot \cdot nH_2O$ получены новые соединения – фазы со структурой пирохлора и ГВБ с общей формулой: $Ct_{nx}P_xZ_xW_{2-2x}O_6$, где $Ct = Rb^+, Cs^+$; $Z = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$. Температура синтеза снижена на 200°C, а время прокаливания сокращено в два раза (до 1 ч) по сравнению с традиционными методами синтеза подобных соединений.

Исследованные процессы термического разложения и установленные схемы термолиза вольфрамофосфатометаллатов рубидия и цезия

будут полезны для прогнозирования термических свойств и фазового состава продуктов термолиза аналогичных гетерополиоксометаллатов при разработке новых неорганических материалов на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Редозубов С.С., Ненашева Е.А., Гайдамака И.М., Зайцева Н.В.* Низкотемпературные керамические материалы на основе соединений со структурой типа пирохлора в системе Bi_2O_3–ZnO–Nb_2O_5 // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 81–86. https://doi.org/10.31857/S0002337X20010121
2. *Шляхтина А.В., Белов Д.А., Кнотько А.В., Колбанев И.В., Стрелецкий А.Н., Карягина О.К., Щербакова Л.Г.* Межузельная и вакансионная кислородионная проводимость в симметричных твердых растворах $Ln_{2 \pm x}Zr_{2 \pm x}O_{7 \pm x/2}$ (Ln – Nd, Sm) // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 10. С. 1119–1134. https://doi.org/10.7868/S0002337X14100157
3. *Бакланова Я.В., Денисова Т.А., Краснов А.Г., Пийр И.В., Секушин Н.А.* Электрофизические свойства титанатов висмута со структурой типа пирохлора $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M – In, Li) // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 8. С. 972–979. https://doi.org/10.7868/S0424857017080114
4. *Ikeda S., Itani T., Nango K., Matsumura M.* Overall Water Splitting on Tungsten-Based Photocatalysts with Defect Pyrochlore Structure // Catal. Lett. 2004. V. 98. № 4. P. 229–233. https://doi.org/10.1007/s10562-004-8685-y
5. *Jitta R.R., Gundeboina R., Veldurthi N.K., Guje R., Muga V.* Defect Pyrochlore Oxides: as Photocatalyst Materials for Environmental and Energy Applications a Review // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2015. V. 90. № 11. P. 1937–1948. https://doi.org/10.1002/jctb.4745
6. *Спиридонов Ф.М., Петрова Е.Б., Белова И.Д.* Синтез, структура и свойства соединений семейства пирохлора. Обзорная информация. Сер. Научно-технические прогнозы в области катализа, коррозии и синтеза сегнетоматериалов. М.: НИИТЭХИМ, 1976. 80 с.
7. *Лопанов А.Н., Лозинский Н.С., Мороз Я.А.* Химические процессы, протекающие при формировании, и функциональные свойства рутениевых модифицированных резисторов // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 9. С. 1724–1730. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2955-8
8. *Чередниченко Л.А., Мороз Я.А.* Каталитические свойства гетерополивольфраматов с 3*d*-элементами и продуктов их термолиза // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 560–565. https://doi.org/10.1134/S0453881118050039
9. *Okuhara T., Watanabe H., Nishimura T., Inumaru K., Misono M.* Microstructure of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Relevant to Novel Acid Catalysis // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2230–2238. https://doi.org/10.1021/CM9907561
10. *Никульшин П.А., Можаев А.В., Ишутенко Д.И., Минаев П.П., Ляшенко А.И., Пимерзин А.А.* Влияние состава и морфологии наноразмерных сульфидов переходных металлов, приготовленных с использованием гетерополисоединений со структурой Андерсона $[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ (X = Co, Ni, Mn, Zn) и $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$, на их каталитические свойства // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 660–672.
11. *Allmen K., Moré R., Müller R., Soriano-López J., Linden A., Patzke G.R.* Nickel-Containing Keggin-Type Polyoxometalates as Hydrogen Evolution Catalysts: Photochemical Structure–Activity Relationships // Chem. Plus. Chem. 2015. V. 80. P. 1389–1398. https://doi.org/10.1002/cplu.201500074
12. *Camarillo-Cisneros J., Arzola-Álvarez C., Cabral-Lares R.M., Arzate-Quintana C., Arzola-Rubio A.* Optical Properties of $W_{1-x}Mo_xO_3 \cdot 0.33H_2O$ Semiconductor Oxides Synthesized by Hydrothermal and Microwave Techniques // Inorg. Chem. Commun. 2020. V. 119. Art. 107984. 9 p. https://doi.org/10.3390/polym11111740
13. *Солодовников С.Ф., Иванникова Н.В., Солодовникова З.А., Золотова С.С.* Синтез и рентгенографическое исследование поливольфраматов калия, рубидия и цезия с дефектными структурами пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 8. С. 1011–1019.
14. *Клевцов П.В., Синайко В.А.* О двойных вольфраматах калия, рубидия и цезия с трехвалентными металлами Al, Ge, Cr и Fe // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 8. С. 2104–2107.
15. *Капышев А.Г., Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н., Кацнельсон Л.М.* Выращивание и исследование монокристаллов антисегнетоэлектрика со структурой пирохлора $Pb_2Li_{1/2}Nb_{3/2}O_6$ // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 4. С. 838–840.
16. *Тимофеева В.А.* Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978. 286 с.
17. *Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г.* Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. М.: Наука, 1990. 256 с.
18. *Солодовников С.Ф., Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Корольков И.В., Юдин В.Н., Уваров Н.Ф., Плюснин П.Е., Саранчина Е.М.* Строение и свойства твердых растворов α-$Cs_2Mo_{2-x}W_xO_7$ // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 6. С. 993–1001. https://doi.org/10.26902/JSC_id40567
19. *Дробашева Т.И., Снежков В.И., Расторопов С.Б.* Ионные расплавы поливольфраматов, молибдатов щелочных металлов и их применение для выращивания кристаллов целевого назначения // Современные наукоемкие технологии. 2011. № 5. С. 69–70.
20. *Нестеров А.А., Коган В.А., Бородкин С.А., Криков В.В., Васильева Г.И., Васильев И.В.* Низкотемпературный синтез фаз $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ со структурой типа перовскита с использованием в качестве прекурсоров комплексных соединений бария и свинца // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 4. С. 353–361.
21. *Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И.* Термическое разложение кислых карбоксилатов кобальта(II) с анионами ненасыщенных дикарбоновых кислот // Журн. неорган.

химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 65–72.
https://doi.org/10.31857/S0044457X20010146

22. *Белова Е.В., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н.* Новые цимантренкарбоксилатные комплексы Cd как прекурсоры оксидных систем на основе $CdMn_2O_4$ // Спектроскопия координационных соединений: сб. науч. тр. XVII Междунар. конф. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2020. С. 23–24.
23. *Семенов В.Н., Самофалова Т.В., Наумов А.В., Овечкина Н.М.* Осаждение слоев сульфидов кадмия и свинца из тиосульфатно-тиомочевинных комплексов и исследование их свойств // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 2. С. 240–248.
https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/762
24. *Jeon B., Kim T., Lee D., Shin T.J., Oh K.W., Park J.* Photothermal Polymer Nanocomposites of Tungsten Bronze Nanorods with Enhanced Tensile Elongation at Low Filler Contents // Polymers. 2019. V. 11. № 11. Art. 1740. 16 p.
https://doi.org/10.3390/polym11111740
25. Pyrochlore Oxide Nanoparticles: Electrical and Dielectric Properties / Farid M.A. Lambert: Academic, 2015. 80 p.
26. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.
27. *Мороз Я.А., Чередниченко Л.А.* О некоторых закономерностях термолиза гетерополиоксометаллатов с 3*d*-элементами // Журн. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2018. № 1. С. 95–103.
28. *Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н., Чебышев К.А., Бурховецкий В.В.* Исследование продуктов термолиза вольфрамофосфатов цезия // Журн. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 12. С. 126–135.
https://doi.org/10.34031/2071-7318-2020-5-12-126-125
29. *Pope M.T.* Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 180 p.
30. *Мороз Я.А.* Закономерности синтеза гетерополисоединений с 3*d*-элементами // Журн. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2017. № 1. С. 92–110.
31. *Kato C.N., Ukai N., Miyamae D., Arata S., Kashiwagi T., Nagami M., Mori T., Kataoka Y., Kitagawa Y., Uno H.* Syntheses and X-Ray Crystal Structures of Magnesium-Substituted Polyoxometalates. Advanced Topics in Crystallization / Ed. Mastai Y. 2015. 372 p.
https://doi.org/10.5772/59598
32. *Weakley T.J.R.* Crystal Structure of Cesiumaquanickelo(II)undeca-tungstophosphate Dihydrate // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1987. V. 17. № 3. P. 383–391.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 886–894

УДК 546.22-121:546.06:54.058

СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕРОДА В СЕРЕ, ЛЕТУЧЕЙ И НЕЛЕТУЧЕЙ ФРАКЦИЯХ ЕЕ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2021 г. М. В. Суханов[1, *], Р. Д. Благин[1], А. П. Вельмужов[1]

[1]Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

**e-mail: sukhanov@ihps-nnov.ru*

Поступила в редакцию 10.12.2020 г.
После доработки 07.04.2021 г.
Принята к публикации 08.04.2021 г.

Разработана и испытана методика определения общего углерода в малых навесках серы (0.1–1.5 г) и ее летучих и нелетучих примесях. Методика заключается в ИК-спектрометрическом определении углекислого газа, образующегося при окислении оксидом меди(II) пробы серы, нелетучего остатка или газовой фракции примесей. Предел обнаружения углерода составил 0.3–1.5 мкг, погрешность определения – 20%. Определено содержание углерода в образцах серы различного происхождения и в ее летучих и нелетучих примесях.

Ключевые слова: сера, примесь углерода, окисление пробы, ИК-спектроскопическое определение CO_2

DOI: 10.31857/S0002337X21080297

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей при получении халькогенидных оптических материалов является контроль содержания и поведения примеси углерода на всех этапах их производства. Эта примесь в форме CS_2, CSe_2, COS, CO_2, углеводородов и углистых частиц вызывает избыточное селективное поглощение и рассеяние излучения в халькогенидных стеклах [1–3]. Примеси углеводородов в халькогенах являются источниками водорода, дающего полосы селективного поглощения S–H и Se–H в области прозрачности халькогенидных стекол. Основным источником углерод- и водородсодержащих примесей в стеклах на основе сульфидов мышьяка и германия является сера [1, 4]. Содержание углерода в коммерческой сере разных марок достигает величин 10^{-2}–10^{-3} мас. % [5]. В стеклах, предназначенных для изготовления волоконных световодов с оптическими потерями в среднем ИК-диапазоне на уровне собственных, содержание углерода в сере не должно превышать 10^{-6} мас. % [1, 6].

В литературе описаны методы определения отдельных форм углерода в сере по их селективному поглощению в ИК-спектрах расплава либо с помощью газохроматографического анализа газовой фракции, полученной при вакуумной экстракции, и некоторые другие [7–9]. Известные методы определения общего углерода в сере основаны на переводе всех углеродсодержащих примесей в удобные для анализа вещества. Эти методы включают окисление углеродсодержащих примесей кислородом, серой или оксидом меди(II) до CO_2 и CS_2 и их непосредственное газохроматографическое определение или титрование раствора гидроксида бария, поглотившего CO_2 [5, 9–13]. Предел обнаружения большинства методик составляет $(0.1–1) \times 10^{-4}$ мас. %. Их недостатками являются относительно сложная система напуска пробы, использование аппаратуры с кранами из политетрафторэтилена и вспомогательных газов, являющихся потенциальными источниками углерода.

Различное происхождение серы, используемой для получения высокочистых халькогенидных стекол, обуславливает различный состав ее углеродсодержащих примесей и их отличающееся поведение в процессах очистки. Для обоснованного выбора эффективного способа очистки серы от примесей, содержащих углерод, или его модификаций, необходимо иметь представление об общем содержании углерода в исходной и очищенной сере, его поведении и распределении в летучих и нелетучих фракциях очистки. Сведений о содержании углерода в разных фракциях очистки серы в литературе не обнаружено. Таким образом, актуальной остается разработка методики определения углерода в сере с широким диапазоном его содержания, а также в разных фракциях ее дистилляционной очистки.

Целью работы было создание методики определения примеси углерода в навесках серы мас-

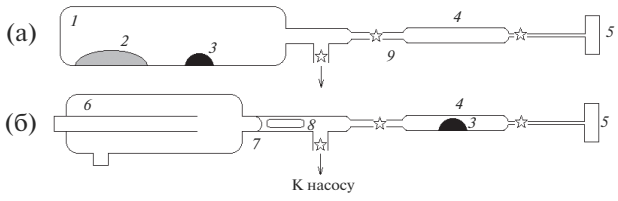


Рис. 1. Схема кварцевого реактора для определения общего углерода в сере (а), ее нелетучих (а) и летучих примесях (б): *1* – ампула; *2* – навеска серы или нелетучий остаток, или градуировочная смесь; *3* – CuO; *4* – ампула для промежуточного концентрирования продуктов окисления; *5* – микрокювета; *6* – ампула с летучими примесями; *7* – тонкостенная стеклянная перегородка; *8* – магнитный боек в запаянной кварцевой трубке; *9* – места отпаивания.

сой 1–2 г и фракциях ее дистилляции в диапазоне концентраций (1–300) × 10^{-4} мас. %, исследование распределения углерода при однократной дистилляции серы и характеризация образцов серы различных производителей по этим параметрам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы образцы газовой серы (С.-Пб., Россия), серы ОСЧ 15-3 (Ленинград, СССР), 6N (All-Chemie Ltd.) и ОСЧ 16-5 (Норильск, Россия). Соответствующие обозначения образцов С1, С2, С3, С4.

Предлагаемая в работе методика основана на высокотемпературном окислении углеродсодержащих примесей в навеске серы, нелетучем остатке и газовой фракции, образующихся при ее отгонке, и последующем ИК-спектрометрическом определении углекислого газа. В качестве окислителя использовали оксид меди(II), обладающий окислительными свойствами и являющийся источником свободного кислорода при нагревании до 800°С [14]. Упрощенно схема окисления углеродсодержащих примесей может быть описана следующими уравнениями реакций:

$$3S + 2CuO \rightarrow 2CuS + SO_2,\ SO_2 + C \rightarrow CO_2 + S,$$

$$C + 2CuO \rightarrow CO_2 + 2Cu,$$

$$C_xH_y + (2x + y/2)CuO \rightarrow xCO_2 + y/2H_2O + (2x + y/2)Cu,$$

$$C_xH_y + (x + y/4)SO_2 \rightarrow xCO_2 + y/2\,H_2O + (x + y/4)S.$$

Для окисления серы, выделения и окисления ее летучих и нелетучих фракций примесей применяли цельнопаяные кварцевые реакторы, предварительно обработанные смесью HCl и HNO_3, промытые и прокаленные при 800°С в течение 1 ч для удаления поверхностных углеродсодержащих загрязнений. Оксид меди(II) квалификации “х. ч.” также подвергали прокаливанию при 800°С перед окислением проб.

Система вакуумирования представляла собой турбомолекулярный безмасляный насос Pfeiffer Vacuum HiCube 80 eco и соединенную с ним кварцевую ловушку, помещенную в жидкий азот. Прокаленный реактор с окислителем, кюветой и пробой припаивали к ловушке, и после вакуумирования и отпаивания никакие его внутренние части и содержимое на этапах окисления пробы, концентрирования углекислого газа и ИК-спектроскопических измерений не контактировали с внешней средой.

Регистрацию ИК-спектров образцов проводили в кварцевой микрокювете объемом 0.24 мл на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) при спектральном разрешении 4 $см^{-1}$. Окна микрокюветы изготавливали из тонкого кварцевого стекла с содержанием водорода в форме ОН-групп менее 10^{-4} мас. % для обеспечения ее максимальной прозрачности в спектральных областях поглощения углекислого газа: 3500–3800 и 2200–2450 $см^{-1}$. При содержании углерода в анализируемой пробе меньше 30 мкг в качестве аналитических линий использовали полосы поглощения CO_2 в области 2200–2450 $см^{-1}$, при большем содержании углерода – полосы поглощения в области 3500–3800 $см^{-1}$.

Построение градуировочных функций. Для построения градуировочных функций были приготовлены механические смеси фуллерена C_{60} (99.0 мас. % основного вещества) с порошком прокаленного кварцевого стекла. Точные навески этих смесей, содержащие от 0 до 515 мкг C_{60} (6 значений), совместно с 0.25 г свежепрокаленного CuO вакуумировали в кварцевых ампулах (рис. 1а), после чего реактор отпаивали и прогревали ампулу *1* в пламени кислородно-пропановой горелки для окисления C_{60}. Выделяющийся CO_2 последовательно концентрировали в промежуточной ампуле, затем в кювете путем охлаждения жидким азотом. После этого кювету отпаивали. Полноту сбора продуктов окисления контролировали по отсутствию нового конденсата на внутренних стенках ампулы или отводного капилляра кюветы при их дополнительном погружении в жидкий азот. Воспроизводимые значения аналитического сигнала со стандартным отклонением менее 0.1 при многократном определении углерода в градуировочных смесях (n = 3–5) были получены при времени конденсации продуктов окисления 15 мин.

Для регистрации фонового спектра кюветы углекислый газ, сконцентрированный при окислении пробы, намораживали жидким азотом в отводной капилляр. Для этого использовали самодельный кварцевый микрососуд Дьюара. Не меняя положение кюветы в спектрометре, размо-

раживали продукты окисления и записывали их ИК-спектр. Измерения повторяли 3–5 раз.

Определение общего углерода в сере. Для определения общего углерода в сере навеску 0.1–1.5 г вместе с 0.025 г свежепрокаленного CuO помещали в прокаленную кварцевую ампулу *1* (рис. 1а). Ампулу вакуумировали и подвергали термообработке при 800°C в течение 4 ч. Продукты окисления последовательно собирали в промежуточную ампулу *4*, охлаждаемую жидким азотом, затем – в кювету. После ее отпаивания проводили ИК-спектрометрическое определение углекислого газа.

Наличие SO_2 в продуктах окисления пробы значительно осложняет определение малых количеств углерода. Это обусловлено тем, что полосы поглощения CO_2 в области 2200–2450 $см^{-1}$ недоступны для измерения с достаточной точностью из-за наложения полос поглощения SO_2. Для снижения влияния SO_2 на предел обнаружения углекислого газа при анализе серы с содержанием углерода менее 2×10^{-4} мас. % углеродсодержащие примеси в пробе предварительно переводили в CS_2 и COS ее нагреванием в вакуумированной ампуле *1* (рис. 1а) при 800°C в течение 4 ч без использования CuO. Согласно [9, 10], степень превращения углеродсодержащих примесей в этих условиях достигает 97%. Образующиеся CS_2 и COS собирали и окисляли в отдельной ампуле *4* (рис. 1б), как и при определении углерода в летучих примесях

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2,$$

$$COS + 3/2\,O_2 = CO_2 + SO_2.$$

Количество образующегося SO_2 в этом случае было меньше, чем при окислении пробы серы CuO, и не мешало ИК-спектрометрическому определению CO_2.

Определение углерода в нелетучей и летучей фракциях примесей серы. Для выделения нелетучих и летучих примесей из серы использовали установку из кварцевого стекла, показанную на рис. 2. Навеску серы 1–1.5 г испаряли при 150°C и непрерывном вакуумировании системы. После полной отгонки серы отпаивали испаритель *1* с нелетучим остатком и приемник *3* с замороженными летучими примесями и проводили определение углерода в них с использованием кварцевых реакторов, схема которых приведена на рис. 1.

При анализе легколетучих примесей 0.025 г окислителя помещали в промежуточную ампулу *4* (рис. 1б). После вакуумирования реактора и отпаивания от вакуумного поста разбивали тонкостенную перегородку магнитным бойком, перемораживали легколетучие примеси в промежуточную ампулу *4* и отпаивали. При анализе нелетучих примесей количество окислителя составляло 0.25 г. Окисление нелетучих и летучих примесей проводили нагреванием ампул *1* или *4* соответственно в пламени кислородно-пропановой горелки. Определение CO_2 в кювете осуществляли по вышеописанной методике.

