

- Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: двухслойный кластер-прекурсор  $K44 = 0@8(U_2Pu_6)@36(U_{12}Pu_{24})$  и спейсер  $K14 = U_2Pu_{12}$  в кристаллической структуре  $U_{16}Pu_{42}-hP58$  395  
*В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин*
- Взаимосвязь между микротвердостью и температурой стеклования халькогенидных стекол 403  
*Ю. С. Тверьянович*
- Исследование структуры и спектральных свойств растворов и композиционных Ag/AgBr-содержащих покрытий на стеклах 411  
*С. К. Евстропьев, А. С. Саратовский, В. М. Вольнкин*
- Валентное состояние меди в халькогенидных пленках  $CuI-AgI-As_2Se_3$  и состав поверхности мембран ионоселективных электродов по данным рентгеновской фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии 421  
*Д. Л. Байдаков, Ю. Т. Виграненко, О. П. Ковалева, А. П. Любавина*
- Стеклокерамика на основе диоксида кремния, как перспективный материал для использования в атомной энергетике 428  
*А. К. Лесников, П. А. Лесников, Э. Г. Тюрнина*
- Радиационно-стойкие германосиликатные многомодовые волоконные световоды 451  
*Д. Р. Девятьяров, М. А. Ероньян, А. Ю. Кулеш, И. К. Мешковский, К. В. Дукельский*
- Кислотно-основные свойства поверхности пористых силикатных сорбентов различной морфологии и состава 458  
*Ю. А. Аликина, Е. Ю. Бразовская, Н. М. Василенко, О. Ю. Голубева*
- О механизме флокуляции гидрозоля кремнезема полиакриламидом 465  
*Н. А. Шабанова, И. А. Белова*
- Электронная структура диоксида титана, допированного атомами никеля и хрома 475  
*М. Д. Печерская, Х. Т. Бутанов, О. Н. Рузимурадов,  
 Ш. И. Маматкулов, О. Р. Парпиев*
- Влияние параметров 3D печати на физико-механические характеристики материалов 484  
*М. В. Тимошенко, К. С. Кошечая, С. В. Балабанов, М. М. Сычев*



---

---

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:  
ДВУХСЛОЙНЫЙ КЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР  $K44 = 0@8(U_2Pu_6)@36(U_{12}Pu_{24})$   
И СПЕЙСЕР  $K14 = U_2Pu_{12}$  В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ  $U_{16}Pu_{42}-hP58$**

© 2022 г. В. Я. Шевченко<sup>1</sup>, \*, В. А. Блатов<sup>2</sup>, Г. Д. Илюшин<sup>3</sup>, \*\*

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

<sup>2</sup>*Международный научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,  
Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100, Россия*

<sup>3</sup>*Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,  
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия*

\**e-mail: shevchenko@isc.nw.ru*

\*\**e-mail: ilyushin@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 11.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

С помощью компьютерных методов (пакета программ TorosPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры  $U_{16}Pu_{42}-hP58$  с параметрами ромбоэдрической ячейки:  $a_{th} = 10.685 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.74^\circ$ ,  $V = 1219.96 \text{ \AA}^3$ , пр. группа  $R-3m$ . Установлен новый двухслойный нанокластер-прекурсор  $0@8(U_2Pu_6)@36(U_{12}Pu_{24})$  с внутренним полиэдром из 8 атомов в виде гексагональной бипирамиды  $U_2Pu_6$  и внешней оболочкой из 36 атомов  $U_{12}Pu_{24}$ . Центр кластера-прекурсора  $K44$  находится в позиции  $4a$  с точечной симметрией  $-3m$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров  $K44$  в виде: первичная цепь  $\rightarrow$  слой  $\rightarrow$  каркас. В пустотах каркаса расположены спейсеры  $K14 = U_2Pu_{12}$ , которые занимают позиции  $4b$  с точечной симметрией  $-3m$  и представляют собой сдвоенные шестерные кольца  $(Pu_6)_2$ , связанные с двумя атомами U.

**Ключевые слова:** интерметаллид  $U_{66}Pu_{96}-hR162$ , самосборка кристаллической структуры, двухслойный нанокластер  $K44 = 0@8(U_2Pu_6)@36(U_{12}Pu_{24})$ , спейсер  $K14 = U_2Pu_{12}$

**DOI:** 10.31857/S0132665122040126

## ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах  $Pu-M$  с участием 35 элементов установлена кристаллизация 137 интерметаллических соединений  $Pu_xM_y$ , в 21 тройной системе  $Pu-M1-M2$  с участием 15 элементов  $M$  образуются 34 соединения [1, 2]. Наибольшее число двойных интерметаллидов атомы Pu образуют с атомами Ga (13 соединений), Pt (10 соединений) и Al (8 соединений). Образование только одного интерметаллида  $Pu_xM_y$  установлено в 11 системах с атомами  $M = Cu, Ag, Au, Be, Cd, Bi, Mn, Re, La, Th, Am$ . Отсутствуют двойные соединения атомов Pu с атомами щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs, щелочноземельных металлов Ca, Sr, Ba и переходных  $d$ -металлов Ti, V, Cr, Nb, Mo, Tc, Ta, W.

**Таблица 1.** Кристаллохимические данные интерметаллидов

Соединение и класс Пирсона	Пр. группа	$V, \text{Å}^3$
Os <sub>4</sub> Pu <sub>16</sub> -oS40 [3]	<i>Cmca</i> (64)	867.0
Os <sub>2</sub> Pu <sub>24</sub> -oP52 [4]	<i>Pnna</i> (52)	1133.3
PuAl-cI52 [5]	<i>I-43m</i> (217)	1248.9
U <sub>16</sub> Pu <sub>42</sub> -hP58 [6]	<i>R-3m</i> (166)	1219.9
Pu <sub>14</sub> Au <sub>51</sub> -hP68 [7]	<i>P6/m</i> (175)	1288.5
Pu <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub> -hP68 [8]	<i>P6/m</i> (175)	1319.5
ZrPu <sub>28</sub> -tI116 [9]	<i>I4<sub>1</sub>/a</i> (88)	2599.9
PuBe <sub>13</sub> -cF112 [8]	<i>Fm-3c</i> (226)	1087.6
Pu <sub>3</sub> Zn <sub>22</sub> -tI100 [10]	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i> (141)	1658.9
Pu <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub> -hP114 [11]	<i>P-6m2</i> (187)	1863.5
Pu <sub>13</sub> Zn <sub>58</sub> -hP142 [12]	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> (194)	2549.8
PuCd <sub>6</sub> -cI184 [13]	<i>Im-3</i> (204)	3789.1
Pu <sub>31</sub> Rh <sub>20</sub> -tI204 [14]	<i>I4/mcm</i> (140)	4530.9
Pu <sub>31</sub> Pt <sub>20</sub> -tI204 [14]	<i>I4/mcm</i> (140)	4775.8
Pu <sub>104</sub> Hg <sub>304</sub> -cF408 [15]	<i>F-43m</i> (216)	10331.7
PuB <sub>66</sub> -cF1744 [16]	<i>Fm-3c</i> (226)	12862.2

Наиболее многочисленным является кристаллохимическое семейство Фриауфа Pu<sub>2</sub>M<sub>4</sub>-cF24, где M = Co, Ni, Fe, Mn, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Zn, Al с кубической пространственной группой *Fd-3m* (227), в котором каркас-образующими являются тетраэдрические кластеры M<sub>4</sub>, а большие атомы Pu образуют связи с 16 атомами M.

Наиболее кристаллохимически сложные интерметаллиды (табл. 1, [3–16]) содержат в элементарных ячейках от 40 атомов в Os<sub>4</sub>Pu<sub>16</sub>-oS40 до 408 атомов в Pu<sub>104</sub>Hg<sub>304</sub>-cF408 и 1744 в PuB<sub>66</sub>-cF1744. Из них не имеют кристаллохимических аналогов интерметаллиды Os<sub>4</sub>Pu<sub>16</sub>-oS40 [3], Os<sub>2</sub>Pu<sub>24</sub>-oP52 [4], U<sub>16</sub>Pu<sub>42</sub>-hP58 [6], ZrPu<sub>28</sub>-tI116 [9], Pu<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>-hP114 [12] и Pu<sub>104</sub>Hg<sub>304</sub>-cF408 [15]. Во всех (пяти) кристаллических структурах интерметаллидов, образующихся в системе Pu–U, и интерметаллиде ZrPu<sub>28</sub>-tI120 предполагается статистическое заселение позиций атомами Pu и U, и Pu и Zr соответственно.

В настоящей работе с помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro [17]) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида U<sub>16</sub>Pu<sub>42</sub>-hP58 и установлены позиции, занимаемые атомами U и Pu. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры с участием двухслойных кластеров-прекурсоров  $K44 = 0@8(U_2Pu_6)@36(U_{12}Pu_{24})$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [18–20] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

#### Методики, использованные при компьютерном анализе

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [17]. Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательно-



**Таблица 2.**  $U_{16}Pu_{42}$ -*hP58*. Значения координационных последовательностей атомов Pu и U

Атом	Координационные последовательности				
	N1	N2	N3	N4	N5
Pu1	12	47	112	205	322
Pu3	12	46	109	202	318
Pu5	12	51	116	204	338
Pu6	13	50	112	204	323
Pu8	11	48	113	200	327
Pu9	12	49	110	202	322
U2	15	50	114	210	343
U4	16	52	113	217	349
U7	16	46	104	202	319
U10	14	50	114	202	323

стей, т.е. наборов чисел  $\{N_k\}$ , где  $N_k$  – число атомов в  $k$ -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках приведены в табл. 2, в которой также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа на кластерные единицы, приведен в работах [18–21].

*Самосборка кристаллической структуры  $(U_2Pu_{12})(U_{14}Pu_{30})$ -*hR58**

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее – механизм самосборки из цепи микрослоя (2-ой уровень) и затем из микрослоя – трехмерного микрокаркаса структуры (3-й уровень).

*Кристаллографические данные  $(U_2Pu_{12})(U_{14}Pu_{30})$ -*hR58**. Параметры ромбоэдрической ячейки:  $\alpha_{th} = 10.685 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{th} = 89.74^\circ$ ,  $V = 1219.96 \text{ \AA}^3$ , пр. группа  $R\text{-}3m$  (по. 166). Элементы с точечной симметрией:  $g = -3m$  (1a, 1b),  $g = 3m$  (2c),  $2/m$  (3d, 3e), 2 (6f, 6g),  $m$  (6h). Порядок группы 12.