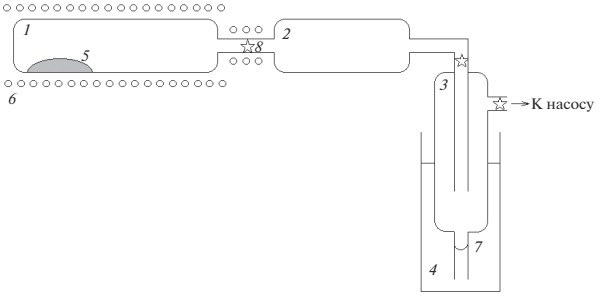


Рис. 2. Схема кварцевого реактора для выделения из серы нелетучих и летучих примесей: *1* – испаритель, *2* – приемник, *3* – ампула для сбора летучих примесей, *4* – сосуд Дьюара с жидким азотом, *5* – навеска серы, *6* – печь сопротивления, *7* – стеклянная перегородка, *8* – места отпаивания.

Фазовый состав нелетучего остатка после перегонки серы определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu в CuK_α-излучении в диапазоне значений $2\theta = 10°–60°$, с шагом 0.02°. Для идентификации фаз использовали базу данных ICSD PDF2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Градуировочные функции. На рис. 3 приведены ИК-спектры пропускания продуктов окисления некоторых градуировочных смесей фуллерена с кварцевым стеклом с различным содержанием углерода. Зависимости интегральной интенсивности полос поглощения CO_2 в областях 2200–2450 и 3500–3800 $см^{-1}$ от содержания углерода в смеси описываются уравнениями прямых вида $C = kS$, где C – содержание углерода в пробе, мкг; k – коэффициент, обратный коэффициенту чувствительности, мкг/$см^{-2}$; S – интегральная интенсивность соответствующих полос поглощения, $см^{-2}$ (рис. 4):

$$C_{2200-2450} = (1.07 \pm 0.06)\,S_{2200-2450}, \quad (1)$$

$$C_{3500-3800} = (5.74 \pm 0.03)\,S_{3500-3800}. \quad (2)$$

Выражение (1) получено для интервала содержания углерода в пробе от 0 до 14.9 мкг, (2) – для интервала от 4.8 до 514 мкг. Доверительный интервал коэффициента пропорциональности приведен для погрешности 95%. Значение холостого опыта – без градуировочной смеси с навеской окислителя – составило 0.1 мкг углерода.

Из-за возможного многократного отражения луча в кювете малых геометрических размеров зависимости (1) и (2) справедливы лишь для кон-

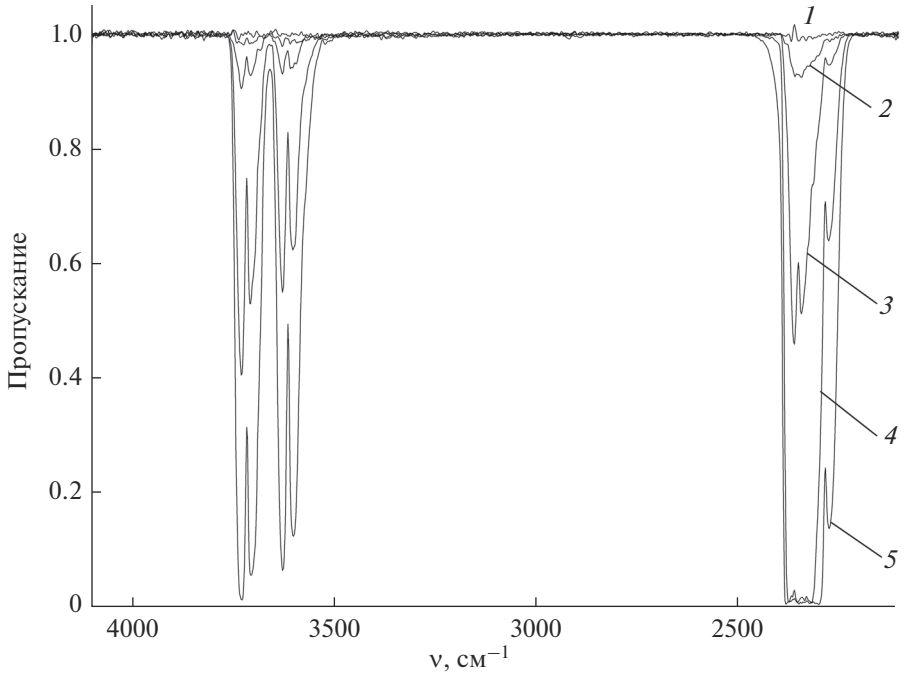


Рис. 3. ИК-спектры пропускания продуктов окисления градуировочных смесей с содержанием фуллерена 0 (холостой опыт) (*1*), 0.45 (*2*), 14.9 (*3*), 117.8 (*4*), 514 мкг (*5*).

кретной использованной кюветы и конкретного спектрального разрешения.

Общее содержание углерода в сере. ИК-спектры продуктов окисления серы и углеродсодержащих примесей приведены на рис. 5. Они содержат полосы поглощения SO_2 и CO_2, частично перекрывающиеся в области 2200–2450 см$^{-1}$. Полосы поглощения COS отсутствуют. Расчет содержания углерода в пробе проводили по интегральной интенсивности полос CO_2 в области 3500–3800 см$^{-1}$. Результаты определения углерода в образцах серы приведены в табл. 1.

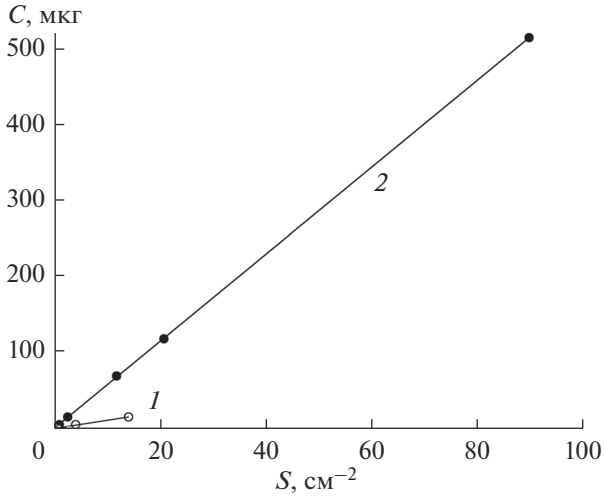


Рис. 4. Градуировочные зависимости содержания углерода в навеске от интегральной интенсивности полос поглощения CO_2 в области 2200–2450 (*1*) и 3500–3800 см$^{-1}$ (*2*).

Как было отмечено, присутствие SO_2 в продуктах окисления пробы делает невозможным определение малых количеств CO_2 в спектральном диапазоне 2200–2450 см$^{-1}$. Для определения менее 5 мкг углерода (нижний предел построения градуировочной зависимости (2)) по полосам поглощения CO_2 в области 3500–3800 см$^{-1}$, в которой отсутствует поглощение SO_2, необходимо использовать пробу массой более 2 г и реакционные ампулы большего объема во избежание превышения избыточного давления при термообработке 2 атм. Для снижения минимального определяемого по градуировочной зависимости (2) содержания углерода и для проверки правильности методики осуществлено определение общего углерода в навесках серы разной массы (0.1–1.6 г). Содержание углерода в разных навесках серы С2–С4, рассчитанное по (2), одинаково в пределах погрешности определения 20% (табл. 2). Это свидетельствует о правильности методики и возможности использования зависимости (2) в расширенном интервале содержания углерода – от 1.5 до 500 мкг.

Предел обнаружения общего углерода в сере составил 1.5 мкг. Предварительная термообработка серы с целью перевода углеродсодержащих

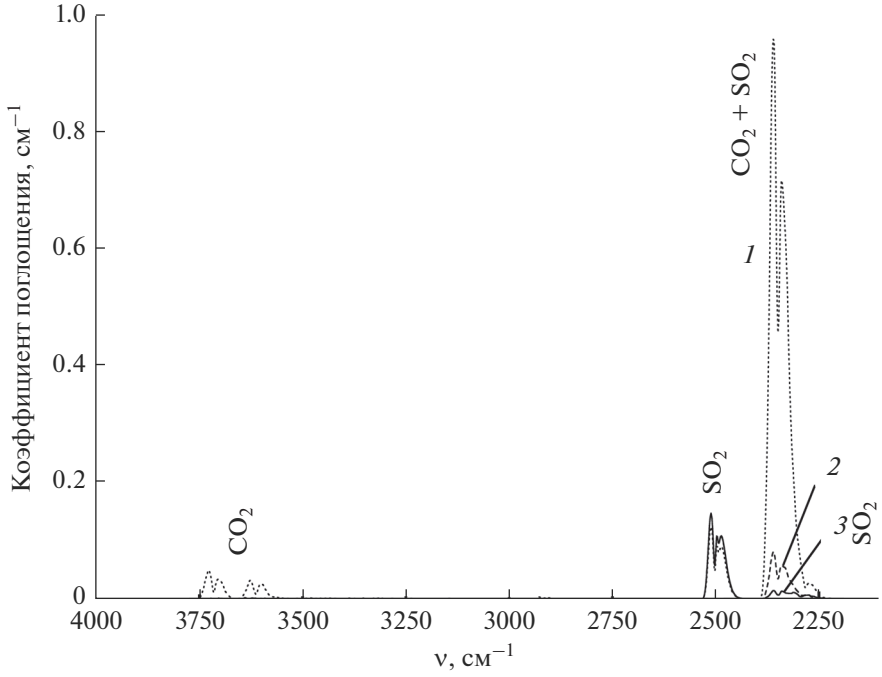


Рис. 5. ИК-спектры поглощения продуктов окисления серы С1 (*1*), С4 (*2*) и С5 (*3*) при определении общего углерода.

примесей в CS_2 и COS и минимизации мешающего влияния SO_2 в спектральном диапазоне 2200–2450 см$^{-1}$ позволила снизить предел обнаружения углерода до 0.4 мкг в сере С5, подвергнутой дополнительной очистке.

Определение углерода в нелетучем остатке. ИК-спектры поглощения и содержание углерода в нелетучем остатке образцов С1–С4 в пересчете на навеску серы приведены на рис. 6 и в табл. 1. Четырехкратное определение углерода в образце С1 позволило рассчитать относительное стандартное отклонение – 14% и доверительный интервал при 95%-ной доверительной вероятности – 22%. Достаточно высокое значение погрешности, по-видимому, связано с неоднородным распределением примесей в исследуемой сере. Предел обнаружения углерода в нелетучем остатке, рассчитанный по утроенному значению холостого эксперимента, составил 0.3 мкг.

Рентгенограммы нелетучего остатка серы С1 и С4 свидетельствуют о его одинаковом качественном составе: кварц, ангидрит и пирит (рис. 7). Содержание этих примесей в образце С1 составило 66, 28 и 7 мас. % соответственно, в образце С4 – 21, 46 и 33 мас. %. На рентгенограммах присутствуют малоинтенсивные рефлексы в области 22.0° и 27°–28°, идентифицировать которые затруднительно. Карбонаты, склонные к выделению углекислого газа при прокаливании, в нелетучем остатке отсутствуют. Предположительно, углерод в нелетучем остатке серы содержится в форме рентгеноаморф-

Таблица 1. Содержание углерода в нелетучем остатке, легколетучих примесях и общее содержание углерода в сере разных марок

Сера	Содержание углерода в пересчете на серу $\times 10^4$, мас. %		
	нелетучий остаток	легколетучие примеси	общее содержание
С1	198 ± 44*	2.3 ± 0.5	224 ± 45
С2	0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.1	11 ± 2
С3	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	13 ± 2
С4	0.13 ± 0.03	0.4 ± 0.1	20 ± 4
С5**	–	–	0.4 ± 0.2

* Среднее четырех определений, для остальных – по одному определению.
** Сера С4, дополнительно очищенная по методике, аналогичной [15], включающей каталитическое окисление на CeO_2.

Таблица 2. Содержание углерода в разных навесках серы

Сера	Навеска, г	Найдено углерода	
		мкг	$\times 10^4$, мас. %
С2	0.129	1.6	12 ± 2
	1.590	17.5	11 ± 2
С3	0.131	1.4	11 ± 2
	1.601	20.8	13 ± 2
С4	0.117	2.7	23 ± 4
	1.428	28.6	20 ± 4

ных фаз – сажи и углеводородов с малым числом атомов водорода.

Содержание углерода в летучей фракции серы. На рис. 8 приведен ИК-спектр поглощения легколетучих примесей серы С1 и продуктов их окисления. Эти примеси представлены CO и COS. Результаты определения углерода в летучих примесях серы С1–С4 приведены в табл. 1. Диоксид серы, образующийся при окислении COS, не проявляется в ИК-спектрах и не мешает определению углерода в форме CO_2. Предел обнаружения углерода в летучей фракции составил 0.3 мкг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработана методика, позволяющая определять содержание примеси углерода в сере и ее летучей и нелетучей фракциях в широком диапазоне концентраций. Ограничением методики по максимальному содержанию углерода в пробе является возрастающее давление CO_2 в кювете. При определении более 500 мкг углерода избыточное давление в ней достигает 3 атм. Для определения больших количеств углерода необходимо уменьшать массу анализируемого образца или использовать кювету большого объема. Предел обнаружения углерода зависит от чувствительности ИК-спектрометрического определения CO_2, мешающего влияния SO_2, образующегося при окислении серы, мешающего влияния CO_2 атмосферы, значения холостого эксперимента. Надежные ИК-спектрометрические измерения содержания CO_2 в кювете возможны при многократном превышении его давления над парциальным давлением атмосферного CO_2. Для снижения минимальной определяемой массовой доли углерода в сере необходимо увеличивать массу анализируемой навески.

Сравнивая доступность, пределы обнаружения, точность газохроматографического и ИК-спектроскопического методов определения CO_2 в продуктах окисления навески серы, можно заключить, что они сопоставимы по этим характеристикам (табл. 3). Преимущество ИК-спектроскопического анализа продуктов окисления с герметичным цельнопаяным реактором заключается в удобстве отбора пробы серы или газовой фазы в процессе ее очистки с соблюдением ее изолированности от внешней среды.

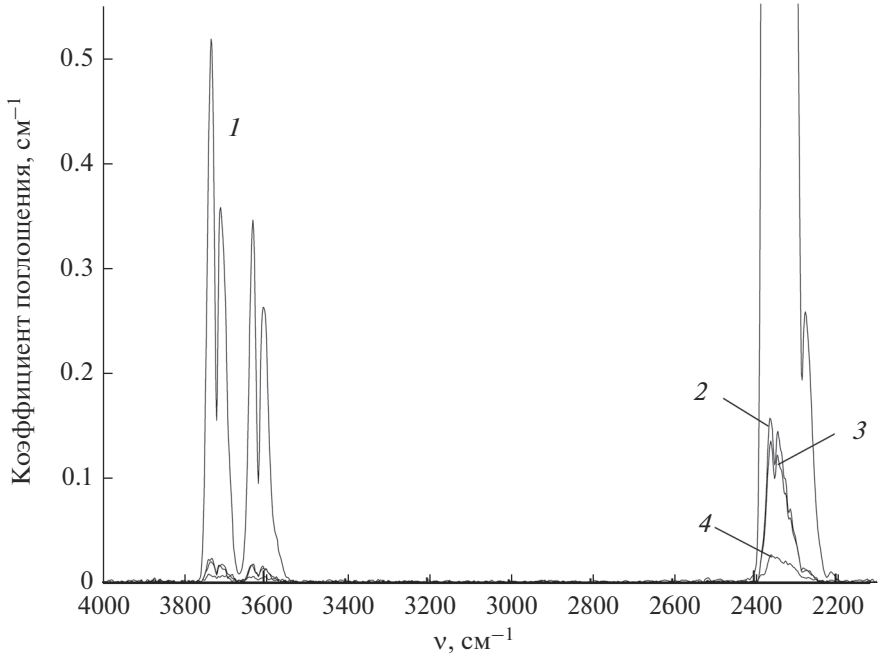


Рис. 6. ИК-спектры поглощения продуктов окисления нелетучего остатка после перегонки 1.8–2.1 г серы: С1 (*1*), С2 (*2*), С3 (*3*), С4 (*4*).

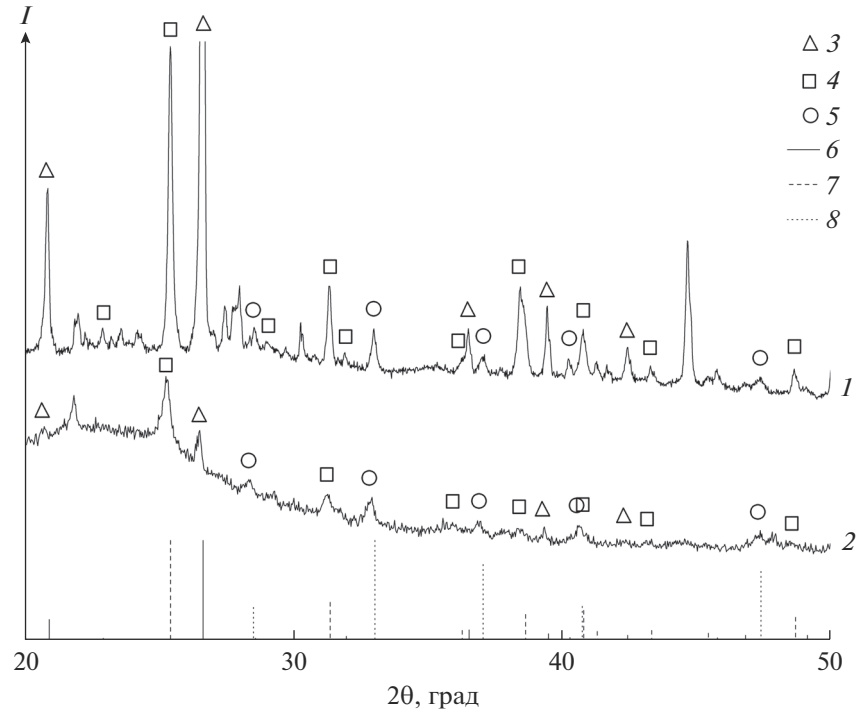


Рис. 7. Рентгенограммы нелетучего остатка после дистилляции серы С1 (*1*) и С4 (*2*); символами на рентгенограммах обозначены рефлексы отражения SiO_2 (*3*), $CaSO_4$ (*4*), FeS_2 (*5*); штрих-рентгенограммы SiO_2 (*6*), $CaSO_4$ (*7*), FeS_2 (*8*) построены по данным ICSD PDF2.

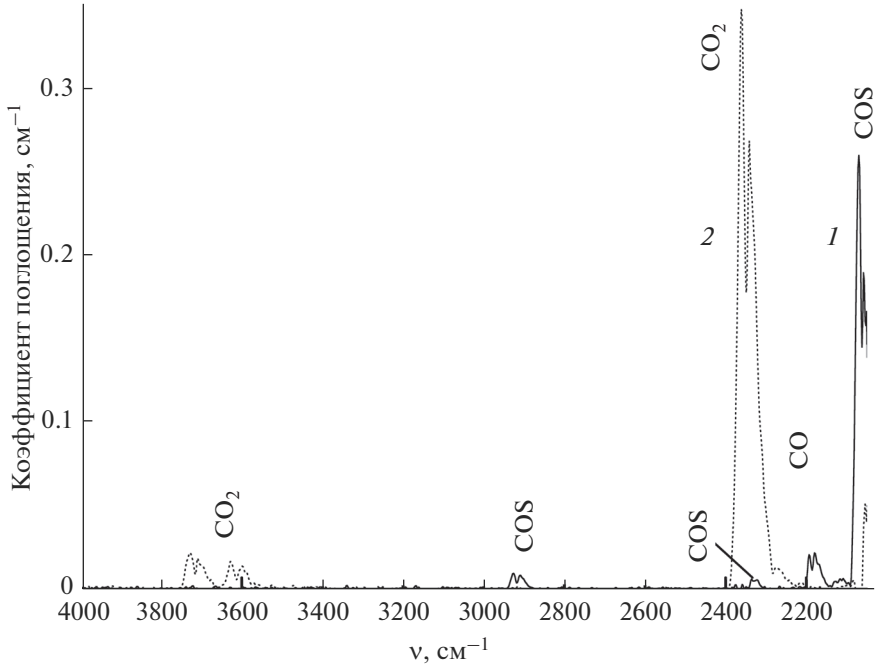


Рис. 8. ИК-спектры поглощения летучих примесей, выделенных при перегонке серы С1 (*1*), и продуктов их окисления (*2*).