Локальное окружение атомов и значения координационных последовательностей приведены в табл. 2. Определены значения координационных чисел (КЧ) атомов Pu, имеющих меньшие значения КЧ, равные 11 (один атом), 12 (четыре атома) и 13 (один атом) и атомов U с набором больших значений КЧ = 14 (один атом), 15 (два атома), и 16 (один атом). Химический состав интерметаллида соответствует  $U_{16}Pu_{42}$ .

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров кристаллической структуры. Всего найдено 9 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки интерметаллида с числом структурных единиц от 2 до 4 (табл. 3).

В результате установлены новые каркас-образующие нанокластеры *K44* (табл. 3). В элементарной ромбоэдрической *R*-ячейке центры кластеров *K44*, расположенные в

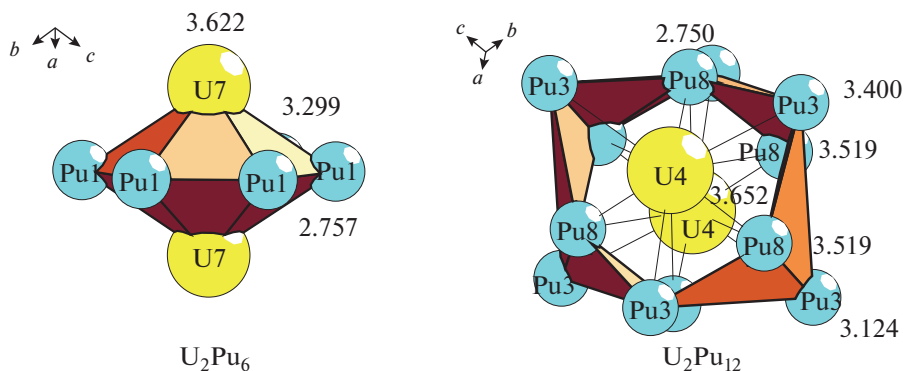
**Таблица 3.** Варианты кластерного представления кристаллической структуры  $U_{16}Pu_{42}$ -*hP58*. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров, обозначены ZA с указанием типа позиции

2 структурные единицы	
2:ZA1(3a)(1)(0@8) Pu2(1)(1@15)	
2:ZA2(3b)(2)(0@8@36) <b>ZA1(3a)(2)(0@8@36)</b>	
2:ZA2(3b)(1)(0@8) Pu9(1)(1@13)	
3 структурные единицы	
3:ZA2(3b)(1)(0@8) ZA1(3a)(1)(0@8) Pu2(1)(1@15)	
3:ZA2(3b)(1)(0@8) ZA1(3a)(1)(0@8) Pu9(1)(1@13)	
3:ZA3(9e)(1)(0@10) ZA2(3b)(1)(0@8) <b>ZA1(3a)(2)(0@8@36)</b>	
3:ZA3(9e)(1)(0@10) ZA2(3b)(2)(0@8@36) <b>ZA1(3a)(2)(0@8@36)</b>	
3:ZA3(9e)(1)(0@10) ZA1(3a)(1)(0@8) Pu2(1)(1@15)	
4 структурные единицы	
4:ZA3(9e)(1)(0@10) ZA2(3b)(1)(0@8) ZA1(3a)(1)(0@8) Pu2(1)(1@15)	

вершинах ромбоэдра, находятся на расстоянии  $10.685 \text{ \AA}$  и острый угол ромбоэдра равен  $\alpha_{th} = 89.74^\circ$ .

Каркас-образующие нанокластеры  $K44 = 0@8(U_2Pu_6)@36(U_{14}Pu_{24})$  характеризуются внутренним полиэдром из 8 атомов в виде гексагональной бипирамиды  $U_2Pu_6$  (рис. 1) и внешней оболочкой в виде дельтаэдра из 36 атомов  $U_{14}Pu_{24}$  (рис. 2). Центр кластера-прекурсора  $K44$  находится в позиции  $1a$  с точечной симметрией  $-3m$ .

*Первичная цепь.* Образование димера происходит при связывании кластеров  $K44 + K44$  в направлении вектора трансляций ромбоэдрической ячейки  $\alpha_{th}$  (рис. 3) с участием атомов U2, U10, Pu5, Pu6 (с индексом связанности  $P = 21$ ). Расстояние между центрами кластеров  $K44$  соответствует значению вектора трансляций  $\alpha_{th} = 10.685 \text{ \AA}$ . Центр димера находится в позиции  $3d$  ( $1/6, 1/3, 1/3$ ) с симметрией  $g = 2/m$ .