Полученные в работе результаты свидетельствуют о существенных различиях в поведении углеродсодержащих примесей в сере разных марок в процессе ее однократной дистилляции. По количеству углерода, извлеченного в нелетучий остаток и отнесенного к общему его содержанию,

Таблица 3. Сравнение методик определения углеродсодержащих примесей в сере

Примесь	Окислитель	Метод	Определяемое вещество	Предел обнаружения C, 10^{-5} мас. %	Источник
Σ	Избыток S, O_2	ГХ	CO_2, COS	0.6	[5]
Углеводороды	–	ИКС	$-CH_2-$	2	[7]
Растворенные газы	–	ГХ	C_1-C_4, бензол, толуол, CS_2, COS, CO_2	0.001–0.1	[9]
Σ	CuO	ГХ	CO_2	1	[10]
Σ	O_2	Титрование	$BaCO_3$	500	[11]
Σ	O_2	ГХ	CO_2	150	[12]
Σ	S	ГХ	CS_2, COS, CO_2	1	[13]
Σ				4–15	
Летучие примеси	CuO	ИКС	CO_2	3	Настоящая работа
Нелетучие примеси				3	

Примечание. Σ – общее содержание углерода, ГХ – газовая хроматография, ИКС – ИК-спектрометрия.

исследованные образцы серы можно разделить на две группы: со степенью извлечения более 88% (С1) и степенью извлечения менее 3% (С2, С3, С4). Это свидетельствует об отличающемся качественном составе углеродсодержащих примесей. Содержание углерода в образце С1 является типичным (1.0×10^{-2} мас. %) для серы, извлекаемой из природного газа [5]. После одной, двух и трех дистилляций этой серы в нелетучем остатке было найдено 198×10^{-4}, 25×10^{-4} и 12×10^{-4} мас. % углерода соответственно, что составляет 84, 10 и 5% от общего содержания углерода. Таким образом, трехкратная дистилляция газовой серы позволяет на 2 порядка снизить содержание в ней примеси углерода. Низкое содержание примеси углерода в летучих и нелетучих фракциях серы по сравнению с его общим количеством в образцах С2, С3 и С4 свидетельствует о малой эффективности однократной перегонки для очистки серы этих марок. Для эффективного удаления углеродсодержащих примесей в этом случае необходимо применять комбинированные способы очистки, включающие химико-термическую обработку либо высокотемпературное каталитическое окисление. Это позволяет снизить содержание углерода в 50 раз (образцы С4 и С5, табл. 1). Полученные закономерности необходимо учитывать при разработке методик глубокой очистки серы от примеси углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика определения общего углерода в навесках серы 0.1–1.5 г и в летучих и нелетучих фракциях ее дистилляции для интервала содержаний 0.3–500 мкг. Предел обнаружения методики составил 0.3–1.5 мкг углерода, погрешность определения – 20%.

Новизной работы является реализация ИК-спектроскопического определения продуктов окисления пробы. Методика является экспрессной, универсальной, позволяет минимизировать воздействие мешающих анализу источников углерода и может быть частично или полностью применена при определении углерода в других халькогенах или при исследовании его распределения в процессе их очистки. Важность разработки такой методики обусловлена необходимостью получения серы с возможно более низким содержанием примеси углерода для сульфидных материалов ИК-оптики. Определено содержание углерода в сере различных марок и ее фракциях. Распределение примеси углерода между летучими и нелетучими фракциями, образующимися при дистилляции серы, существенно зависит от происхождения серы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10083).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф.* Высокочистые халькогены. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та, 1997. 243 с.
2. *Shiryaev V.S., Churbanov M.F.* Preparation of High-Purity Chalcogenide Glasses // Chalcogenide Glasses Preparation, Properties and Applications / Ed. Adam J.L., Zhong X. Woodhead Publishing Limited, 2014. P. 3–35.

3. *Snopatin G.E., Shiryaev V.S., Plotnichenko V.G., Dianov E.M., Churbanov M.F.* High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics // Inorg. Mater. 2009. V. 45. № 13. P. 1439–1460.

4. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Churbanov M.F., Zernova N.S., Ketkova L.A., Sozin A. Yu., Shiryaev V.S., Skripachev I.V., Evdokimov I.I.* Sulfur as the Source of Hydrogen Impurity and Heterogeneous Inclusions in the Ge–Ga–S Glasses // Non-Cryst. Solids. 2020. V. 545. P. 120237(1–9).

5. *Малышев А.Ю., Крылов В.А., Буланов А.Д., Адамчик С.А.* Газохроматографическое определение углеродсодержащих примесей в высокочистой сере // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 770–774.

6. *Девятых Г.Г., Дианов Е.М., Плотниченко В.Г. и др.* Волоконные световоды на основе высокочистых халькогенидных стекол // Высокочистые вещества. 1991. № 1. С. 7–36.

7. *Адамчик С.А., Сенников П.Г., Буланов А.Д.* Очистка серы от примесей углеводородов термохимическим методом // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 6. С. 725–729.

8. *Ежелева А.Е., Малыгина Л.С., Чурбанов М.Ф.* Газохроматографическое определение растворенных газов и других летучих веществ в халькогенах и халькогенидах // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 8. С. 1502–1504.

9. *Крылов В.А.* Определение углерода, кислорода, водорода и азота в халькогенах и мышьяке высокой чистоты // Высокочистые вещества. 1994. № 5. С. 116–120.

10. *Зимаков И.Е., Караванов Н.А., Ильина Т.С.* Определение примесного углерода в сере, селене, сульфидах и селенидах кадмия и цинка // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. Вып. 10. С.45–49.

11. ГОСТ 30355.1-96. Сера техническая. Определение общего содержания углерода. Титриметрический метод. М.: Изд-во стандартов. 1999. 8 с.

12. *Dowling N.I., Bernard F., Leung J., Lesage K.L.* Analytical Procedure for the Determination of Trace Carbon Impurity in Elemental Sulfur // J. Sulfur Chem. 2008. V. 29. № 2. P. 129–137.

13. *Чурбанов М.Ф., Чугунова С.Г., Девятых Г.Г.* Газохроматографическое определение углерода в сере // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. № 2. С. 385–387.

14. *Zhu Y., Mimura K., Isshiki M.* Oxidation Mechanism of Cu_2O to CuO at 600–1050°C // Oxid. Met. 2004. V. 62. № 314. P. 207–222.

15. *Суханов М.В., Сторожева Т.И., Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Созин А.Ю., Котерева Т.В.* Глубокая очистка моноизотопной серы ^{32}S и ^{34}S // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 126–131.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 895–900

УДК 541.64:539.199:537.3

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ АТОМА В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

© 2021 г. Д. С. Сандитов[1, 2, *], А. А. Машанов[1]

[1]Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия

[2]Институт физического материаловедения СО Российской академии наук, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

**e-mail: Sanditov@bsu.ru*

Поступила в редакцию 21.09.2020 г.
После доработки 18.02.2021 г.
Принята к публикации 31.03.2021 г.

Развито представление о том, что делокализация атома – его предельное смещение из локального равновесного положения – есть процесс, сводящийся к локальному возбуждению в сплошной упругой среде. Оценка энергии делокализации атома в неорганических стеклах с привлечением теории упругости находится в удовлетворительном согласии с другими способами расчета этой энергии.

Ключевые слова: теория упругости, энергия делокализации атома, ангармонизм, мостиковый атом, неорганические стекла, модель делокализованных атомов

DOI: 10.31857/S0002337X21080285

ВВЕДЕНИЕ

Применение континуальных теорий, а именно уравнений теории упругости и гидродинамики, к движению дискретных частиц молекулярных размеров известно уже давно, и оно приводит к разумным результатам (см., например, [1–3]). А. Эйнштейн [1] в свое время использовал классическую формулу Стокса для вязкости при оценке радиуса молекулы сахара, растворенного в воде, трактуя эту молекулу как шарик в вязкой жидкости. Я.И. Френкель [2] в этом направлении идет дальше, он применяет макроскопическую формулу Стокса к атомам самой жидкости и при этом поясняет, что "перемещение каждой частицы жидкости из одного положения равновесия в соседнее сопровождается некоторым перемещением окружающих ее частиц, которое более или менее правильным образом описывается уравнениями гидродинамики несжимаемой вязкой жидкости" [2, с. 184].

В максвелловской теории релаксационной упругости [2, 4] время релаксации τ определяется отношением двух макроскопических величин, а именно, коэффициента вязкости и упругого модуля сдвига ($\tau = \eta/G$). Я.И. Френкель [2] максвелловское макроскопическое время релаксации трактует как время молекулярной релаксации. "Это обстоятельство не только явствует из существа дела, но подтверждается рассмотрением действия силы переменного направления ..." [2, с. 187].

Настоящая работа посвящена расчету энергии делокализации атома в стеклах с привлечением уравнений теории упругости и сравнению данного подхода с другими способами расчета этой энергии.

Цель работы – количественная оценка энергии делокализации атома в неорганических стеклах на основе теории упругости.

ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ АТОМА В СТЕКЛАХ

Под делокализацией атома подразумевается его предельное смещение из локального равновесного положения. Например, в силикатных стеклах она представляет собой предельное смещение "шарнирного" мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si, связанное с локальной низкоактивационной деформацией кремнекислородной сетки [5–7]. Предельное смещение атома Δr_m соответствует предельной упругой деформации связи между атомами, при которой происходит переход от упругой к неупругой деформации межатомной связи.

Энергия делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ равна работе предельного смещения атома, совершаемой против внутреннего молекулярного давления p_i, обусловленного силами межатомного (межмолекулярного) притяжения [5],

$$\Delta\varepsilon_e = p_i \Delta v_e, \quad (1)$$

где Δv_e – элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома (объем делокализации атома). Он определяется масштабом предельного смещения атома Δr_m и площадью его эффективного сечения $s_0 = \pi d^2$: $\Delta v_e = s_0 \Delta r_m$ и вычисляется по формуле, полученной с использованием уравнений теории упругости [5],

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E}. \quad (2)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, μ – коэффициент Пуассона, E – модуль упругости при одноосной деформации, f_g – доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования T_g.

Флуктуационный объем жидкостей и аморфных веществ возникает в результате делокализации атомов (тепловых смещений частиц): $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$, где N_e – число делокализованных атомов. Величина f_g определяется обычно по данным о вязкости в области стеклования и у стеклующихся систем одного класса является практически универсальной постоянной [5–7]

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V}\right)_{T=T_g} \approx \text{const}.$$

Энергия делокализации атома в стеклах рассчитывается по уравнению [5]

$$\Delta\varepsilon_e = RT_g \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) \quad (3)$$

(R – газовая постоянная).

На первый взгляд создается впечатление, что по этому уравнению вычисляется значение энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$, относящееся только к температуре стеклования T_g. Однако из определения (1) следует, что энергия делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ должна оставаться постоянной в достаточно широком интервале температур, поскольку $\Delta v_e \approx$ const и $p_i \approx$ const [5, 8, 9].

Температурную зависимость энергии делокализации атома можно проверить по соотношению, следующему из модели делокализованных атомов и активационной теории вязкости [10],

$$\Delta\varepsilon_e = RT \ln\left[\frac{\Delta F_\eta(T) - \Delta F_\infty}{RT} + 1\right],$$

где $\Delta F_\eta(T)$ – свободная энергия активации вязкого течения стеклообразующих расплавов, а ΔF_∞ – ее высокотемпературный предел ($\Delta F_\infty \cong$ const). В работе [10] показано, что, например, у листового силикатного стекла ($T_g = 807$ K) в достаточно широком интервале температур (778–1039 K) свободная энергия активации вязкого течения $\Delta F_\eta(T)$ падает от 262 до 180 кДж/моль, а энергия делокализации атома в этом интервале остается постоянной и равной $\Delta\varepsilon_e = 21$ кДж/моль, что совпадает с результатом расчета по формуле модели (3).

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ АТОМА С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ

Рассмотрим расчет энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ как работы предельной упругой деформации межатомной связи Δr_m в сплошной упругой среде. Эта работа идет на приращение (запасание) упругой энергии $\Delta\varepsilon_e$, которая определяется формулой теории упругости [11, 12]

$$\Delta\varepsilon_e = \frac{k_0(\Delta r_m)^2}{2}, \quad (4)$$

где k_0 – коэффициент упругости (жесткость связи). Умножив и разделив на площадь эффективного сечения атома $s_0 \approx r_0^2$, формулу упругой энергии (4) представим в виде

$$\Delta\varepsilon_e = \frac{1}{2}\left(\frac{k_0}{r_0}\right)\left(\frac{\Delta r_m}{r_0}\right) r_0^2 \Delta r_m. \quad (5)$$

Здесь r_0 – равновесное межатомное расстояние. Произведение площади сечения атома $r_0^2 \approx \pi d^2$ на его предельное смещение Δr_m имеет смысл элементарного объема Δv_e, необходимого для делокализации атома [5],

$$\Delta v_e = r_0^2 \Delta r_m. \quad (6)$$

Будем полагать, что в первом приближении закон Гука справедлив вплоть до предельной деформации связи Δr_m

$$F \approx k_0 \Delta r_m, \quad \left(\frac{F}{r_0^2}\right) = \left(\frac{k_0}{r_0}\right)\frac{\Delta r_m}{r_0}, \quad \sigma \approx E\left(\frac{\Delta r_m}{r_0}\right),$$

откуда видно, что коэффициент упругости k_0 и модуль упругости E взаимосвязаны

$$E \approx \frac{k_0}{r_0}. \quad (7)$$

Атом при его делокализации перемещается на расстояние Δr_m, при котором нарушается линейная зависимость силы межатомного притяжения от смещения атома. Поэтому относительная предельная деформация связи ($\Delta r_m / r_0$) оказывается обратно пропорциональной параметру Грюнайзена γ_D – мере нелинейности силы межатомного взаимодействия (ангармонизма) [3, 13]

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{1}{6\gamma_D}. \quad (8)$$

Параметр Грюнайзена входит в уравнение состояния твердого тела и определяется изменением частоты колебаний решетки в зависимости от из-

менения объема тела. Обычно γ_D вычисляется по известному уравнению Грюнайзена

$$\gamma_D = \frac{\beta V B}{C_v} \quad (9)$$

по экспериментальным данным о коэффициенте объемного теплового расширения β, молярном объеме V, изотермическом модуле объемного сжатия B и молярной теплоемкости C_v.

Помимо уравнения Грюнайзена, для γ_D используются другие соотношения, например уравнение Беломестных–Теслевой [14]

$$\gamma_D = \frac{3}{2}\left(\frac{1+\mu}{2-3\mu}\right). \quad (10)$$

Эта сравнительно простая формула (10), предложенная недавно на основе теории упругости, молекулярной акустики и термодинамики, находится в удовлетворительном согласии с уравнением Грюнайзена (9) [14, 15] (рис. 1). Лучшее согласие наблюдается для квазиизотропных щелочногалоидных кристаллов с центральными силами взаимодействия частиц и стекол. Небольшие отклонения для некоторых кристаллов [14] могут быть обусловлены сильно выраженной анизотропией этих систем. Причина отклонений может заключаться также в разбросе значений γ, полученных разными исследователями. Например, по трем разным источникам параметр Грюнайзена (9) для алюминия составляет 2.11, 2.43 и 2.34 (см. [3]).

Подставив в равенство (5) соответствующие величины из формул (6), (7) и (8), с учетом (10) приходим окончательно к следующему уравнению для расчета энергии делокализации атома

$$\Delta\varepsilon_e = \frac{(2-3\mu)}{18(1+\mu)} E \Delta v_e. \quad (11)$$

Элементарный объем делокализации атома Δv_e в уравнении (11) вычисляется по формуле (2), полученной также с привлечением элементов теории упругости [5].

Результаты оценки энергии $\Delta\varepsilon_e$ по формуле (11) приведены в табл. 1 для ряда неорганических стекол. С учетом использованных приближений можно считать, что они вполне удовлетворительно согласуются с данными, полученными по формуле модели делокализованных атомов (3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ОЦЕНКА $\Delta\varepsilon_e$ ПО ДАННЫМ О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ

1. Таким образом, из приведенных выше соображений и данных следует, что делокализацию атома в стеклах можно рассматривать в принципе как локальную упругую деформацию в непрерывном упругом континууме.

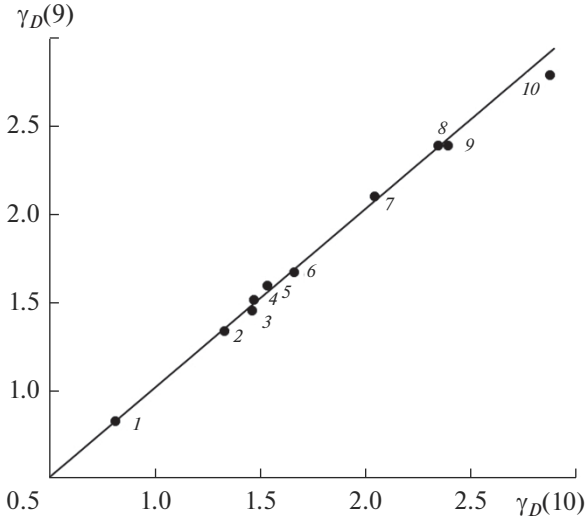


Рис. 1. Линейная корреляция между значениями параметра Грюнайзена γ_D, полученными по уравнению Грюнайзена (9) и по формуле Беломестных–Теслевой (10), для различных твердых тел (использованы данные [14, 15]): *1* – Be, *2* – LiF, *3* – NaCl, *4* – LiCl, *5* – KCl, *6* – KBr, *7* – Al, *8* – Ag, *9* – Pd, *10* – Au.

Работа предельной упругой деформации связи между атомами, равная энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$, совершается, как отмечалось выше, против внутреннего молекулярного давления p_i, обусловленного силами межатомного притяжения (1). Отсюда естественно ожидать, что энергия $\Delta\varepsilon_e$ должна быть тесно связана с коэффициентом поверхностного натяжения σ, который также определяется главным образом внутренним давлением [8, 16].

Поверхностное натяжение жидкости σ равно работе, необходимой для того, чтобы путем растяжения поверхностного слоя против сил межатомного притяжения увеличить его поверхность на единицу площади (например, на 1 см^2). В соответствии с приближением Я.И. Френкеля [16, с. 50] работу обнажения свободной поверхности в 2 см^2 при отрыве друг от друга двух единичных атомных площадок по 1 см^2 можно определить соотношением

$$2\sigma \approx p_i \Delta r_m. \quad (12)$$

При переходе к деформации межатомной связи вместо поверхностного натяжения σ, отнесенного к единице площади, следует брать атомное поверхностное натяжение σ_a, равное произведению σ на площадь сечения атома $s_0 = \pi d^2$, и учесть равенство (12)

$$2\sigma_a = 2\sigma\pi d^2 = (p_i \Delta r_m)\pi d^2 = p_i\left(\pi d^2 \Delta r_m\right) = p_i \Delta v_e = \Delta\varepsilon_e. \quad (13)$$

Таблица 1. Сравнение результатов расчета энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ по формулам (3) и (11) для неорганических стекол

Стекло	$E \times 10^7$, Па	μ	T_g, K	f_g	Δv_e, Å^3	$\Delta\varepsilon_e$, кДж/моль	
						(3)	(11)
Многокомпонентные оптические стекла							
БФ12	6115	0.243	400	0.023	6.1	12.5	12.6
ТФ1	5368	0.227	370	0.027	5.8	11.1	11.1
ТФ10	5422	0.245	357	0.025	5.6	10.9	10.2
ОФ1	5312	0.225	385	0.026	6.3	11.7	12.2
Сульфатно-фосфатные стекла							
$0.6NaPO_3 \cdot 0.4ZnSO_4$	51.1	0.259	515	0.020	10.0	16.7	16.6
$0.8NaPO_3 \cdot 0.2Li_2SO_4$	41.3	0.303	447	0.013	13.5	16.1	15.6
$0.7NaPO_3 \cdot 0.3Na_2SO_4$	34.7	0.288	490	0.015	16.5	17.1	16.8
$0.4K2SO_4 \cdot 0.6ZnSO_4$	27.3	0.320	425	0.011	21.0	15.9	15.1
Литиево-силикатные стекла Li_2O–SiO_2							
Li_2O, мол. %							
20	73.4	0.207	731	0.031	7.7	21.1	21.7
25	76.5	0.222	742	0.026	8.5	22.5	23.9
33.3	75.6	0.221	747	0.029	7.8	21.9	21.7
Натриево-силикатные стекла Na_2O–SiO_2							
Na_2O, мол. %							
16	61	0.208	770	0.033	9.2	21.8	21.4
28	60.3	0.235	722	0.024	10.9	22.3	23.0

Таким образом, энергия делокализации атома равна удвоенному поверхностному натяжению, умноженному на площадь сечения атома,

$$\Delta\varepsilon_e = 2\sigma\pi d^2. \quad (14)$$

Далее, выразив πd^2 через атомный объем: $\pi d^2 \approx \approx v_a^{2/3}$, приходим к заключению, что эту энергию можно оценить по данным о поверхностном натяжении σ и атомном объеме v_a

$$\Delta\varepsilon_e = 2\sigma v_a^{2/3} N_A^{1/3}, \quad (15)$$

где N_A – число Авогадро (энергия $\Delta\varepsilon_e$ отнесена к одному молю). При выводе формулы (15) были использованы идеи, заложенные в дырочных моделях Френкеля [16] и Коенена [17].