**Рис. 1.** Кластерные структуры.

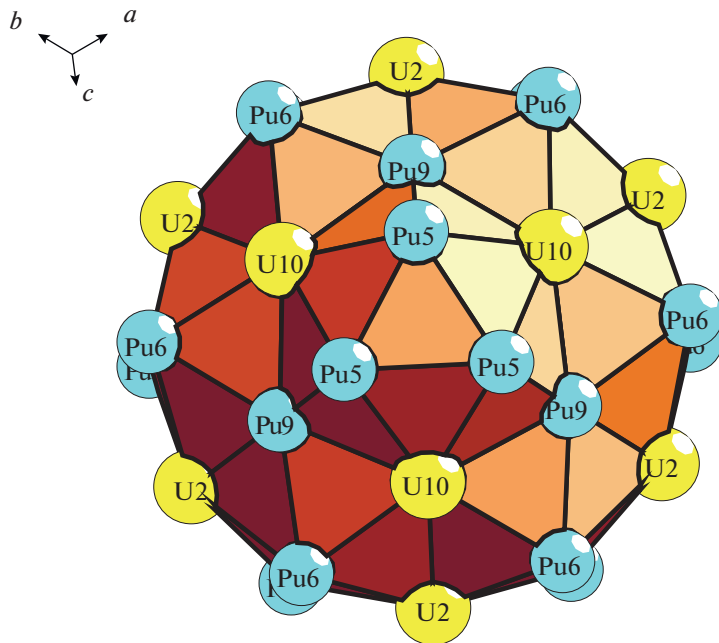


Рис. 2. Нанокластер K44.

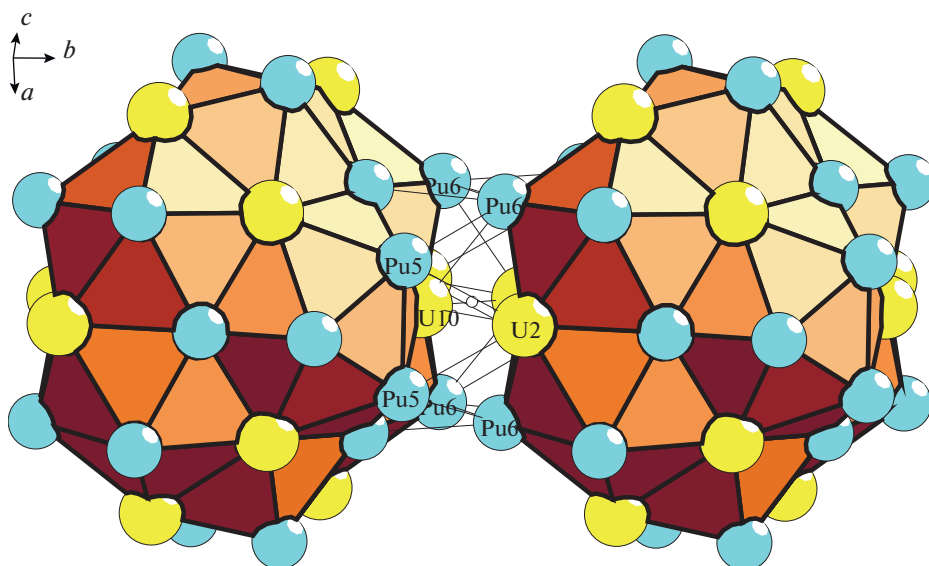


Рис. 3. Димер из кластеров K44 + K44.

*Самосборка микрослоя.* Образование тетрамера (микрослоя  $S_3^2$ ) происходит при комплементарном связывании кластеров из соседних первичных цепей в плоскости ромбоэдра с индексом связанности  $P = 21$  (рис. 4). Центр тетрамера находится в позиции