Несмотря на приближенный характер вывода формулы (15), у ряда неорганических стекол расчет энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ по этой формуле (табл. 2) вполне удовлетворительно согласуется со значениями $\Delta\varepsilon_e$, полученными по уравнению модели делокализованных атомов (3), а также по формуле (11), следующей из теории упругости (табл. 1).

2. Известно, что в силикатных стеклах наблюдаются релаксационные процессы с низкой энергией активации, близкой к энергии делокализации атома в них (около 20 кДж/моль) [9, 18–23]. Во-первых, они обнаруживаются в исследованиях внутреннего трения и диэлектрических потерь. Механизм указанных потерь связывают с локальной деформацией кремнекислородной сетки в результате смещения мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si перпендикулярно [22] или вдоль [23] направления цепочки –Si–O–Si–. Во-вторых, процесс пластической деформации силикатных стекол характеризуется энергией активации $U \approx 20$ кДж/моль [9, 20, 24], которая совпадает с энергией делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$. Развито представление о том, что элементарным актом пластической деформации стекол служит делокализация атома [24, 25]. Расчеты предела текучести σ_y и энергии активации пластической деформации в

Таблица 2. Поверхностное натяжение σ и параметры модели делокализованных атомов неорганических стекол (использованы данные из работы [17])

Стекло	T_g, K	f_g	σ × 10^3, Дж/м^3	v_a × 10^6, м^3/моль	$\Delta\varepsilon_e$, кДж/моль	
					(3)	(15)
$Li_2O–3B_2O_3$	693	0.019	406	6.1	22.8	23.1
F2	705	0.044	250	9.1	18.5	18.1
SF64	851	0.054	290	8.4	20.3	20.7
8209	785	0.022	340	8.6	24.2	24.9
8330	803	0.029	340	8.5	24.0	24.0
8558	948	0.020	430	8.2	29.5	31.0
			$Li_2O–SiO_2$			
Li_2O, мол. %						
20	697	0.028	310	7.9	20.8	20.7
30	686	0.027	314	7.3	20.0	20.6
35.9	680	0.020	323	6.9	19.9	20.0
41.3	675	0.029	334	6.6	19.9	19.9
			$Na_2O–SiO_2$			
Na_2O, мол. %						
19.6	744	0.029	276	8.9	20.1	21.9
30.1	713	0.028	282	8.9	20.4	21.2
32.9	704	0.028	284	8.8	20.5	20.9
36.2	694	0.029	286	8.8	20.6	20.1

Примечание. Обозначение ряда стекол по каталогу фирмы “Шотт” [17]: F2 – флинтглас, SF64 – тяжелый флинт, 8209 – телевизионный экран, 8330 – стекло “Дуран-50”, 8558 – стекло “Керан”.

рамках модели делокализованных атомов согласуются с экспериментальными данными [7, 24, 25]. Модель делокализованных атомов приводит к формуле для пластической деформации стекол ($f_g \approx$ const)

$$\varepsilon_y = \frac{\ln(1/f_g)}{9}\frac{1}{\gamma_D}, \qquad (16)$$

которая, так же как и элементарный акт данной деформации ($\Delta r_m/r_0$) в равенстве (8), обратно

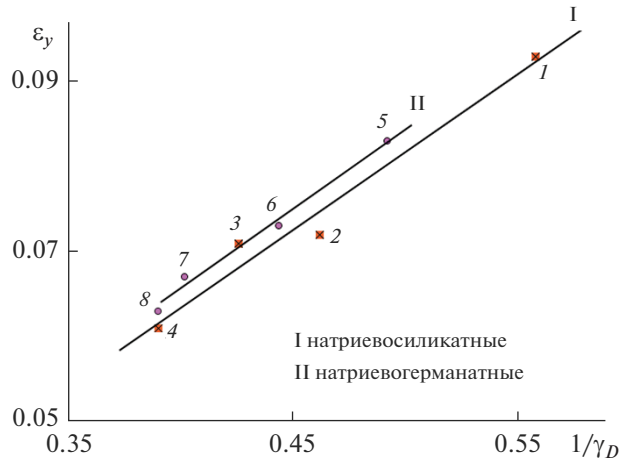


Рис. 2. Корреляция между пластической деформацией и обратной величиной параметра Грюнайзена (силикатные и германатные стекла): *1* – SiO_2; (*2–4*) – $Na_2O–SiO_2$ (Na_2O, мол. %: *2* – 16, *3* – 20, *4* – 33.3); *5* – GeO_2; (*6–8*) – $Na_2O–GeO_2$ (Na_2O, мол. %: *6* – 5, *7* – 20, *8* – 30).

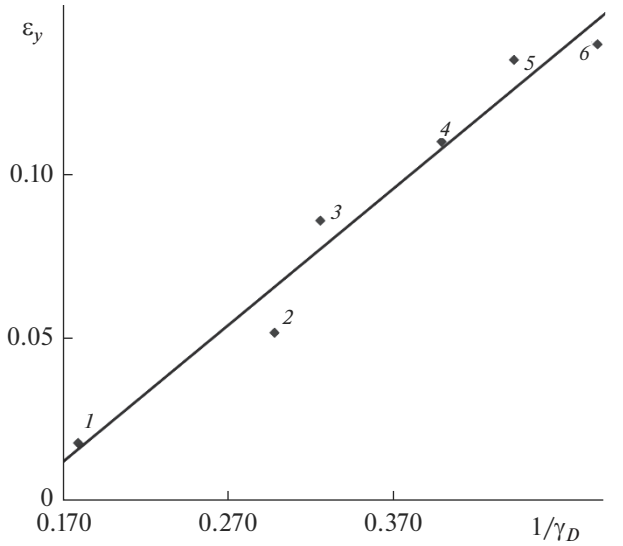


Рис. 3. Корреляция между пластической деформацией и обратной величиной параметра Грюнайзена (халькогенидные стекла): *1* – $As_{10}S_{90}$, *2* – $As_{20}S_{80}$, *3* – $As_{28}S_{72}$, *4* – $Ge_{13}As_{24}S_{63}$, *5* – $Ge_{26}Sb_{08}S_{66}$, *6* – $Ge_{32}As_{02}S_{66}$.

пропорциональна параметру Грюнайзена γ_D, что находится в согласии с экспериментальными данными для силикатных, германатных (рис. 2) и халькогенидных (рис. 3) стекол: зависимость ε_y от $1/\gamma_D$ оказывается линейной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет энергии делокализации атома с привлечением теории упругого континуума для стекол находится в удовлетворительном согласии с результатами расчета этой величины по модели делокализованных атомов, а также с ее оценкой по данным о поверхностном натяжении и атомном объеме. Делокализацию атома в стеклообразных системах (его предельное смещение из локального равновесного положения), в принципе, можно рассматривать как реальный молекулярно-кинетический процесс в упругой сплошной среде.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 3.5406.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Einstein A.* Eine Neue Bestimmung der Molekűlardimenstionen // Ann. Phys. 1906. B. 19. № 3. S. 289–306.
2. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 424 с.
3. *Сандитов Д.С.* Природа коэффициента Пуассона аморфных полимеров и неорганических стекол и его связь со структурно-чувствительными свойствами // Успехи физ. наук. 2020. Т. 190. № 4. С. 355–370.
4. *Maxwell J.C.* On the Dynamical Theory of Gases // Phil. Trans. 1867. V. 157. P. 49–88.
5. *Сандитов Д.С.* Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 1(7). С. 123–137.
6. *Сандитов Д.С., Бадмаев С.С.* Модель делокализованных атомов и свойства сульфатно-фосфатных стекол // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 1. С. 99–100.
7. *Сандитов Д.С., Бадмаев С.С.* Стеклование жидкости и замороженная деформация стекол // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1108–1115.
8. *Бурштейн А.И.* Молекулярная физика. Новосибирск: Наука, 1986. 288 с.
9. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
10. *Сандитов Д.С., Машанов А.А.* Энергия смещения атома в аморфных веществах // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 12. С. 112–116.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. 3-е изд. М.: Наука, 1965. 204 с.
12. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Механика. Глава 10. Механика упругих тел. М.: Наука, 1979. 520 с.
13. *Сангадиев С.Ш., Дармаев М.В., Сандитов Д.С.* Упругие модули и коэффициент Пуассона аморфных полимеров и стекол // Высокомолек. соединения. Сер. А. 2020. Т. 62. № 3. С. 170–180.
14. *Беломестных В.Н., Теслева Е.П.* Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 140–142.
15. *Сандитов Д.С., Беломестных В.Н.* Взаимосвязь параметров теории упругости и усредненный модуль упругости твердых тел // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 77–83.
16. *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. Л.-М.: Гостехиздат, 1948. 291 с.
17. *Coenen M.* Sprung im Ausdehnungskoeffizienten und Leerstellenkonzentration bei Tg von glasigen Systemen // Glastechn. Ber. 1977. Bd. 50. № 4. S. 74–78.
18. *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 238 с.
19. *Mackenzie J.D.* High-Pressure Effects on Axide Glasses: III. Densification in Nonrigit State // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 76–81.
20. *Разумовская И.В., Мухина Л.В., Бартенев Г.М.* К механизму деформации неорганического стекла при микровдавливании // ДАН. 1973. Т. 213. № 4. С. 822–825.
21. *Marx J.W., Sivertson J.M.* Temperature Dependence of Elastic Moduli and Internal Friction of Silica and Glass // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. № 1. P. 81–87.
22. *Anderson O.L., Bommel H.E.* Ultrasonic Absorption in Fused Silica at Low Temperatures and High Frequencies // J. Am. Ceram. Soc. 1955. V. 38. № 4. P. 125–131.
23. *Strakna R.E., Savage H.T.* Ultrasonic Relaxation Loss in SiO_2, GeO_2, B_2O_3, and As_2O_3 Glass // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 5. P. 1445–1450.
24. *Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш.* Пластичность и вязкость стеклообразных материалов // Деформация и разрушение материалов. 2013. № 3. С. 2–7.
25. *Sanditov D.S., Ojovan M.I., Darmaev M.V.* Glass Transition Criterion and Plastic Deformation of Glass // Phys. B (Amsterdam). 2020. V. 582. P. 411914.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 901–909

УДК 536.212

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ $MgO–Y_2O_3$

© 2021 г. Д. А. Пермин[1, 2, *], А. В. Беляев[1], В. А. Кошкин[1], С. С. Балабанов[1], М. С. Болдин[2], И. В. Ладенков[3], И. Г. Федотова[2]

[1]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия*

[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия*

[3]*АО НПП "Салют", ул. Ларина, 7, Нижний Новгород, 603950 Россия*

**e-mail: permin@ihps-nnov.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 29.03.2021 г.
Принята к публикации 31.03.2021 г.

Исследовано влияние условий горячего прессования на микроструктуру и оптические характеристики композиционной керамики $Y_2O_3–MgO$. Приведены режимы горячего прессования, оптимальные для минимизации рассеяния ИК-излучения 4–5 мкм как на остаточных порах, так и кристаллитах композита. Показано, что отжиг керамик $Y_2O_3–MgO$ на воздухе при температуре 1100°C в течение 5 ч приводит к исчезновению полосы поглощения с максимумом ~4.94 мкм, связанной с захватом в остаточных порах оксида углерода (II).

Ключевые слова: $MgO–Y_2O_3$, композит, оптическая керамика, горячее прессование

DOI: 10.31857/S0002337X21080248

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается значительный прогресс в разработке и исследовании новых композиционных ИК-материалов для использования в экстремальных температурных условиях и при интенсивных нагрузках, например в аэрокосмической сфере. Согласно данным [1], композиционная керамика $Y_2O_3–MgO$ выгодно отличается сочетанием оптических, механических и термических свойств от широко применяемых в настоящее время однофазных материалов, таких как ZnSe, ZnS, $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ [2–4]. Ключевой задачей для обеспечения высоких микротвердости, трещиностойкости и прозрачности в области 4–5 мкм (одном из окон прозрачности атмосферы) является формирование беспористой структуры композита с однородным распределением субмикронных зерен MgO и Y_2O_3 по объему образца.

Существуют два основных подхода к получению высокопрозрачной ИК-керамики $Y_2O_3–MgO$: предварительное свободное спекание в вакууме с последующим горячим изостатическим прессованием [5] и спекание с приложением внешнего одноосного давления, реализуемое в методах искрового плазменного спекания (**ИПС**) [6–18] и горячего прессования (**ГП**) [19–24]. Перспективным методом консолидации керамики $Y_2O_3–MgO$ также является спекание в условиях микроволнового нагрева [25–27]. Однако толщина ИК-прозрачных образцов $Y_2O_3–MgO$, полученных данным методом, в настоящее время ограничена ~0.5 мм и дальнейшее ее увеличение, на наш взгляд, сопряжено со значительными трудностями.

Первый подход к получению композита $Y_2O_3–MgO$ включает в себя прессование исходных порошков в стальных пресс-формах, холодное изостатическое прессование, предварительный обжиг компакта на воздухе для удаления органических связующих, вакуумное спекание и горячее изостатическое прессование. Второй подход – ГП или ИПС – выгодно отличает меньшее количество технологических операций. Наибольшая производительность консолидации керамики $Y_2O_3–MgO$ обеспечивается при использовании метода ИПС за счет высоких скоростей нагрева и специфики воздействия электрических полей на уплотняемый компакт. Однако интенсивный нагрев приводит к закрытию пористости до полного удаления адсорбированных газов с поверхности на-

нопорошков, а низкие значения электропроводности и теплопроводности керамик и сильная зависимость этих параметров от температуры обуславливают возникновение градиента температуры внутри спекаемой заготовки, что затрудняет создание композита с однородной микроструктурой. Лучшие результаты по светопропусканию композита Y_2O_3–MgO достигнуты к настоящему времени при использовании ГП.

Оксиды иттрия и магния, особенно в высокодисперсном состоянии, неизбежно сорбируют и химически связывают воду и углекислый газ из атмосферы, образуя карбонаты и гидроксиды. В ряде работ рассматриваются вопросы влияния газообразующих примесей на оптическое пропускание керамики Y_2O_3–MgO [12]. Разложение соединений магния и иттрия приводит к формированию в спекаемом образце пор, обусловливающих повышенное рассеяние ИК-излучения. Динамика удаления летучих соединений при ИПС и ГП является одним из важнейших параметров для достижения высокой оптической прозрачности материала. Режимы консолидации подбираются с таким расчетом, чтобы адсорбированные газы и летучие спекающие добавки максимально удалились на стадии открытой пористости. Скорость нагрева и температура приложения одноосного давления к компакту влияют на эволюцию системы пор и, соответственно, динамику удаления летучих соединений. Эти параметры достаточно подробно исследованы, например, при получении керамик шпинелей, установлено их влияние на механические и оптические свойства материалов [4, 28–30]. Аналогичных данных для композиционной керамики Y_2O_3–MgO в доступной литературе нами не обнаружено.

Целью данной работы является исследование влияния температуры спекания и момента приложения одноосного давления на микроструктуру и пропускание в инфракрасном диапазоне длин волн композиционной керамики Y_2O_3–MgO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения исходных порошков Y_2O_3–MgO была использована глицин-нитратная методика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (**СВС**), подробно описанная в [15, 28]. Нитратные соли иттрия и магния получали растворением их оксидов в азотной кислоте. В качестве восстановителя (горючего) использовали аминоуксусную кислоту (глицин). Согласно данным [5], оптимальное объемное соотношение оксидов иттрия и магния в ИК-прозрачной керамике составляет 50 : 50%, что примерно соответствует 60 : 40 мас. %. Растворы нитратов иттрия и магния смешивали в заданном соотношении и к полученному раствору добавляли глицин исходя из стехиометрии реакций

$$6Y(NO_3)_3 + 10NH_2CH_2COOH \rightarrow 3Y_2O_3 + 20CO_2 + 25H_2O + 14N_2,$$

$$9Mg(NO_3)_2 + 10NH_2CH_2COOH \rightarrow 9MgO + 20CO_2 + 25H_2O + 14N_2.$$

Полученный раствор упаривали при 110°C, затем для инициирования СВС кварцевую колбу с прекурсором помещали в печь, предварительно нагретую до 500°C. В результате сгорания происходило образование мягкой пены, состоящей из наноразмерных порошков Y_2O_3–MgO. После синтеза порошки дополнительно отжигали на воздухе в муфельной печи при температуре 800°C в течение 5 ч.

Рентгенофазовый анализ СВС-порошков выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в диапазоне углов $2\theta = 20°$–70°. Шаг сканирования по 2θ составлял 0.04°, время экспозиции 3 с. Средний размер (D_{XRD}) кристаллитов Y_2O_3 и MgO был рассчитан с помощью уравнения Шеррера $D_{XRD} = 0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$, где λ – длина волны излучения CuK_α ($\lambda = 0.154$ нм), а β – ширина на полувысоте дифракционного пика при угле Брэгга θ.

Перед горячим прессованием отожженные порошки компактировали в пресс-форме из нержавеющей стали диаметром 15 мм под давлением 40 МПа. Сформированные компакты консолидировали ГП в вакууме в графитовой пресс-форме при температурах 1300–1600°C и одноосном давлении 50 МПа на оборудовании собственного производства. Компакты были изолированы графитовой бумагой, чтобы уменьшить взаимодействие материала пресс-формы с керамическим образцом. Нагрев осуществляли графитовыми нагревателями со скоростью 20°C/мин; остаточное давление в камере составляло не более 10 Па. Режим нагрева включал двадцатиминутную изотермическую выдержку при 800°C для десорбции влаги и углекислого газа, подъем до температуры спекания, выдержку в течение 60 мин и свободное охлаждение. Начальное одноосное давление на компакт составляло 3 МПа. Увеличение одноосного давления до максимального проводили со скоростью 1 МПа/мин с момента достижения температуры компакта 800, 900 и 1000°C. Для удаления кислородных вакансий и возможных примесей неокисленного углерода образцы дополнительно отжигали на воздухе при 1100°C в течение 5 ч в муфельной печи. Затем образцы шлифовали и полировали алмазными суспензиями с обеих сторон до толщины 1.5 мм. Инфракрасные спектры композиционной керамики Y_2O_3–MgO регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометра ФТ-801 (СИМЕКС, Россия).

Плотность спеченных образцов (ρ) измеряли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA (Sartorius, Германия) с точностью 0.005 г/см^3, что составляет 0.1% от теоретической плотности композита. Теоретическую плотность композита Y_2O_3–MgO (4.307 г/см^3) рассчитывали аддитивным методом, предполагая плотности оксидов иттрия и магния 5.03 и 3.58 г/см^3 соответственно.

Морфологию синтезированных порошков и микроструктуру спеченной керамики исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (**РЭМ**) Auriga CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) при напряжении ускоряющего пучка EHT = = 3 кэВ с детектором вторичных электронов. Средний размер зерен оценивался путем измерения ширины не менее 200 зерен.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изготовления беспористой керамики Y_2O_3–MgO требуются слабоагломерированные нанопорошки с высокими химической и фазовой чистотой, а также однородным распределением компонентов. Как показано в наших работах [15, 28] и в работах других групп [10, 16, 21–24], одним из лучших методов получения таких порошков является СВС с использованием глицина в качестве горючего и нитратов металлов в качестве окислителя.

Полученные СВС-порошки Y_2O_3–MgO имеют характерную для этого метода морфологию, обусловленную вспениванием расплавленной массы глицина и нитратов металлов выделяющимися в ходе горения газами (рис. 1). Порошки были однородными, какой-либо сегрегации в них не наблюдалось. Быстрое протекание реакции СВС и большой объем газообразных продуктов предотвращают спекание порошка, поэтому пена рассыпается практически до первичных частиц при незначительном механическом воздействии.

Рентгенограмма порошка Y_2O_3–MgO, дополнительно прокаленного при 800°C в течение 5 ч для удаления возможных углеродсодержащих примесей, показана на рис. 2. Все наблюдаемые рефлексы на рентгенограмме относятся к кубическим фазам Y_2O_3 (пр. гр. *Ia*, карточка PDF #00-041-1105) и MgO (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, карточка PDF #00-004-0829). Средний размер кристаллитов (D_{XRD}) Y_2O_3 и MgO составил 13 и 12 нм соответственно.

Оксиды иттрия и магния имеют практически нулевую взаимную растворимость, что существенно затрудняет диффузию металлов во время спекания и сдерживает рост зерен. За счет этого становится возможным получение практически беспористой керамики Y_2O_3–MgO с субмикронными размерами зерен. На рис. 3 приведены микроснимки поверхности разлома керамических образцов Y_2O_3–MgO, полученных при различных условиях ГП СВС-порошков, а в табл. 1 дополнительно представлены их плотность, средние размеры зерен и оптическое пропускание. Разница в атомных массах оксидов обеспечивает хорошую контрастность на РЭМ-снимках темных зерен оксида магния и светлых оксида иттрия. Можно видеть, что структура всех керамических образцов плотная и однородная, однако в композитах, полученных при температуре спекания 1300°C (см. рис. 3а, 3г, 3ж), наблюдаются крупные остаточные поры, размер которых превышает средние размеры зерен. Плотность таких образцов заметно ниже теоретической. При температурах ГП 1400°C и более плотность композита в пределах чувствительности используемого метода гидростатического взвешивания не отличается от теоретического предела. Средние размеры зерен композита линейно возрастают с увеличением температуры горячего прессования и не зависят от момента приложения одноосного давления.

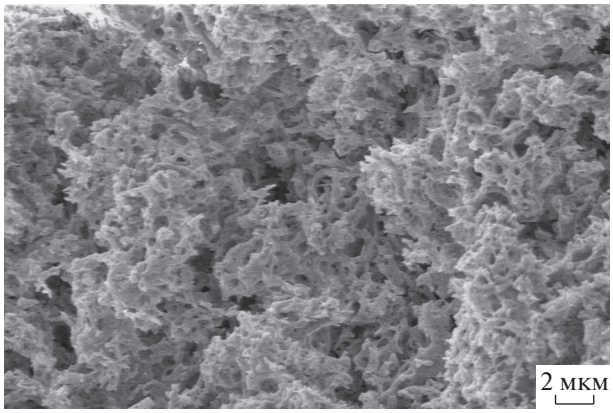


Рис. 1. РЭМ-снимок СВС-порошка Y_2O_3–MgO.

В композитах с увеличением температуры ГП происходит постепенное снижение рассеяния на остаточных порах и увеличение рассеяния за счет роста средних размеров зерен. На рис. 4 представлены спектры ИК-пропускания полученных керамических образцов Y_2O_3–MgO. Независимо от температуры начала приложения одноосного давления наибольшее пропускание в области 4–5 мкм (~80%) имеют образцы, полученные при температурах ГП 1400–1450°C. Этой температуры достаточно для достижения полной плотности, но при этом средние размеры зерен более чем в 20 раз меньше длины волны проходящего излучения (λ). Существенное, в два раза, снижение пропускания наблюдается при длинах волн около 2 мкм, когда средний размер зерен становится ~λ/10. Увеличение температуры ГП до 1500°C и выше практически не сказывается на пропускании в

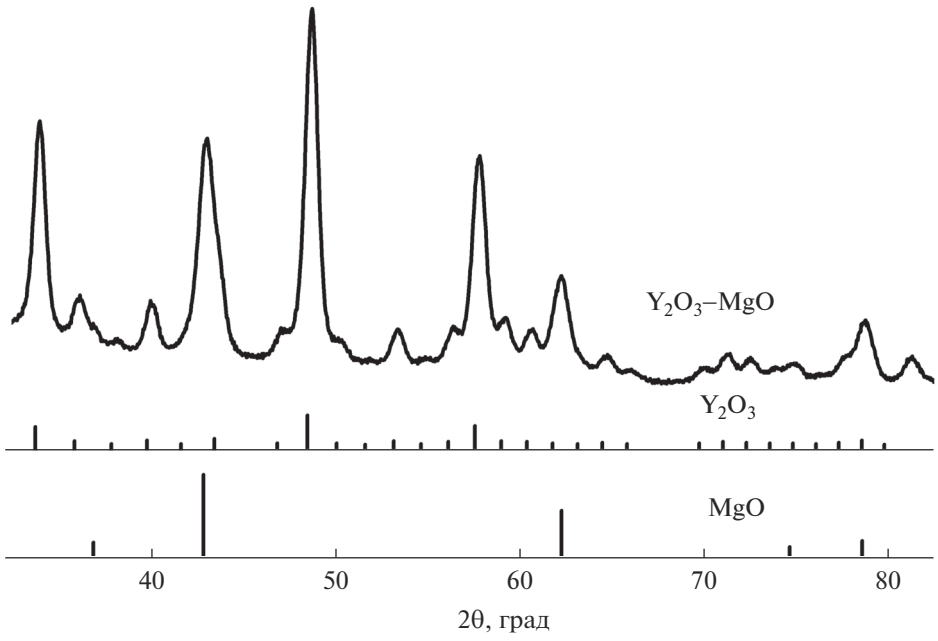


Рис. 2. Рентгенограмма СВС-порошка Y_2O_3–MgO после отжига на воздухе при 800°C в течение 5 ч.

районе 6 мкм, однако приводит к снижению пропускания в области целевых длин волн 4–5 мкм.

На рис. 5а представлены спектры пропускания композитов Y_2O_3–MgO, полученных ГП при 1450°C, в зависимости от температуры начала приложения одноосного давления. Видно, что при практически идентичном пропускании на длине волны 4 мкм интенсивности линии поглощения с максимумом в области 4.94 мкм существенно различаются. Данное поглощение обусловлено наличием оксида углерода (II) в остаточных порах в керамике. Источником углерода в композите Y_2O_3–MgO являются как материалы горячей зоны пресса, так и карбонаты магния и иттрия, об-

Таблица 1. Условия ГП, микроструктура и оптические свойства композитов Y_2O_3–MgO

Температура начала приложения одноосного давления, °C	Температура ГП, °C	Плотность, г/см^3 (%)	Средние размеры зерен, нм	Пропускание на 2.5 мкм, %	Пропускание на 6 мкм, %
800	1300	4.275 (99.4)	140	1	46
	1400	4.298 (99.9)	174	66	77
	1450	4.297 (99.9)	196	68	78
	1500	4.301 (>99.9)	245	51	75
900	1300	4.246 (98.7)	147	2	26
	1350	4.295 (99.8)	156	12	68
	1400	4.305 (>99.9)	187	68	78
	1450	4.307 (>99.9)	205	69	78
1000	1300	4.232 (98.4)	127	1	22
	1400	4.298 (99.9)	170	61	82
	1450	4.301 (>99.9)	200	61	82
	1550	4.299 (99.9)	257	31	81
	1600	4.305 (>99.9)	300	7	79

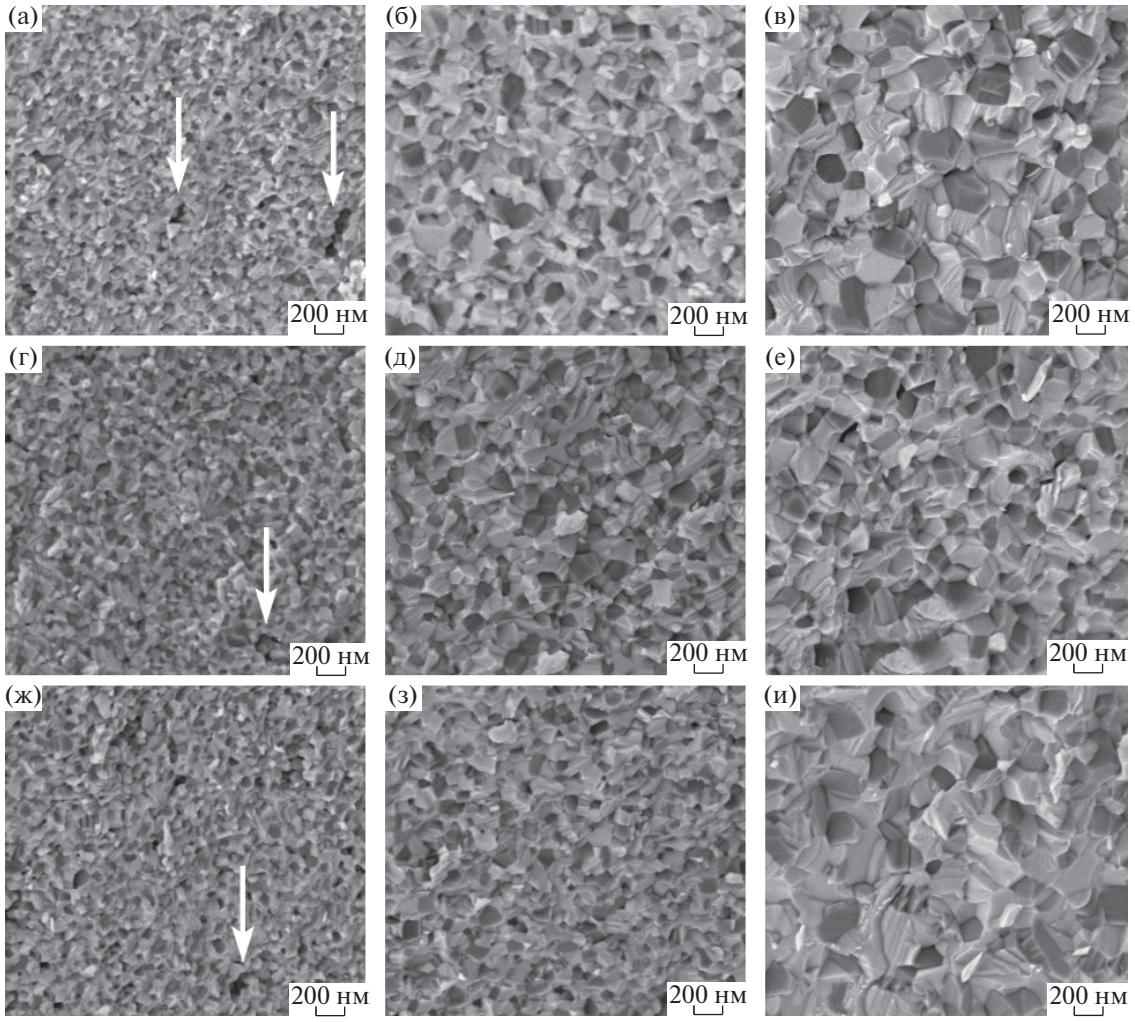


Рис. 3. РЭМ-изображения сколов образцов Y_2O_3–MgO, полученных при разных температурах начала приложения одноосного давления/спекания: а – 800°C/1300°C, б – 800°C/1400°C, в – 800°C/1500°C, г – 900°C/1300°C, д – 900°C/1400°C, е – 900°C/1450°C, ж – 1000°C/1300°C, з – 1000°C/1400°C, и – 1000°C/1600°C.

разующиеся при контакте исходных нанопорошков оксидов с атмосферой. Увеличение температуры начала приложения одноосного давления обеспечивает более полное разложение карбонатов, а также снижает общий объем пор за счет начала спекания, уменьшая таким образом количество газов, захватываемых при формировании закрытой пористости. Дальнейшее увеличение температуры начала приложения одноосного давления приводит к консолидации пор, самые большие из которых становятся термодинамически равновесными, не удаляются при ГП и снижают пропускание композита во всем диапазоне его прозрачности. Однако полоса поглощения CO попадает в целевой диапазон длин волн 4–5 мкм, и даже при оптимальной температуре начала приложения одноосного давления 1000°C поглощается около 20% излучения 4.94 мкм при толщине образца 1.5 мм.

В работах [10, 16, 17] для снижения интенсивности полосы поглощения на 4.94 мкм порошки предварительно прокаливали на воздухе при 1000°C в течение 4 ч. Это приводило к более полному разложению карбонатов, значительному снижению дисперсности порошков и, следовательно, уменьшению скорости поглощения ими углекислого газа из атмосферы. Кроме этого, увеличивалась плотность прессовки и уменьшался захват остаточных газов при закрытии пористости. Однако предварительное прокаливание порошков при высоких температурах приводит к снижению их спекаемости, и пропускание полученных образцов не превышало 90% от теоретического. В работе [24] предложено использовать спекающую добавку фторида лития (до 0.5 мас. %) для уменьшения содержания в керамике углеродсодержащих примесей. Фториды образуют с ними летучие соединения типа C_xF_y, которые эффективно удаля-

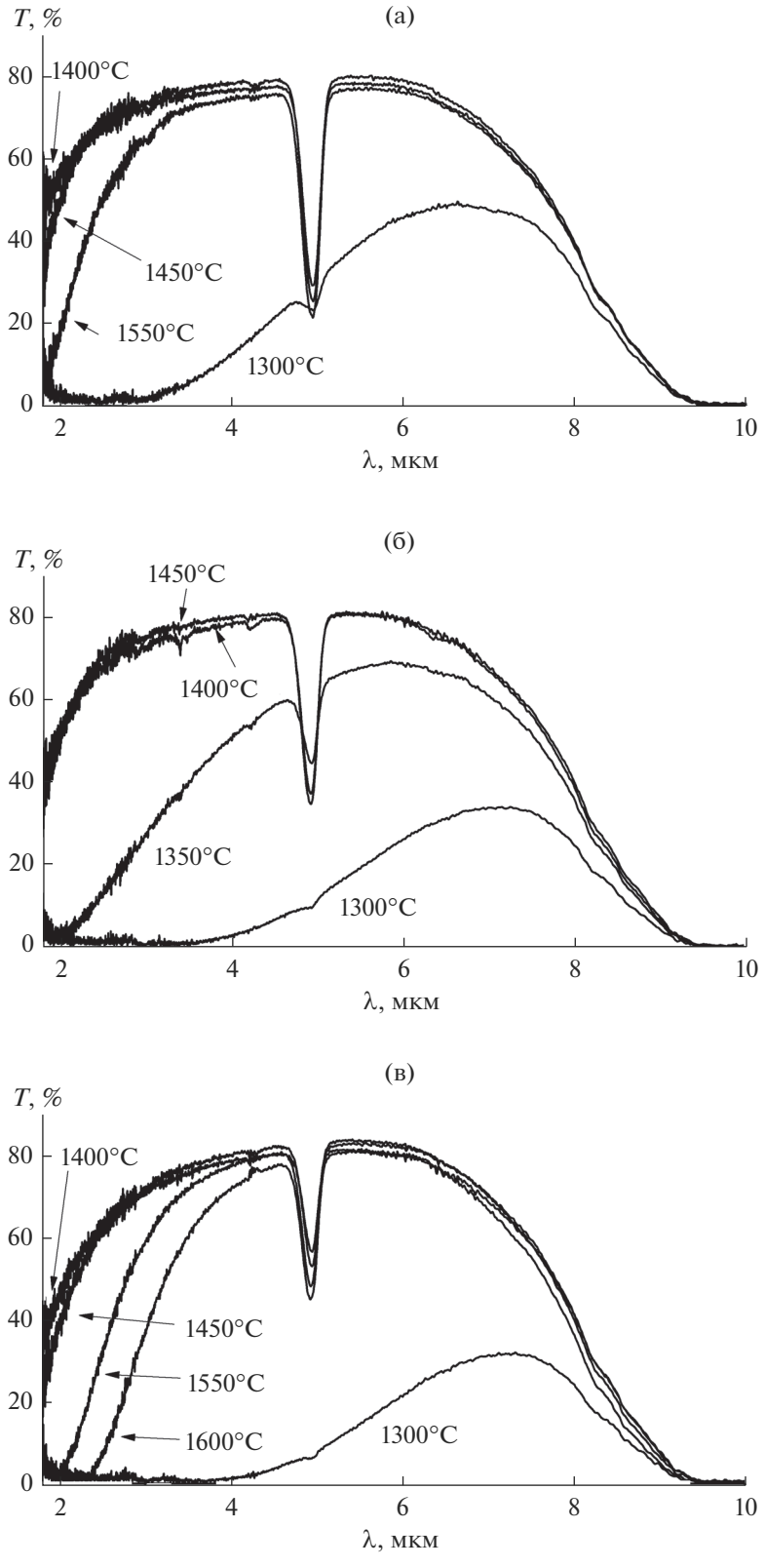


Рис. 4. ИК-спектры образцов Y_2O_3–MgO, полученных при температурах начала приложения одноосного давления 800 (а), 900 (б), 1000°C (в).

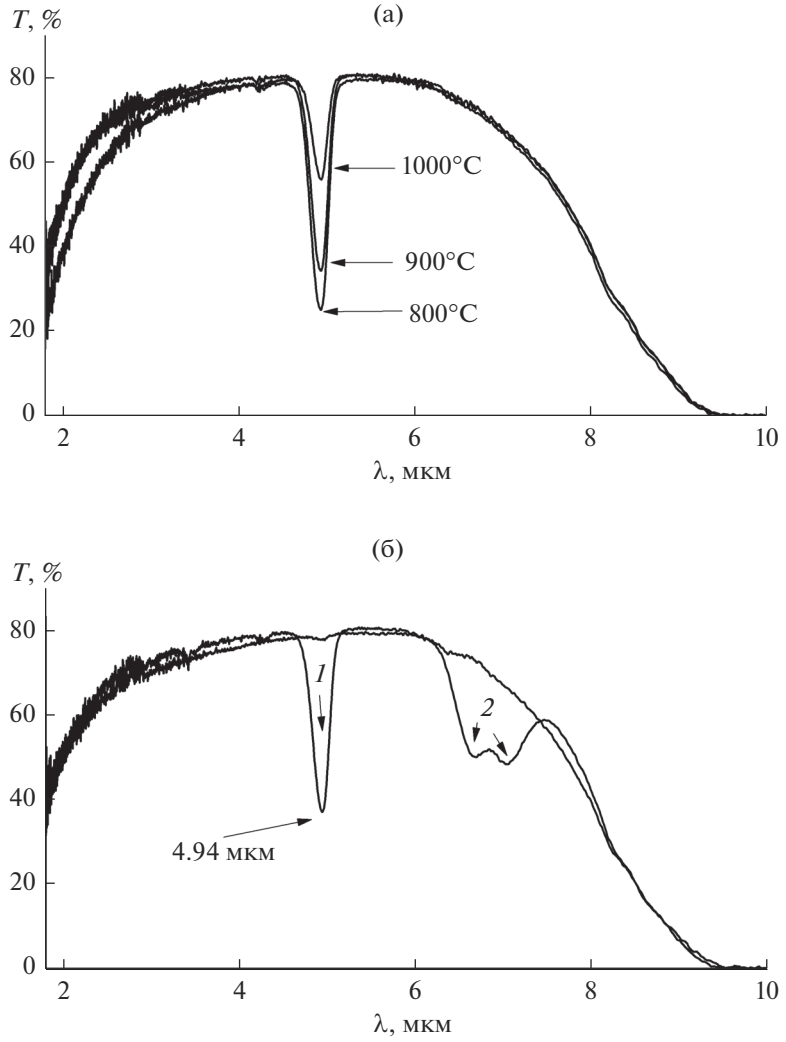


Рис. 5. ИК-спектры образцов Y_2O_3–MgO, полученных ГП при 1450°C с температурами начала приложения одноосного давления от 800 до 1000°C (а); ИК-спектры образца Y_2O_3–MgO после ГП при 1400°C (*1*), после дополнительного прокаливания на воздухе при 1100°C в течение 5 ч (*2*) (б).

ются на стадии открытой пористости. Однако известно [4], что использование фторида лития при горячем прессовании приводит к значительному росту среднего размера зерна спекаемого материала. У однофазных материалов это не отражается на общем пропускании, но для композита Y_2O_3–MgO сохранение средних размеров зерен на уровне 200 нм и менее является критически важным для его практического использования в ИК-технике.