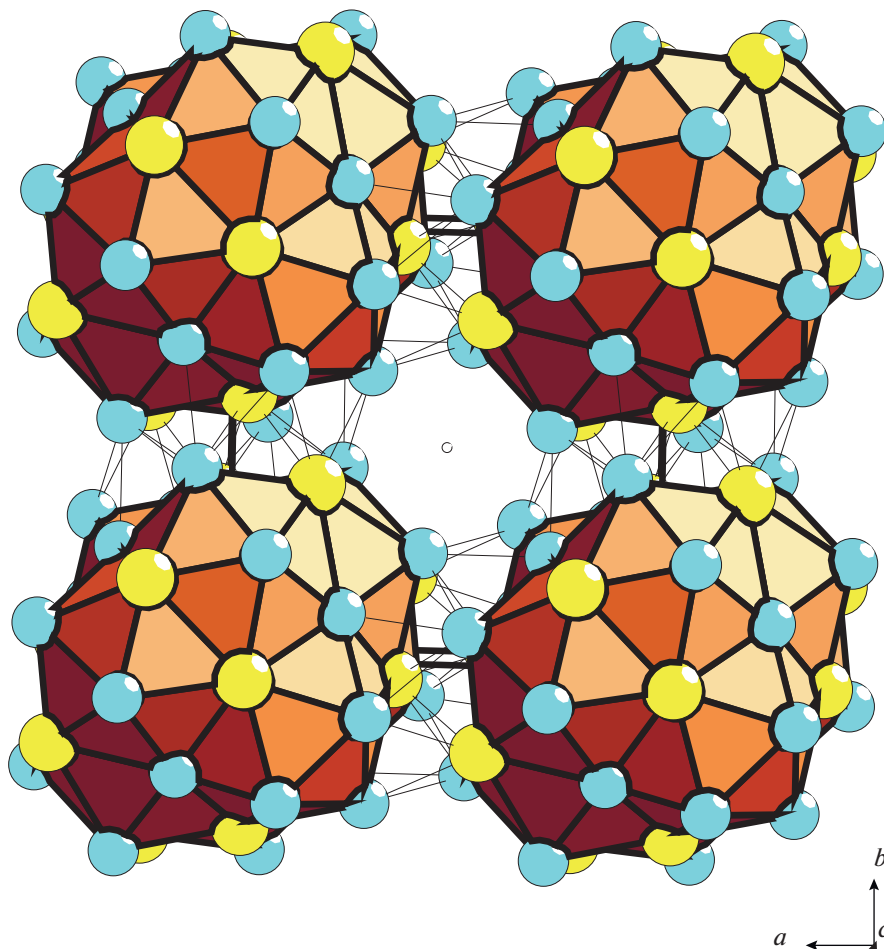


Рис. 4. Тетрамер двух димеров, расположенный в плоскости ромбоэдра.

$3e(1/2, 1/2, 0)$  с симметрией  $g = 2/m$ . На этой стадии самосборки происходит локализация в слое кластера  $K14$  состава  $U_2Pu_{12}$ , занимающего позицию  $1b$  с симметрией  $g = -3m$ .

*Самосборка микрокаркаса.* Октамер из 8 кластеров  $K44$  формируется при связывании двух микрослоев (рис. 5) Центр октамера находится в позиции  $1b(1/2, 1/2, 1/2)$  с симметрией  $g = -3m$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида  $U_{16}Pu_{42}$ . Установлены новые каркас-образующие нанокластеры  $K44 = 0@8(U_2Pu_6)@36(U_{12}Pu_{24})$  с симметрией  $-43m$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров  $K44$  в виде: первичная цепь  $\rightarrow$   $\rightarrow$  слой  $\rightarrow$  каркас. В пустотах каркаса расположены кластеры  $K14$  состава  $U_2Pu_{12}$ .

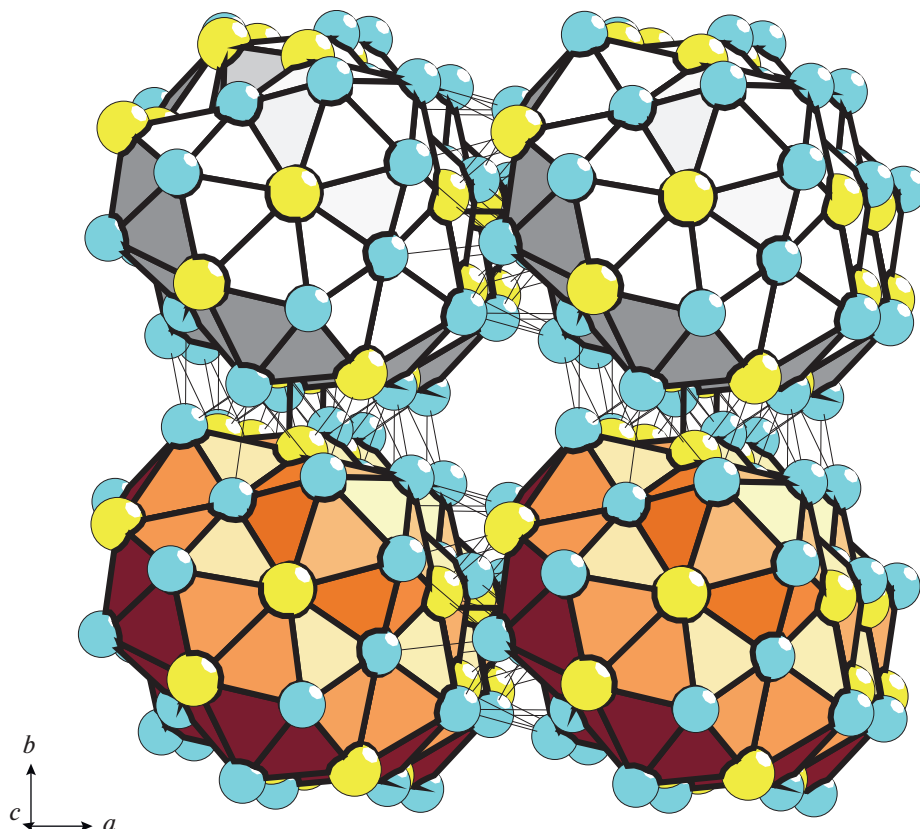


Рис. 5. Октамер из 8 кластеров  $K_{44}$ .

Анализ самосборки кристаллической структуры выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке РФФИ (№ 19-02-00636), топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Villars P., Cenzual K. Pearson’s Crystal Data—Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. Cromer D.T. Plutonium–osmium  $\eta$ -Pu<sub>19</sub>Os // Acta Crystallogr. Sect. B. 1978. V. 34. P. 913–915.
4. Cromer D.T. The crystal structure of eta-Pu<sub>19</sub>Os, a structure closely related to beta-Pu // Acta Crystallographica B. 1979 V. 35. P. 1945–1949.
5. Marples J.A.C. The lattice parameters of some delta- and epsilon-plutonium alloys // J. Phys. Chem. Solids. 1964 V. 25. P. 521–534.
6. Lawson A.C., Goldstone J.A., Cort B., Martinez R.J., Vigil F.A., Zocco T.G., Richardson J.W.J., Mueller M.H. Structure of  $\zeta$ -Phase Plutonium-Uranium // Acta Crystallographica. B. 1996. V. B. 52. P. 32–37.

7. *Kutaitsev V.I., Chebotarev N.T., Lebedev I.G., Andrianov M.A., Konev V.N., Menshikova T.S.* Phase diagrams of plutonium with the metals of groups IIA, IVA, VIIIA and IB. Plutonium // Proc. Int. Conf., 3rd. 1965. V. 1967. P. 420–449.
8. *Runnalls O.J.C.* The crystal structures of some intermetallic compounds of plutonium // Canadian Journal of Chemistry. 1956. V. 34. P. 133–145.
9. *Cromer D.T.* The crystal structure of theta-PuZr, ideal formula  $\text{Pu}_{28}\text{Zr}$  // Acta Crystallographica B. 1979. V. 35 P. 14–19.
10. *Johnson Quintin, Wood David H., Smith Gordon S.* The crystal structure of  $\text{Pu}_3\text{Zn}_{22}$  // Acta Crystallographica B. 1968. V. 24. P. 480–484.
11. *Cramer E.M., Ellinger F.H., Land C.C.* Plutonium-zinc phase diagram // Extr. Phys. Metall. Plutonium Alloys. Symp. 1959. P. 169–180.
12. *Larson A.C., Cromer D.T.* The crystal structure of  $\text{Pu}_2\text{Zn}_9$  // Acta Crystallographica. 1967. V. 23. P. 70–77.
13. *Koichi Uozumi, Masatoshi Iizuka, Tetsuya Kato, Tadashi Inoue, Osamu Shirai, Takashi Iwai, Yasuo Arai.* Electrochemical behaviors of uranium and plutonium at simultaneous recoveries into liquid cadmium cathodes // Journal of Nuclear Materials. 2004. V. 325. P. 34–43.
14. *Cromer D.T., Larson A.C.* The crystal structure of  $\text{Pu}_{31}\text{Pt}_{20}$  and  $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}$  // Acta Crystallographica B. 1977. V. 33. P. 2620–2627.
15. *Berndt A.F.* A gamma-phase in the plutonium-mercury system // Journal of the Less-Common Metals. 1966. V. 11. P. 216–219.
16. *Eick H.A.* Plutonium borides // Inorganic Chemistry. 1965. V. 4. № 8. P. 1237–1239.
17. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.
18. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Intermetallic compounds of the  $\text{NaCd}_2$  family perceived as assemblies of nanoclusters // Struct. Chem. 2009. V. 20. № 6. P. 975–982.
19. *Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: 124-Atom Cluster  $0@12@32@80$  and 44-Atom Cluster  $0@12@32$  for the Self-Assembly of  $\text{Li}_{48}\text{Na}_{80}\text{Ga}_{332}\text{-oF}920$  Crystal Structure // Crystallography Reports. 2019. V. 64. № 6. P. 857–861.
20. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Two-Layer Nanocluster Precursors  $K64 = 0@8(\text{Sn}_4\text{Ba}_4)@56(\text{Na}_4\text{Sn}_52)$  and  $K47 = \text{Na}@52\text{Ba}_4\text{Sn}_{80}\text{-cF}540$  in the Crystal Structure of  $\text{Na}_{52}\text{Ba}_4\text{Sn}_{80}\text{-cF}540$  // Glass Physics and Chemistry. 2020. V. 46. № 6. P. 448–454.

---

---

## ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ МИКРОТВЕРДОСТЬЮ И ТЕМПЕРАТУРОЙ СТЕКЛОВАНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. Ю. С. Тверьянович\*

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

*\*e-mail: tys@bk.ru*

Поступила в редакцию 28.03.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

В данной работе рассмотрен переход стекла в размягченное (вязкое) состояние в результате одновременных воздействий температуры и механических напряжений. Такой подход позволяет описать температурную зависимость микротвердости стекла ниже температуры стеклования и обосновывает ранее предложенную функциональную взаимосвязь этих двух параметров. В качестве иллюстрации предлагаемая модель применяется к классическому халькогенидному стеклу, а именно к стеклообразному селену и стеклам на его основе. Важный результат заключается в том, что установлена связь между микротвердостью и энтальпией стекла.

**Ключевые слова:** стеклообразные материалы, микротвердость, температура стеклования, энтальпия стекла

**DOI:** 10.31857/S013266512204014X

### ВВЕДЕНИЕ

Микротвердость является важным эксплуатационным свойством стеклообразных материалов. Его величина особенно критична для халькогенидных стекол, так как они обладают низкой микротвердостью по сравнению с другими оптическими стеклообразными материалами [1]. Большое значение имеет не только знание величины микротвердости в нормальных условиях (комнатная температура и атмосферное давление), но и знание зависимости микротвердости от внешних условий. Тем не менее, прямые измерения остаются единственным источником информации о микротвердости стекол. Отсутствие теоретически обоснованных взаимосвязей микротвердости с другими характеристиками стекол существенно усложняет сбор информации об этом свойстве и о закономерностях воздействия на него внешних условий. Конечно, предпринимаются попытки установления корреляции между микротвердостью и другими свойствами стекол. В особенности это относится к свойствам, близким по своей природе, таким как, например, упругие модули [2]. Однако эти корреляции являются чисто эмпирическими и не обладают прогностическим потенциалом. В данной работе предложена теоретически обоснованная взаимосвязь между микротвердостью и термодинамическими свойствами стекол.