Представляется, что наиболее рациональным решением для устранения линии поглощения около 4.94 мкм в композите после ГП является его высокотемпературный отжиг на воздухе. Как видно из рис. 5б, после прокаливания керамики при температуре 1100°C в течение 5 ч оксид углерода(II) полностью окисляется; образовавшийся углекислый газ при остывании образца взаимодействует с оксидами иттрия и/или магния с формированием соответствующих карбонатов. Об этом свидетельствует появление после отжига двух перекрывающихся полос поглощения в области 7 мкм, которые могут быть отнесены как к карбонату магния, так и к карбонату иттрия. Данные полосы не попадают в окна прозрачности атмосферы, поэтому не влияют на функциональные характеристики композита для большинства перспективных применений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние условий ГП нанопорошков Y_2O_3–MgO на микроструктуру и оптические характеристики получаемых материалов. Температуры 1400–1450°C оптимальны для получения композитов с плотностью более 99.9% от теорети-

ческой и средними размерами зерен около 200 нм. Более низкие температуры недостаточны для достижения полной плотности керамики, а более высокие приводят к увеличению средних размеров зерен. В обоих случаях снижается пропускание композитом излучения в ИК-области за счет повышенного рассеяния.

Показано, что увеличение температуры начала приложения одноосного давления к компакту с 800 до 1000°C в несколько раз снижает интенсивность полосы поглощения с максимумом ~4.94 мкм, относящейся к оксиду углерода (II), захваченному остаточными порами. Отжиг образцов на воздухе при температуре 1100°C в течение 5 ч позволяет полностью окислить оксид углерода (II) и обеспечить пропускание композита на уровне 79% в области целевых длин волн 4–5 мкм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10127).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jiang D.T., Mukherjee A.K.* Spark Plasma Sintering of an Infrared-Transparent Y_2O_3–MgO Nanocomposite // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93 № 3. P. 769–773. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03444.x
2. *Goldstein A., Krell A.* Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 10. P. 3173–3197. https://doi.org/10.1111/jace.14553
3. *Belyaev A.V., Lelet M.I., Kirillova N.I., Khamaletdinova N.M., Boldin M.S., Murashov A.A., Balabanov S.S.* Sol-Gel Synthesis and Characterization of $ZnAl_2O_4$ Powders for Transparent Ceramics // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 4. P. 4835–4839. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.179
4. *Balabanov S.S., Belyaev A.V., Novikova A.V., Permin D.A., Rostokina E.Ye., Yavetskiy R.P.* Densification Peculiarities of Transparent $MgAl_2O_4$ Ceramics–Effect of LiF Sintering Additive // Inorg. Mater. 2018. V. 54. P. 1045–1050. https://doi.org/10.1134/S0020168518100023
5. *Harris D., Cambrea L., Johnson L. et al.* Properties of an Infrared-Transparent MgO:Y_2O_3 Nanocomposite // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 12. P. 3828–3835. https://doi.org/10.1111/jace.12589
6. *Xu S., Li J., Kou H., Shi Y., Pan Y., Guo J.* Spark Plasma Sintering of Y_2O_3–MgO Composite Nanopowder Synthesized by the Esterification Sol-Gel Route // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 2. P. 3312–3317. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.120
7. *Xie J., Mao X., Li X., Jiang B., Zhang L.* Influence of Moisture Absorption on the Synthesis and Properties of Y_2O_3–MgO Nanocomposites // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 1. P. 40–44. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.117
8. *Yong S.M., Choi D.H., Lee K., Ko S.Y., Cheong D.I.* Influence of the Calcination Temperature on the Optical and Mechanical Properties of Y_2O_3–MgO Nanocomposites // Arch. Metall. Mater. 2018. V. 63. № 3. P. 1481–1484. https://doi.org/10.24425/123834
9. *Seyedrazi S.S.H., Taheri-Nassaj E.* Effects of Y_2O_3 Additive Percentage on MgO Ceramic by Co-Precipitation and SPS Methods // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 219. P. 96–108. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.005
10. *Kryzhanovska O.S., Safronova N.A., Balabanov A.E., Yavetskiy R.P., Dobrotvorskaya M.V., Li J., Petrushenko S., Tolmachev A.V., Matveevskaya N.A., Shulichenko E.N., Mayorov V.Yu., Sofronov D.* Y_2O_3–MgO Highly-Sinterable Nanopowders for Transparent Composite Ceramics // Funct. Mater. 2019. V. 26. № 3. P. 829–837. https://doi.org/10.15407/fm26.04.829
11. *Yong S.-M., Choi D.H., Lee K., Ko S.-Y., Cheong D.-I.* Influence of the SPS Heating Rate on the Optical and Mechanical Properties of Y_2O_3–MgO Nanocomposites // J. Ceram. Process. Res. 2019. V. 20. № 1. P. 59–62. https://doi.org/10.36410/jcpr.2019.20.1.59
12. *Yong S.-M., Choi D.H., Lee K., Ko S.-Y., Cheong D.-I., Park Y.-J., Go S.-I.* Study on Carbon Contamination and Carboxylate Group Formation in Y_2O_3–MgO Nanocomposites Fabricated by Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 847–851. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.035
13. *Liu L., Morita K., Suzuki T. S., Kim B.-N.* Evolution of Microstructure, Mechanical, and Optical Properties of Y_2O_3–MgO Nanocomposites Fabricated by High Pressure Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 13. P. 4547–4555. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.046
14. *Liu L., Morita K., Suzuki T.S., Kim B.-N.* Synthesis of Highly-Infrared Transparent Y_2O_3–MgO Nanocomposites by Colloidal Technique and SPS // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 9. P. 13669–13676. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.153
15. *Permin D.A., Boldin M.S., Belyaev A.V., Balabanov S.S., Novikova A.V., Koshkin V.A., Murashov A.A., Ladenkov I.V., Popov A.A., Lantsev E.A., Khamaletdinova N.M.* IR-Transparent MgO–Y_2O_3 Ceramics by Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. Part B. P. 15786–15792. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.124
16. *Safronova N.A., Kryzhanovska O.S., Dobrotvorska M.V. et al.* Influence of Sintering Temperature on Structural and Optical Properties of Y_2O_3–MgO Composite SPS Ceramics // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6537–6543. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.137
17. *Safronova N.A., Yavetskiy R.P., Kryzhanovska O.S., Dobrotvorska M.V., Balabanov A.E., Vorona I.O., Tolmachev A.V., Baumer V.N., Matolínová I., Kosyanov D.Yu., Shichalin O.O., Papynov E.K., Hau S., Gheorghe C.* A Novel IR-Transparent Ho^{3+}:Y_2O_3–MgO Nanocomposite Ceramics for Potential Laser Applications // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 1. P. 1399–1406. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.263
18. *Liu L., Morita K., Suzuki T.S., Kim B.-N.* Effect of Volume Ratio on Optical and Mechanical Properties of

Y_2O_3–MgO Composites Fabricated by Spark-Plasma-Sintering Process // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 3. P. 2096–2105.
https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.074

19. *Xu S., Li J., Li C., Pan Y., Guo J.* Hot Pressing of Infrared Transparent Y_2O_3–MgO Nanocomposites Using Sol–Gel Combustion Synthesized Powders // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. № 3. P. 1019–1026.
https://doi.org/10.1111/jace.13375
20. *Xu S., Li J., Li C., Pan Y., Guo J.* Infrared Transparent Y_2O_3–MgO Nanocomposites Fabricated by the Glucose Sol–Gel Combustion and Hot Pressing Technique // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. № 9. P. 2796–2802.
https://doi.org/10.1111/jace.13681
21. *Ma H.J., Jung W.K., Baek C., Kim D.K.* Influence of Microstructure Control on Optical and Mechanical Properties of Infrared Transparent Y_2O_3–MgO Nanocomposite // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 15. P. 4902–4911.
https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.049
22. *Ma H.J., Jung W.K., Park Y., Kim D.K.* A Novel Approach of an Infrared Transparent Er:Y_2O_3–MgO Nanocomposite for Eye-Safe Laser Ceramics // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 41. P. 11096–11103.
https://doi.org/10.1039/C7TC05991D
23. *Ma H.J., Jung W.K., Yong S.-M., Choi D.H., Kim D.K.* Microstructural Freezing of Highly NIR Transparent Y_2O_3–MgO Nanocomposite via Pressure-Assisted Two-Step Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 15. P. 4957–4964.
https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.029
24. *Ma H.J., Kong J.H., Kim D.K.* Insight into the Scavenger Effect of LiF on Extinction of a Carboxylate Group for Mid-Infrared Transparent Y_2O_3–MgO Nanocomposite // Scr. Mater. 2020. V. 187. P. 37–42.
https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.05.001
25. *Sun H., Zhang Y., Li T., Gong H., Li Q.* High Reactive MgO–Y_2O_3 Nanopowders via Microwave Combustion Method and Sintering Behavior // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2016. V. 13. № 2. P. 367–372.
https://doi.org/10.1111/ijac.12484
26. *Mathew C.T., Solomon S., Koshy J., Thomas J.K.* Enhanced Infrared Transmission Characteristics of Microwave-Sintered Y_2O_3–MgO Nanocomposite // Bull. Mater. Sci. 2017. V. 40. № 6. P. 1171–1178.
https://doi.org/10.1007/s12034-017-1474-1
27. *Mathew C.T., Jijimon K.T., Swapna Y.V., Koshy J., Solomon S.* A Comprehensive Analysis of the Influence of Resistive Coupled Microwave Sintering on the Optical, Thermal and Hardness Properties of Infrared Transparent Yttria-Magnesia Composites // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 18. P. 17048–17056.
https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.117
28. *Permin D.A., Boldin M.S., Belyaev A.V., Balabanov S.S., Koshkin V.A., Murashov A.A., Ladenkov I.V., Lantsev E.A., Smetanina K.E., Khamaletdinova N.M.* IR-Transparent MgO–Gd_2O_3 Composite Ceramics Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Spark Plasma Sintering // J. Adv. Ceram. 2021. V. 10. № 2. In press.
https://doi.org/10.1007/s40145-020-0434-1
29. *Belyaev A.V., Evdokimov I.I., Drobotenko V.V., Sorokin A.A.* A New Approach to Producing Transparent $ZnAl_2O_4$ Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 7. P. 2747–2751.
https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.041
30. *Алексеев М.К., Куликова Г.И., Русин М.Ю., Савани-на Н.Н., Балабанов С.С., Беляев А.В., Гаврищук Е.М., Иванов А.В., Ризаханов Р.Н.* Прозрачная керамика, полученная методом SPS, из особо чистых нанопорошков алюмомагниевой шпинели // Неорган. материалы. 2016. Т. 51. № 3. С. 367–373.
https://doi.org/10.7868/S0002337X16030027

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 910–917

УДК 666.3:546.41'226

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКА $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ $Ca(NO_3)_2$ И $(NH_4)_2SO_4$

© 2021 г. Т. В. Сафронова[1, *], М. А. Белокозенко[1], Ш. О. Яхёев[1], Т. Б. Шаталова[1], Г. К. Казакова[1], К. Х. Перанидзе[1], О. У. Тошев[1], С. С. Хасанова[1]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: t3470641@yandex.ru*

Поступила в редакцию 13.03.2021 г.
После доработки 06.04.2021 г.
Принята к публикации 07.04.2021 г.

Керамика, фазовый состав которой после обжига в интервале 800–1000°C был представлен ангидритом сульфата кальция $CaSO_4$, получена из порошка дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, синтезированного из 1M водных растворов нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$. Подготовка порошка включала 4-кратное промывание осадка дистиллированной водой для удаления сопутствующего продукта реакции нитрата аммония NH_4NO_3 и дезагрегацию в ацетоне порошка после сушки. Частицы синтезированного порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ до и после дезагрегации имели удлиненную призматическую форму. Микроструктура керамики на основе синтезированного порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, не содержащего сопутствующего продукта реакции, после обжига при 800, 900 и 1000°C включала спеченные поликристаллические фрагменты удлиненной формы, что подтверждает принцип наследования микроструктурой керамики микроструктуры исходного порошка. Керамика, фазовый состав которой представлен ангидритом сульфата кальция $CaSO_4$, может быть рекомендована для изготовления имплантатов для лечения дефектов костной ткани методами регенеративной медицины, поскольку является биосовместимой и биорезорбируемой.

Ключевые слова: синтез, порошок, дигидрат сульфата кальция, керамика, ангидрит сульфата кальция

DOI: 10.31857/S0002337X21080273

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе сульфатов кальция применяют для лечения дефектов костной ткани. В основном рассматриваются материалы, фазовый состав которых представлен гидратами сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) [1–3] или включает указанные фазы [4]. Биосовместимость, биорезорбируемость и остеоиндуктивность материалов на основе сульфатов кальция являются причиной их использования в регенеративных методах лечения дефектов костной ткани [5, 6]. Керамика на основе ангидрита сульфата кальция $CaSO_4$ также является биосовместимой [7] и биорезорбируемой, поскольку постепенно растворяется в водных средах [8]. В качестве исходного порошка для получения керамики $CaSO_4$ чаще всего используют коммерческий порошок полуводного гипса (полугидрата сульфата кальция) $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, доступный на рынке [9–13]. Однако предшественником фазы ангидрита сульфата кальция может являться и синтетический порошок дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, который при нагревании трансформируется сначала в полугидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, а затем в ангидрит сульфата кальция $CaSO_4$ [14, 15].

Известно использование порошков гидратированных фосфатов кальция, таких как, например, гидратированный пирофосфат кальция $Ca_2P_2O_7 \cdot xH_2O$ [16] или брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ [17], являющийся структурным аналогом дигидрата сульфата кальция [18], для получения биосовместимой биорезорбируемой керамики в системе $CaO–P_2O_5$. Реакция дегидратации в этих случаях происходит при относительно низких температурах и не влияет на уплотнение керамики, которое начинается при более высоких температурах. Пористость прекерамической заготовки из синтетического высокодисперсного порошка

гидратированных солей создает условия, при которых вода, образующаяся при дегидратации, покидает образец не разрушая его. Синтез дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ может быть осуществлен взаимодействием водных растворов, содержащих ионы кальция и сульфат-ионы [19]. Варьирование параметров синтеза исходного порошка позволяет контролировать фазовый состав и микроструктуру, определяющие функциональные свойства материала [20].

Целью настоящей работы было получение керамики, фазовый состав которой представлен ангидритом сульфата кальция $CaSO_4$, из порошка дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, синтезированного из водных растворов нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ осуществляли из водных растворов $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ГОСТ 4142-77, Русхим) и $(NH_4)_2SO_4$ (ГОСТ 10873-73, Русхим) при мольном соотношении солей в исходных растворах Ca/S = 1 в соответствии с реакцией

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NH_4NO_3. \quad (1)$$

К 500 мл водного 1М раствора $Ca(NO_3)_2$ приливали 500 мл водного 1М раствора $(NH_4)_2SO_4$. После добавления водного раствора $(NH_4)_2SO_4$ суспензию выдерживали на магнитной мешалке при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 15 мин. Затем полученный осадок отделяли от маточного раствора на воронке Бюхнера. Полученный синтезированный продукт распускали в 500 мл дистиллированной воды, а затем вновь отделяли осадок на воронке Бюхнера. Данное действие, направленное на удаление сопутствующего продукта реакции (нитрата аммония NH_4NO_3), повторяли 4 раза.

По завершении промывания осадок помещали в пластиковые контейнеры и сушили на воздухе в течение недели. Дезагрегацию порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ проводили в планетарной мельнице в барабанах из агата в течение 15 мин, используя мелющие тела из диоксида циркония. В качестве среды дезагрегации использовали ацетон (ГОСТ 2603-79). Соотношение масса порошка/масса мелющих тел составляло 1/5. После дезагрегации порошок сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем порошок пропускали через сито с размером ячеек 200 мкм.

Из полученного порошка без добавления временного технологического связующего на ручном прессе Carver Laboratory Press model c (США) изготавливали компактные порошковые заготовки в форме дисков диаметром 12 и высотой 2–3 мм при давлении прессования 100 МПа. Сформованные порошковые заготовки обжигали на воздухе при температурах 800, 900 и 1000°C с выдержкой при каждой температуре 2 ч и скоростью нагрева 5°C/мин. После завершения обжига охлаждение образцов происходило вместе с печью.

Линейную усадку и геометрическую плотность образцов определяли, измерив их массу и размеры (с точностью ±0.05 мм) до и после обжига. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) синтезированного порошка, порошка после дезагрегации и образцов после обжига проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония) с использованием CuK_α-излучения. Для определения фазового состава синтезированного порошка и образцов керамики использовали базу данных ICDD PDF2 [21].

Синхронный термический анализ выполняли на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) при скорости нагревания 10°C/мин. Масса образца составляла не менее 10 мг. Исследование состава образующейся при разложении образцов газовой смеси проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aëolos (NETZSCH, Германия), совмещенного с термоанализатором NETZSCH STA 409 PC Luxx. Масс-спектры записывали для массовых чисел $m/Z = 18$ (H_2O) и $m/Z = 64$ (SO_2).

Микроструктуру порошков и образцов керамики исследовали методом растровой электронной микроскопии (**РЭМ**). РЭМ порошка после синтеза и дезагрегации проводили с использованием микроскопа NVision 40 (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющих напряжениях 1–20 кВ во вторичных электронах (детектор SE2). На поверхность образцов напыляли слой золота (до 10 нм). РЭМ образцов керамики проводили с использованием электронного микроскопа LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Съемку осуществляли при ускоряющих напряжениях 3–20 кВ во вто-

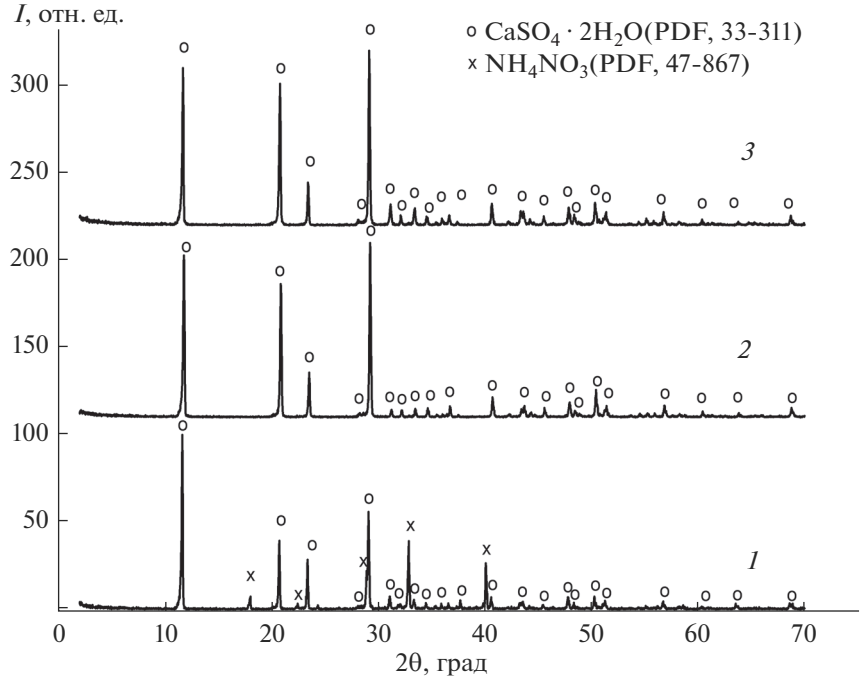


Рис. 1. Дифрактограммы порошков $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ после синтеза (*1*), после промывания (*2*) и после дезагрегации в среде ацетона в планетарной мельнице (*3*).

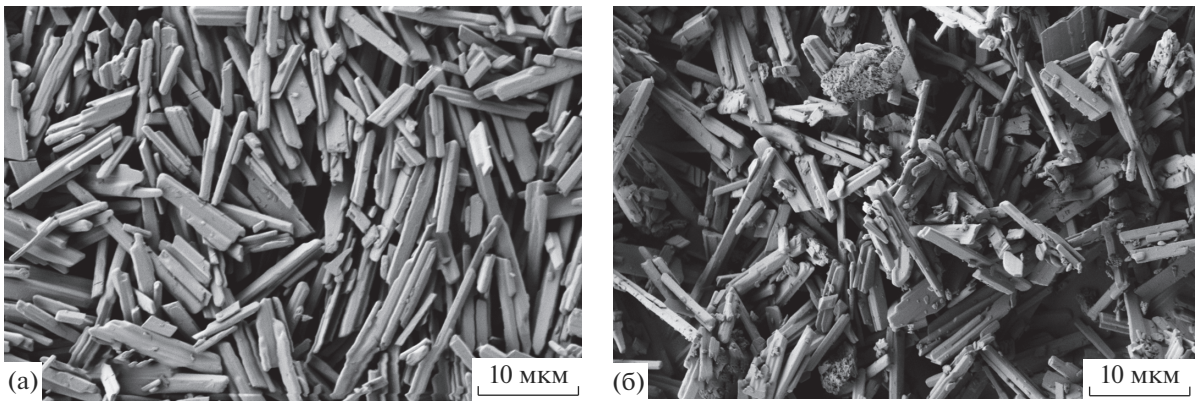


Рис. 2. Микрофотографии порошков $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ после синтеза из 1М растворов $Ca(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2SO_4$ и сушки (а), после дезагрегации (б).