Существует значительное количество работ, в которых говорится о линейной связи между температурой размягчения ( $T_g$ ) и микротвердостью (обычно речь идет о микротвердости по Виккерсу  $H_V$ ) для близких по природе стеклообразных материалов. Из общих соображений такая взаимосвязь ожидаема, так как оба этих параметра характе-

ризуют “прочность” сетки стекла, в одном случае по отношению к механическим, в другом случае к термическим воздействиям. Эти работы посвящены как оксидным, органическим так и халькогенидным стеклам [3–9]. Например, для халькогенидных стекол авторы [4] предложили следующую функциональную зависимость температуры стеклования от микротвердости:

$$T_g = 1.6H_V + 211. \quad (1)$$

В работе [10] высказываются соображения, согласно которым  $H_V$  является линейной функцией не  $T_g$ , а  $T^* = \frac{T_g - T_H}{T_g}$ , где  $T_H$  – температура измерения микротвердости.

Показано, что для большого набора халькогенидных стекол,  $T_g$  которых изменяется в широком интервале температур, наблюдаются значительные отклонения от зависимости (1), в то время как зависимость

$$H_V = 4.4 \frac{T_g - T_H}{T_g}, \quad (2)$$

действительно хорошо описывает экспериментальные данные для стекол 170 составов. При этом говорится о том, что знание корректной аналитической зависимости  $H_V(T_g)$  может быть полезно для обсуждения особенностей строения конкретных стекол. Попытаемся обосновать линейность зависимости (2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании до температуры размягчения стекло получает количество тепловой энергии, достаточное для перехода из упруго-хрупкого состояния в вязко-пластическое. Этот переход можно реализовать и другим способом. Разберем ситуацию с микротвердостью. К индентору прикладывается постоянная нагрузка, и он погружается в стекло, совершая пластическую деформацию. При этом площадь опоры индентора растет, а его давление на стекло падает. При каком-то давлении он перестает погружаться. Пластическая деформация стекла завершается. Таким образом, микротвердость это граничное давление между вязко-пластичным и упруго-хрупким состояниями стекла. Ситуацию с индентором можно представить и по-другому. Приподыдем индентор и вновь приведем в соприкосновение с образцом, начав увеличивать на него нагрузку. Вещество сжимается, но сначала деформируется обратимо. Совершается работа против упругих сил. При достижении граничного значения совершенной работы вещество начнет деформироваться пластично (течь). Стекло размягчится.

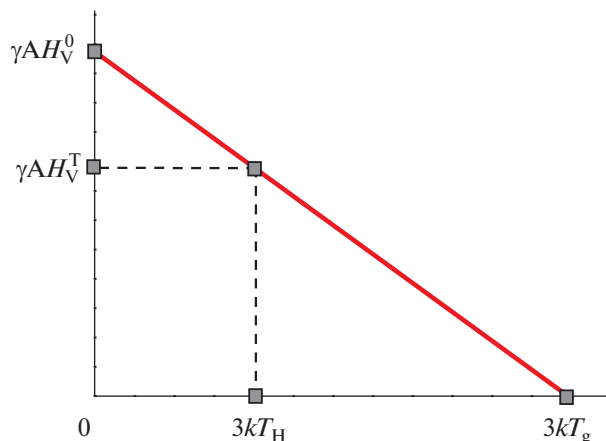
В отличие от температуры, которая сама по себе с точностью до константы Больцмана характеризует энергетическое воздействие, давление, для перевода его в энергетические единицы необходимо домножить на некий объем (обозначим  $\omega$ ), характеризующий процесс перехода на микроскопическом уровне.

Переход между упруго-хрупким и вязко-пластичным состояниями стекла в общем случае осуществляется под действием двух энергетических факторов: давления, точнее, потенциальной энергии механических напряжений ( $\omega H_V$ ) и температуры ( $kT_g$ ). Если они действуют одновременно, то естественно считать, что при переходе из хрупкого состояния в пластичное сумма их воздействий постоянна и не зависит от соотношения между ними. То есть, при некотором давлении  $P$  и температуре  $T$  можно записать следующее условное равенство:

$$\omega H_V(T) + kT_g(P) = (\omega H_V^0) = (kT_g^0). \quad (3)$$

Где верхний индекс 0 означает нулевое давление для  $T_g$  и нулевую температуру для  $H_V$ .  $H_V$  измеряют при  $T_H$ , а  $T_g$  измеряют при атмосферном внешнем давлении (поэтому





**Рис. 1.** Условное изображение сложения механического и термического воздействий, переводящих стекло в размягченное состояние. Ниже прямой находится упруго-хрупкое состояние, выше – вязко-пластичное.