ричных электронах (детектор SE2). На поверхность образцов напыляли слой хрома (до 10 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные РФА порошков дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ после синтеза (*1*), после промывания (*2*) и после дезагрегации в среде ацетона в планетарной мельнице (*3*). Данные РФА свидетельствуют о том, что 4-кратное промывание синтезированного порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ позволило удалить сопутствующий продукт реакции нитрат аммония NH_4NO_3, а дезагрегация в ацетоне не повлияла на фазовый состав порошка.

На рис. 2 представлены микрофотографии порошков до и после дезагрегации в ацетоне в планетарной мельнице. Частицы дигидрата сульфата кальция имеют столбчатую или призматиче-

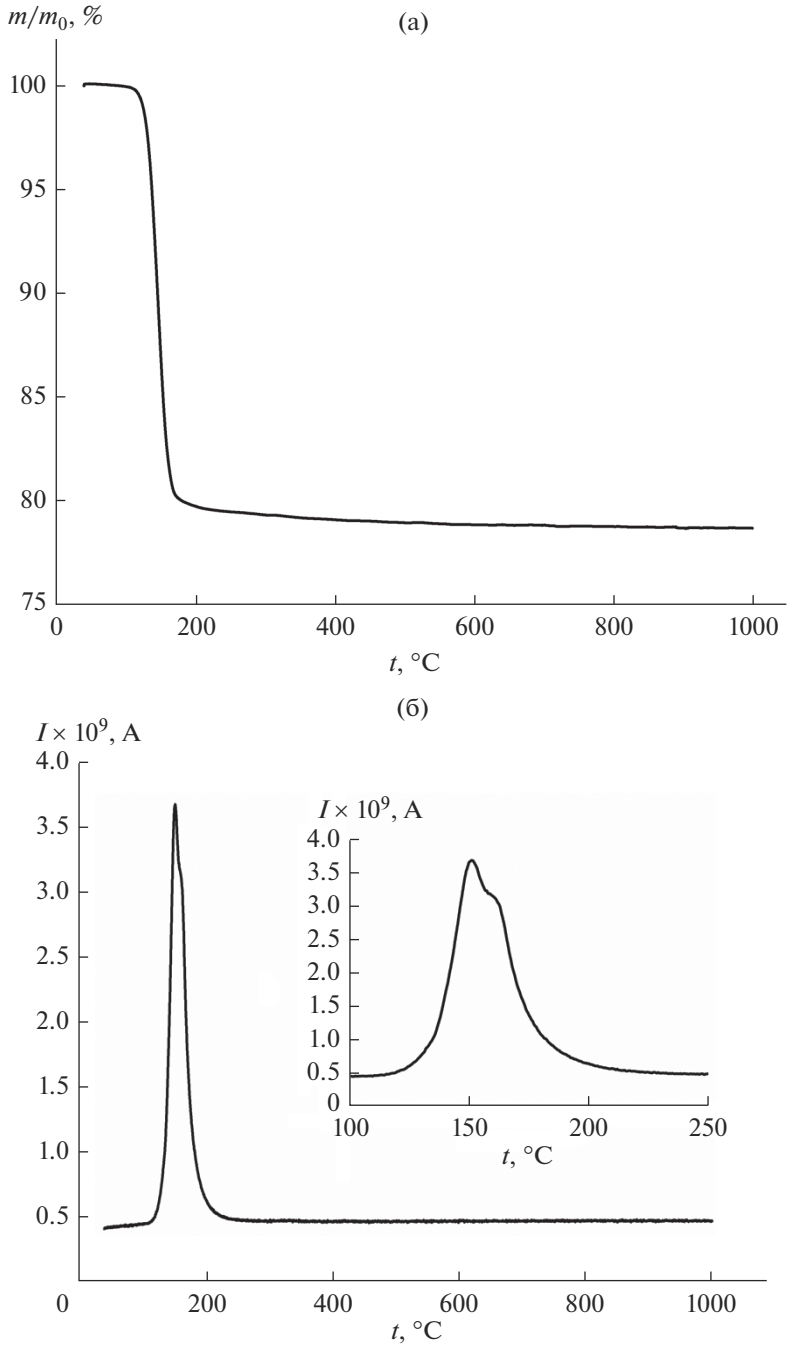


Рис. 3. Данные термического анализа порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ после дезагрегации: температурные зависимости массы (а) и ионного тока для $m/Z = 18$ (H_2O) (б).

скую форму, длину 4–12, толщину 0.5–2 мкм. Длина частиц после дезагрегации уменьшилась до 3–10 мкм. Насыпная плотность порошка после дезагрегации была 0.26 г/см^3. Относительно теоретической плотности минерала $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (2.308 г/см^3, карточка PDF 33-311) это составляет ~11%. После прессовании плотность образца (компактной порошковой заготовки) была ~1.3 г/см^3, что относительно теоретической плотности минерала $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ составило ~56%. В результате прессования плотность возросла практически в 5 раз.

На рис. 3 представлены данные термического анализа: зависимости от температуры массы образ-

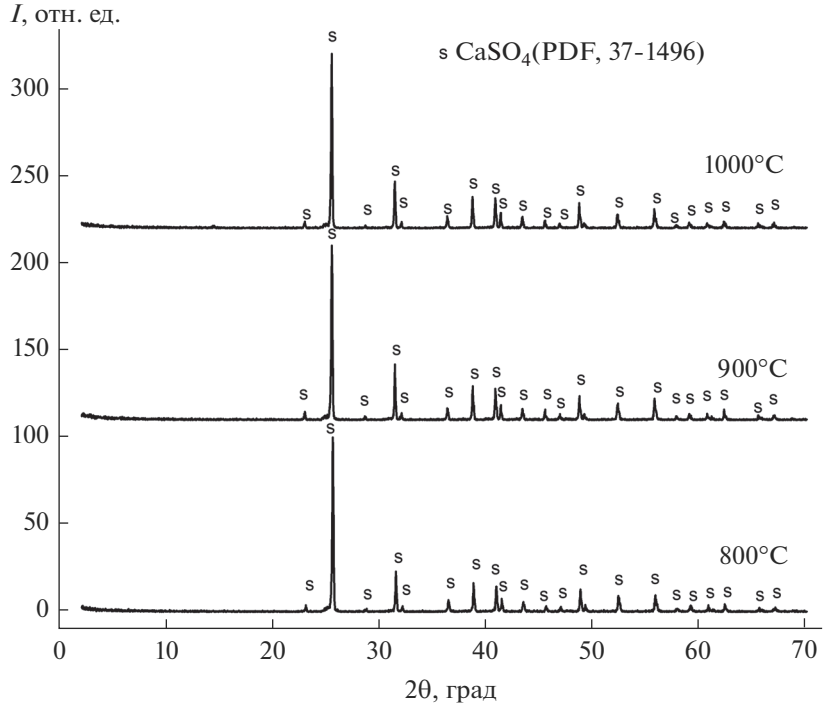


Рис. 4. Дифрактограммы керамических образцов, изготовленных из порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, после обжига при различных температурах.

ца (а) и ионного тока для $m/Z = 18$ (H_2O) (б) для порошка дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ после дезагрегации. Изменение массы в интервале 105–250°C с двойным максимумом при 150 и 160°C на кривой ионного тока для $m/Z = 18$ (H_2O), отражающим протекание дегидратации в две ступени с образованием $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и $CaSO_4$, в точности соответствует рассчитанному по реакции (2) и составляет 21%

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O. \quad (2)$$

По данным термического анализа, в интервале 250–1000°C дальнейшего изменения массы не происходит. Ионный ток для $m/Z = 64$ (SO_2) не зафиксирован.

На рис. 4 представлены данные РФА образцов керамики, изготовленных из порошка дигидрата сульфата кальция, после обжига при различных температурах. Данные РФА свидетельствуют о том, что фазовый состав керамики после обжига в интервале 800–1000°C представлен ангидритом сульфата кальция $CaSO_4$. Полученные данные согласуются с данными термического анализа (рис. 3) и подтверждают устойчивость $CaSO_4$ при проведении термообработки в интервале 800–1000°C с выдержкой 2 ч.

На рис. 5 представлены микрофотографии образцов керамики после обжига при 800, 900 и 1000°C. Микроструктура образцов представляет собою совокупность сросшихся удлиненных поликристаллических фрагментов, сложенных из зерен с размером от 0.2–1 мкм после обжига при 800°C до 0.5–1 мкм после обжига при 1000°C. Сопоставление микроструктур исходного порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и керамики $CaSO_4$ позволяет сделать вывод о том, что керамика наследует микроструктуру исходного порошка. Удлиненные частицы исходного порошка призматической формы, по всей видимости, в результате дегидратации образуют малые частицы, которые удерживаются друг относительно друга, образуя агрегат, повторяющий форму исходных частиц. При обжиге частицы в таком агрегате спекаются, образуя удлиненные поликристаллические фрагменты. При повышении температуры обжига наблюдается сращивание удлиненных поликристаллических фрагментов, ориентированных в одном направлении и расположенных рядом, и увеличение их

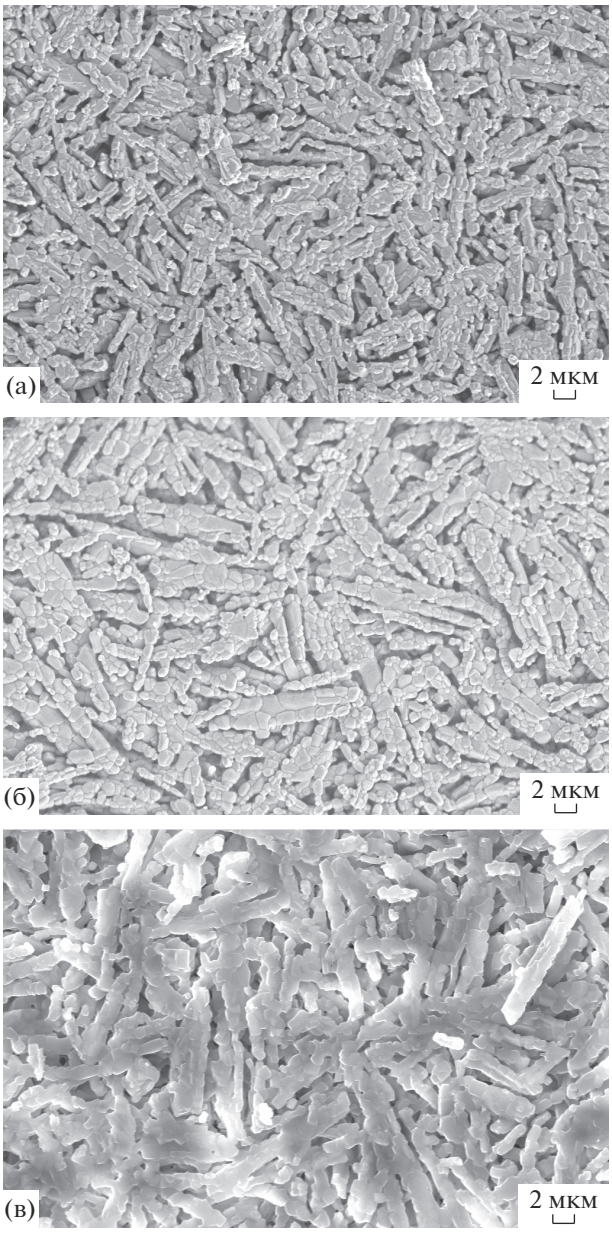


Рис. 5. Микрофотографии керамических образцов, изготовленных из порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, после обжига при 800 (а), 900 (б) и 1000°C (в).

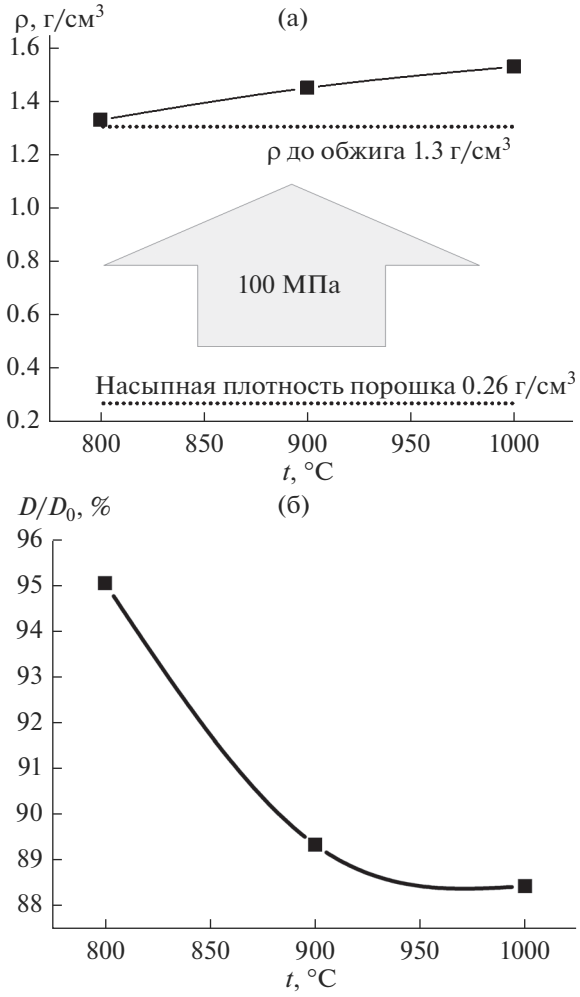


Рис. 6. Зависимости плотности (а) и усадки (б) керамических образцов $CaSO_4$ от температуры обжига.

поперечного размера от 2 мкм после обжига при 800°C до 4 мкм после обжига при 900°C. После обжига при 1000°C образуются удлиненные поликристаллические фрагменты, в которых поперечный размер сопоставим с размером выросших зерен.

На рис. 6 представлены зависимости плотности (а) и диаметра (б) образцов от температуры обжига. Диаметр образцов уменьшается с ростом температуры обжига. После обжига при 800°C диаметр образцов составил 95% от исходного, при 900°C – 89%, при 1000°C – 88%. Наблюдаемая усадка образцов невелика, что, по всей видимости, связано с жесткой фиксацией при спекании поликристаллических удлиненных фрагментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из водных растворов нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ был синтезирован порошок дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, частицы которого имели удлиненную призматическую форму. Микроструктура керамики на основе синтезированного порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, не содержащего сопутствующего продукта реак-

ции, после обжига при 800, 900 и 1000°C содержала спеченные поликристаллические фрагменты удлиненной формы, подтверждая принцип наследования керамикой микроструктуры исходного порошка.

Керамика, фазовый состав которой представлен ангидритом сульфата кальция $CaSO_4$, была впервые получена из порошка дигидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, синтезированного из водных концентрированных растворов нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-03-00550.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант для ведущей научной школы РФ № НШ-2726.2020.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thomas M.V., Puleo D.A.* Calcium Sulfate: Properties and Clinical Applications // J. Biomed. Mater. Res., Part B. 2009. V. 88. № 2. P. 597–610. https://doi.org/10.1002/jbm.b.31269
2. *Peltier L.F.* The Use of Plaster of Paris to Fill Defects in Bone // Clin. Orthop. Relat. Res. 1961. V. 21. P. 1–31. https://journals.lww.com/clinorthop/Citation/1961/00210/ The_Use_of_Plaster_of_Paris_To_Fill_Defects_in.1.aspx
3. *Hsu H.J., Waris R.A., Ruslin M., Lin Y.H., Chen C.S., Ou K.L.* An Innovative α-Calcium Sulfate Hemihydrate Bioceramic as a Potential Bone Graft Substitute // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 1. P. 419–427. https://doi.org/10.1111/jace.15181
4. *Смирнов В.В., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Антонова О.С., Смирнов С.В., Коновалов А.А., Баринов С.М.* Синтез и свойства костных цементных материалов в системе фосфат кальция–сульфат кальция // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1099–1104. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30280935
5. *Vallet-Regí M., Salinas A.J.* Ceramics as Bone Repair Materials // Bone Repair Biomaterials. Woodhead 2019. P. 141–178. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102451-5.00006-8
6. *Chen Z., Kang L., Meng Q.Y., Liu H., Wang Z., Guo Z., Cui F.Z.* Degradability of Injectable Calcium Sulfate/Mineralized Collagen-based Bone Repair Material and its Effect on Bone Tissue Regeneration // Mater. Sci. Eng., C. 2014. V. 45. P. 94–102. https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.08.060
7. *Hsu P.Y., Chang M.P., Tuan W.H., Lai P.L.* Effect of Physical and Chemical Characteristics on the Washout Resistance of Calcium Sulfate Pellets // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 8. P. 8934–8939. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.088
8. *Mishra R.K., Kanhaiya K., Winetrout J.J., Flatt R.J., Heinz H.* Force Field for Calcium Sulfate Minerals to Predict Structural, Hydration, and Interfacial Properties // Cem. Concr. Res. 2021. V. 139. P. 106262. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106262
9. *Chang M.P., Hsu H.C., Tuan W.H., Lai P.L.* A Feasibility Study Regarding the Potential Use of Silica-Doped Calcium Sulfate Anhydrite as a Bone Void Filler // J. Med. Biol. Eng. 2017. V. 37. № 6. P. 879–886. https://doi.org/10.1007/s40846-017-0253-1
10. *Asadi-Eydivand M., Solati-Hashjin M., Shafiei S.S., Mohammadi S., Hafezi M., Abu Osman N.A.* Structure, Properties, and in Vitro Behavior of Heat-treated Calcium Sulfate Scaffolds Fabricated by 3D Printing // PloS ONE. 2016. V. 11. №. 3. P. e0151216. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0151216
11. *Chang M.P., Tsung Y.C., Hsu H.C., Tuan W.H., Lai P.L.* Addition of a Small Amount of Glass to Improve the Degradation Behavior of Calcium Sulfate Bioceramic // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 1. P. 1155–1162. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.043
12. *Zhou J., Gao C., Feng P., Xiao T., Shuai C., Peng S.* Calcium Sulfate Bone Scaffolds with Controllable Porous Structure by Selective Laser Sintering // J. Porous Mater. 2015. V. 22. № 5. P. 1171–1178. https://doi.org/10.1007/s10934-015-9993-x
13. *Kuo S.T., Wu H.W., Tuan W.H., Tsai Y.Y., Wang S.F., Sakka Y.* Porous Calcium Sulfate Ceramics with Tunable Degradation Rate // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2012. V. 23. № 10. P. 2437–2443. https://doi.org/10.1007/s10856-012-4704-5
14. *Isa K., Okuno H.* Thermal Decomposition of Calcium Sulfate Dihydrate under Self-Generated Atmosphere // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 55. № 12. P. 3733–3737. https://doi.org/10.1246/bcsj.55.3733
15. *Freyer D., Voigt W.* Crystallization and Phase Stability of $CaSO_4$ and $CaSO_4$–based salts // Monatsh. Chem. 2003. V. 134. № 5. P. 693–719. https://doi.org/10.1007/s00706-003-0590-3
16. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Ларионов Д.С., Козлов Д.А., Евдокимов П.В.* Свойства порошка аморфного пирофосфата кальция, синтезированного с использованием ионного обмена, для получения биокерамики // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1269–1276. https://doi.org/10.7868/S0002337X15110093
17. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кнотько А.В., Крутько В.К., Мусская О.Н., Уласевич С.А., Воробьева Н.А., Телицин В.Д.* Кальцийфосфатная керамика в системе $Ca(PO_3)_2$–$Ca_2P_2O_7$ на основе порошковой смеси, содержащей гидрофосфаты кальция // Стек-

ло и керамика. 2018. № 7. С. 37–44. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35656003

18. *Heijnen W.M.M., Hartman P.* Structural Morphology of Gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) and Pharmacolite ($CaHAsO_4 \cdot 2H_2O$) // J. Cryst. Growth. 1991. V. 108. № 1–2. P. 290–300. https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90376-G

19. *Luo K., Li C., Xiang L., Li H., Ning P.* Influence of Temperature and Solution Composition on the Formation of Calcium Sulfates // Particuology. 2010. V. 8. № 3. P. 240–244. https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.01.005

20. *Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В., Власов А.С., Гузман И.Я., Лукин Е.С., Мосин Ю.М., Скидан Б.С.* Химическая технология керамики: уч. пособие для вузов/Под ред. Гузмана И.Я. М.: ООО Риф Стройматериалы, 2012. 496 с. ил., ISBN 978-5-94026-019-6

21. PDF-4+ 2010 (Database). Newtown Square: International Centre for Diffraction Data, 2010. http://www.icdd.com/products/pdf2.htm

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 918–922

УДК 546.06620.193

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Л. С. Алексеева[1], *, А. В. Нохрин[1], М. С. Болдин[1], Е. А. Ланцев[1], А. И. Орлова[1], В. Н. Чувильдеев[1]

[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

**e-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.
После доработки 23.03.2021 г.
Принята к публикации 24.03.2021 г.

Изучена гидролитическая устойчивость керамики на основе оксида $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой граната, полученной методом электроимпульсного плазменного спекания. Испытания проводили в гидротермальных условиях в автоклаве, а также для сравнения в статическом режиме при комнатной температуре. Установлен механизм выщелачивания иттрия и неодима из исследуемых керамик.

Ключевые слова: минералоподобные матрицы, гранат, керамика, гидролитические испытания, механизм выщелачивания

DOI: 10.31857/S0002337X21080170

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач современной радиохимии является обращение с высокоактивными отходами, в том числе с минор-актинидами (**МА**), накопившимися за многие годы функционирования ядерной энергетики. В настоящее время ведущие лаборатории мира для этой цели изучают керамические материалы на основе природных минералов [1]: монацита [2, 3], граната [3–10], коснарита [11–14], пирохлора [10, 15–18], шеелита [19] и др. Структура граната является одной из наиболее перспективных матриц для иммобилизации МА.

Гранаты представляют собой группу минералов с общей формулой $B_3^{2+}R_2^{3+}(XO_4)_3$. Она устойчива в весьма широком диапазоне катионных замещений во всех кристаллографических позициях. Позиция B^{2+} может быть занята катионами Mg, Fe, Mn, Ca, актиноидов (в том числе Pu(IV), 4–16 мас. % [5, 6]) и РЗЭ, позиция R^{3+} – катионами Al, Fe, Cr, Ga, позиция X – катионами Al, Fe, Ga, Si [3, 6]. Кроме того, соединения со структурой граната имеют высокую гидролитическую и радиационную стабильность [3, 4, 7–9].

Цель настоящей работы – исследование гидролитической устойчивости керамики на основе $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой граната в гидротермальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок граната состава $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ был получен методом соосаждения. Водный раствор, содержащий $Y(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$ и $Al(NO_3)_3$, смешали с 5%-ным раствором аммиака. Полученную смесь нагревали для дегидратации при 90°C. Сухой остаток выдерживали при 300, 500, 800 и 1000°C в течение 6 ч на каждой стадии и диспергировали в агатовой ступке после каждого этапа термостатирования.

Керамику получали методом электроимпульсного плазменного спекания (**ЭИПС**) на установке Dr.Sinter Model-625. Порошки помещали в графитовую пресс-форму о внутренним диаметром 12 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности (до 3 кА). Температура спекания составляла 1400°C и измерялась с помощью пирометра Chino IR-AH, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме (6 Па). Скорость нагрева составляла 50°C/мин, а величина приложенного одноосного давления – 70 МПа. Точность определения температуры составляла ±10°C, точность поддержания давления – 1 МПа.

Плотность полученных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA. Относи-

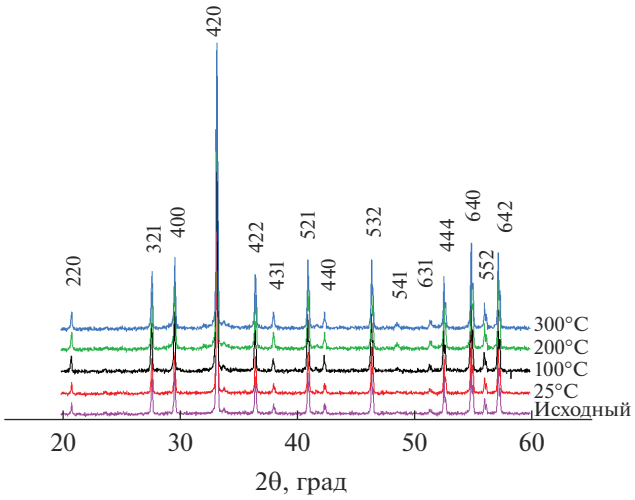


Рис. 1. Дифрактограммы керамических образцов $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ до и после выщелачивания.

тельная плотность составила 99.5–99.7% от теоретической.

Фазовый состав полученных образцов изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 (CuK_α-излучение, λ = 1.54078 Å, угловой диапазон 20°–60° 2θ, шаг 0.02°, выдержка 0.6 с в точке).

Гидролитическую устойчивость изучали в гидротермальных условиях в автоклаве при температурах 100, 200 и 300°C в дистиллированной воде. Для сравнения проводили выщелачивание в статическом режиме при комнатной температуре. Содержание элементов, перешедших в раствор в процессе выщелачивания, определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (Thermo Scientific, Germany) по внешней градуировке. Градуировку проводили по растворам многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-A производства High-Purify Standards (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Керамические образцы были идентифицированы как однофазные материалы со структурой граната (пр. гр. *Ia3d*; ICDD, card no. 08-0178). Фазовый состав в процессе выщелачивания не изменялся (рис. 1).

Для расчета скорости выщелачивания катионов сначала рассчитали убыль массы компонента *i* по формуле

$$NL_i = a_{ki}/(M_{0i}S), \quad (1)$$

где NL_i – нормализованная потеря массы элемента *i*, г/см^2; a_{ki} – масса компонента *i*, перешедшего в раствор в процессе выщелачивания, г; M_{0i} – массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г; S – площадь открытой “геометрической” поверхности образца, см^2.

Скорость выщелачивания компонента рассчитывали по формуле

$$R_i = NL_i/\tau, \quad (2)$$

где τ – промежуток времени, сут.

Минимальные достигнутые скорости выщелачивания иттрия и неодима приведены в табл. 1. Графики изменения нормализованной потери массы NL_i и скорости выщелачивания R_i от времени τ приведены на рис. 2 и 3. Как видно из полученных данных, скорость выщелачивания катионов в гидротермальных условиях значительно выше по сравнению со статическим режимом при комнатной температуре. Кроме того, она растет при повышении температуры до 200°C. Однако при дальнейшем увеличении температуры испытания до 300°C скорости выщелачивания катионов практически не меняются. Достигнутые скорости выщелачивания характеризуют исследуемые образцы как обладающие высокой гидролитической устойчивостью.

Следует отметить, что реальная площадь поверхности исследуемых керамических образцов больше, чем рассчитанная из геометрических размеров, ввиду их пористости и шероховатости поверхности. Поэтому полученные значения скорости выщелачивания катионов несколько превышают реальные и являются предельными.

Таблица 1. Минимальные достигнутые скорости выщелачивания катионов

Условия эксперимента	*t*, °C	Скорость выщелачивания R_i (на 42 сут), г/(см^2 сут)	
		Y	Nd
Статический режим	25	7.11×10^{-10}	4.14×10^{-10}
Гидротермальные	100	1.08×10^{-8}	1.38×10^{-8}
	200	1.75×10^{-7}	4.99×10^{-7}
	300	2.46×10^{-7}	4.97×10^{-7}

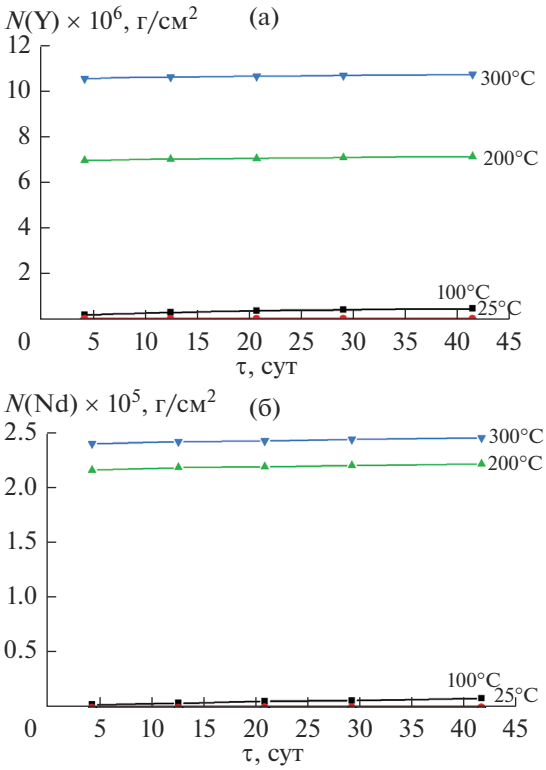


Рис. 2. Зависимости нормализованной потери массы NL_i для Y (а) и Nd (б) от времени τ.

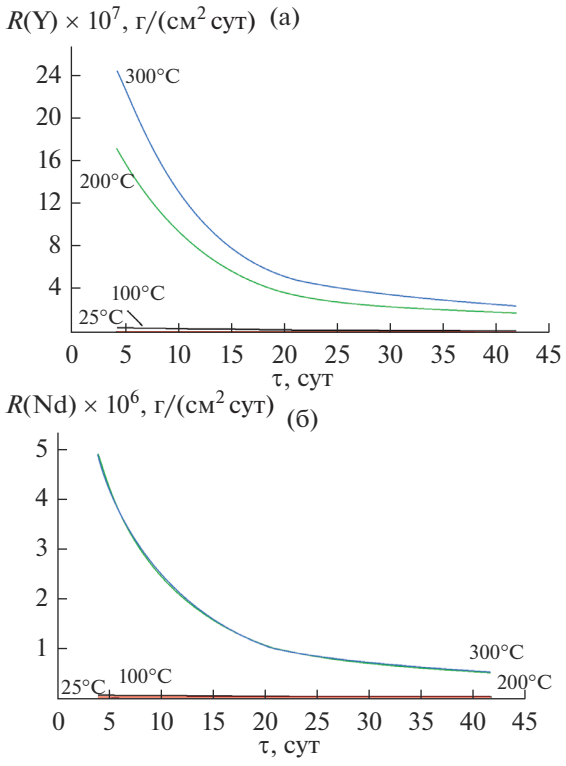


Рис. 3. Зависимости скорости выщелачивания R_i для Y (а) и Nd (б) от времени τ.

Механизм выщелачивания Y и Nd из исследуемой керамики оценивали в соответствии с моделью де Гроота–ван дер Слоота [20], которую можно представить в виде уравнения линейной зависимости

$$\lg B_i = A \lg \tau + \text{const}, \qquad (3)$$

где B_i – общий выход i-го элемента из образца за время контакта с водой, мг/м^2; τ – время контакта, сут.

Величины B_i были рассчитаны по уравнению

$$B_{i_n} = C_{i_n}(L/S)\sqrt{\tau_n}/(\sqrt{\tau_n} - \sqrt{\tau_{n-1}}), \qquad (4)$$

где C_{i_n} – концентрация i-го элемента в растворе к концу n-го периода, мг/л; L/S – отношение объема раствора к площади поверхности образца, л/м^2; τ_n and τ_{n-1} – общее время контакта к концу n-го периода и до его начала соответственно, сут.

Для выяснения механизма выщелачивания Y и Nd из керамики построили зависимость согласно модели де Гроота и ван дер Слоота (рис. 4). Ранее в работах [21, 22] было показано, что значениям коэффициента A в уравнении (3) соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов: <0.35 – вымывание с поверхности образца; 0.35–0.65 – диффузия из внутренних слоев; >0.65 – растворение поверхностного слоя образ-

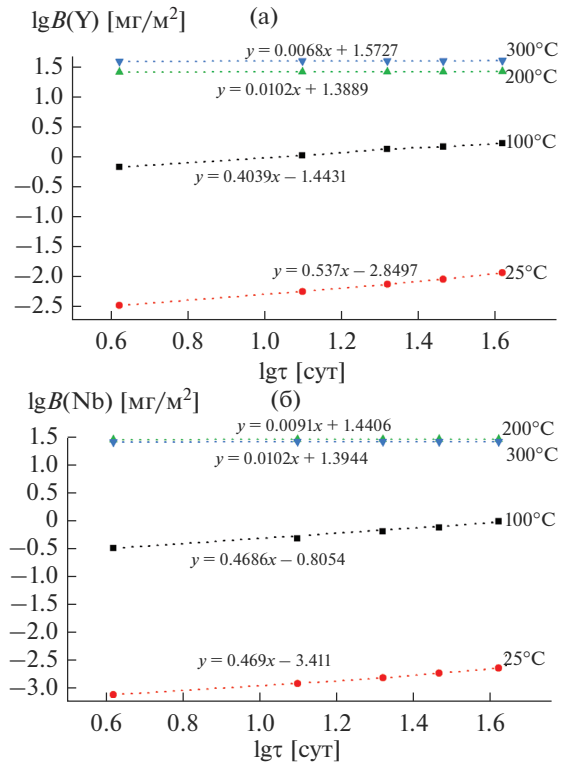


Рис. 4. Логарифмические зависимости выхода Y (а) и Nd (б) от времени контакта с водой.

ца. Из данных рис. 4 видно, что выщелачивание Y и Nd в статическом режиме и в гидротермальных условиях при 100°C происходит за счет диффузии из внутренних слоев керамики, так как коэффициент $A = 0.4–0.54$. При повышении температуры до 200 и 300°C в гидротермальных условиях выщелачивание происходит за счет вымывания с поверхности керамики, а коэффициент A приблизительно равен 0.01.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При повышении температуры эксперимента скорости выщелачивания иттрия и неодима из керамики $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ растут примерно на 2–2.5 порядка при 100°C и еще на 1 порядок при 200 и 300°C. Тем не менее достигнутые на 42 сут скорости выщелачивания характеризуют исследуемые образцы как обладающие высокой гидролитической устойчивостью.

Установлено, что доминирующим механизмом выщелачивания катионов в статическом режиме при комнатной температуре и в гидротермальных условиях при 100°C является диффузия катионов из внутренних слоев керамики, в то время как при 200 и 300°C – вымывание катионов с ее поверхности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-21-00145 Росатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. P. 2638. https://doi.org/10.3390/ma12162638
2. *Ewing R.C., Webert W.J., Clinard F.W.* Radiation Effects in Nuclear Waste Forms for High-Level Radioactive Waste // Prog. Nucl. Energy. 1995. V. 29. № 2. P. 63–127. https://doi.org/10.1016/0149-1970(94)00016-Y
3. *Potanina E., Golovkina L., Orlova A. et al.* Lanthanide (Nd, Gd) Compounds with Garnet and Monazite Structures. Powders Synthesis by "wet" Chemistry to Sintering Ceramics by Spark Plasma Sintering // J. Nucl. Mater. 2016. V. 473. P. 93–98. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.02.014
4. *Tomilin S.V., Lizin A.A., Lukinykh A.N. et al.* Radiation Resistance and Chemical Stability of Yttrium Aluminum Garnet // Radiochemistry. 2011. V. 53. № 2. P. 186–190. https://doi.org/10.1134/S1066362211020123
5. *Burakov B.E., Anderson E.B.* Plutonium Future – The Science // AIP Conf. Proc. Melville, 2000. P. 159–160. https://doi.org/10.1063/1.1292241
6. *Laverov N.P., Velichkin V.I., Omelyanenko B.I. et al.* The Change of Environment and Climate: Natural and Related Technological Disaster. M.: IGEM RAN, 2008.
7. *Livshits T.S., Lizin A.A., Zhang J.M. et al.* Amorphization of Rare Earth Aluminate Garnets under Ion Irradiation and Decay of ^{244}Cm Admixture // Geol. Ore Deposites. 2010. V. 52. № 4. P. 267–278. https://doi.org/10.1134/S1075701510040021
8. *Livshits T.S.* Stability of Artificial Ferrite Garnets with Actinides and Lanthanoids in Water Solutions // Geol. Ore Deposites. 2008. V. 50. № 6. P. 470–481. https://doi.org/10.1134/S1075701508060056
9. *Lukinykh A.N., Tomilin S.V., Lizin A.A. et al.* Radiation and Chemical Resistance of Synthetic Ceramics Based on Ferritic Garnet // Radiochemistry. 2008. V. 50. № 4. P. 432–437. https://doi.org/10.1134/S1066362208040176
10. *Laverov N.P., Yudintsev S.V., Livshits T.S. et al.* Synthetic Minerals with the Pyrochlore and Garnet Structures for Immobilization of Actinide-Containing Wastes // Geochem. Int. 2010. V. 48. P. 1–14. https://doi.org/10.1134/S0016702910010015
11. *Scheetz B.E., Agrawal D.K., Breval E., Roy R.* Sodium Zirconium-phosphate (NZP) as a Host Structure for Nuclear Waste Immobilization – A Review // Waste Manag. 1994. V. 14. P. 489–505. https://doi.org/10.1016/0956-053X(94)90133-3
12. *Bykov D.M., Orlova A.I., Tomilin S.V. et al.* Americium and Plutonium in Trigonal Phosphates (NZP type) $Am_{1/3}[Zr_2(PO_4)_3]$ and $Pu_{1/4}[Zr_2(PO_4)_3]$ // Radiochemistry. 2006. V. 48. P. 234–239. https://doi.org/10.1134/S1066362206030052
13. *Orlova A.I., Koryttseva A.K., Kanunov A.E. et al.* Fabrication of $NaZr_2(PO_4)_3$-Type Ceramic Materials by Spark Plasma Sintering // Inorg. Mater. 2012. V. 48. P. 313–317. https://doi.org/10.1134/S002016851202015X
14. *Gregg Daniel J., Karatchevtseva I., Triani G. et al.* The Thermophysical Properties of Calcium and Barium Zirconium Phosphate // J. Nucl. Mater. 2013. V. 441. P. 203–210. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.075
15. *Raison P.E., Haire R.G., Sato T., Ogawa T.* Fundamental and Technological Aspects of Actinide Oxide Pyrochlores: Relevance for Immobilization Matrices // Proc. of symp. "Sci. Basis for Nucl. Waste Management XXII". Warrendale: MRS, 1999. V. 556. P. 3–10. https://doi.org/10.1557/PROC-556-3
16. *Ewing R.C.* The design and evaluation of nuclear waste forms: clues from mineralogy // Can. Mineral. 2001. V. 39. № 3. P. 697–715. https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.3.697
17. *Strachan D.M., Scheele R.D., Icenhower J.P. et al.* Radiation Damage Effects in Candidate Ceramics for Plutonium Immobilization: Final Report. Richland, Washington: Pacific NorthWest National Laboratory, 2004. PNNL14588. 110 p.
18. *Strachan D.M., Scheele R.D., Buck E.C. et al.* Radiation Damage Effects in Candidate Titanates for Pu Disposition: Pyrochlore // J. Nucl. Mater. 2005. V. 345. № 2–3. P. 109–135. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.064

19. *Potanina E.A., Orlova A.I., Mikhailov D.A. et al.* Spark Plasma Sintering of Fine-Grained $SrWO_4$ and $NaNd(WO_4)_2$ Tungstates Ceramics with the Scheelite Structure for Nuclear Waste Immobilization // J. Alloys Compd. 2019. V. 774. P. 182–190. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.348

20. *De Groot G.J., Van der Sloot H.A.* Determination of Leaching Characteristics of Waste Minerals Leading to Environmental Product Certification // Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes / Eds. Gilliam T.M., Wiles C.C. V. 2. Philadelphia: ASTM, 1992. P. 149–170.

21. *Torras J., Buj I., Rovira M., de Pablo J.* Semi-Dynamic Leaching Tests of Nickel Containing Wastes Stabilized/Solidified with Magnesium Potassium Phosphate Cements // J. Hazard. Mater. 2011. V. 186. P. 1954–1960. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.093

22. *Xue Q., Wang P., Li J.-S. et al.* Investigation of the Leaching Behavior of Lead in Stabilized/Solidified Waste Using a Two-Year Semi-Dynamic Leaching Test // Chemosphere. 2017. V. 166. P. 1–7. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.059