в дальнейшем верхний индекс  $T_g$  опустим). Следовательно, не только температура измерения влияет на величину микротвердости, но и давление влияет на величину температуры размягчения. Хотя это известно, но следует учесть, что речь идет не о всестороннем давлении. Речь идет о комплексном механическом воздействии, которое испытывает материал при измерении микротвердости. Это воздействие имеет две составляющие: всестороннее сжатие и напряжение сдвига. Причем переход в пластичное состояние скорее происходит в результате приложения напряжения сдвига.

Уточним смысл параметра  $\omega$ . Будем считать, что под действием внешнего давления  $H_V(T)$  объем  $\omega$  уменьшается на величину  $\gamma\omega$  ( $\gamma$  – вообще говоря, может зависеть от температуры, однако для простоты будем считать ее величину постоянной). Тогда

$$\gamma\omega H_V^0 = \frac{3}{2}nkT_g, \tag{4}$$

где  $n$  – число атомов в объеме  $\omega$ . В свою очередь  $\omega = nA$ , где  $A$  – объем, занимаемый одним атомом. Окончательно имеем:

$$\gamma A H_V^0 = \frac{3}{2}kT_g. \tag{5}$$

Из треугольника (рис. 1) следует, что при температуре измерения микротвердости  $T_H$  (обычно  $T_H = 300$  К):

$$H_V(T_H) = H_V^0 \frac{T_g - T_H}{T_g}. \tag{6}$$

То есть, получаем линейную зависимость именно от того аргумента, который был предложен в [10]  $T^* = \frac{T_g - T_H}{T_g}$ .

В таком случае величина  $H_V^0$  (постоянная величина для выбранной группы стекол с близкой природой, равная микротвердости при абсолютном нуле, которая определяется параметрами химической связи) может быть рассчитана из значения  $T_g$  и  $H_V$  при какой-нибудь температуре. Для того, чтобы понять в какой степени приведенные вы-

ражения разумны, проведем оценку параметра  $\gamma$ . Из уравнения (5) имеем  $\gamma = \frac{3kT_g}{2H_V^0 A}$ ,

где для типичных халькогенидных стекол  $H_V^0 = 4.4$  ГПа (см. [11]).  $A \approx (0.3 \text{ нм})^3$ . Подставляя типичное для халькогенидных стекол значение  $T_g = 400$  К, получаем  $\gamma = 0.07$ . Результат вполне разумен. Действительно, согласно [11] средняя величина адиабатической сжимаемости для стекол системы Sb–Ge–Se равна  $7 \times 10^{-11} \text{ м}^3/\text{Дж}$ . Умножая ее на 4.4 ГПа, получаем  $\gamma = 0.03$ .

Уравнение (5) предполагает независимость теплоемкости стекла от температуры. Учитывая то, что температура Дебая для халькогенидных стекол много ниже комнатной, а измерения  $H_V$  ведутся при комнатной температуре, которая ниже  $T_g$  (вблизи  $T_g$  происходит резкое возрастание теплоемкости стекла  $C_p$ , см. например [12]). Это допущение приемлемо в случае построения зависимости измеренных при комнатной температуре значений  $H_V$  различных стекол от их  $T_g$ . Но уравнение (6) можно рассматривать не только как функцию, описывающую зависимость величины  $H_V$ , измеренной при комнатной температуре, от  $T_g$  для разных стекол. Этой функцией можно описывать зависимость  $H_V$  определенного стекла от температуры измерения микротвердости ( $T_H$ ). Однако температурные зависимости микротвердости стекла, близкого по составу Se, [12] и стекла  $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$  [13] не подчиняются уравнению (6). Они демонстрируют резкое ускорение падения микротвердости при приближении к  $T_g$ . Указанная особенность в поведении зависимостей  $H_V(T)$  двух стекол (резкое падение микротвердости вблизи  $T_g$ ) связана с существенным увеличением  $C_p$  при переходе через  $T_g$ . Отклонения от линейной зависимости  $H_V(T)$  возникнут и при низких температурах, так как ниже температуры Дебая  $C_p$  будет падать как  $T^3$ . Поэтому  $H_V$  при понижении температуры быстро замедлит свой рост и при абсолютном нуле не достигнет значения, предсказываемого в рамках допущения независимости теплоемкости от температуры ( $H_V^0$ ).

Таким образом, предполагать постоянство теплоемкости стекла при изменении температуры недопустимо. Тогда на рис. 1 необходимо произвести следующие замены:

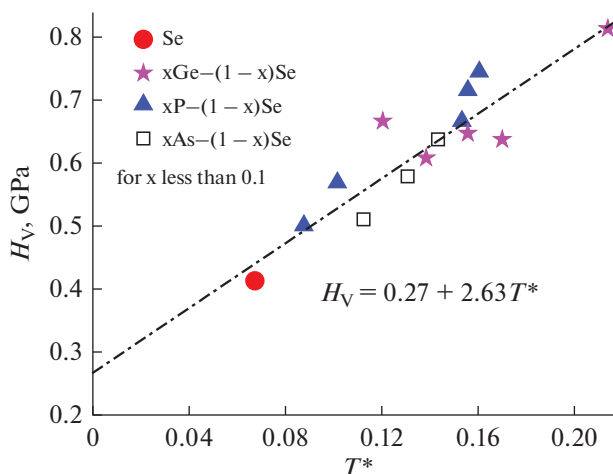
$$\frac{3}{2}kT_H \rightarrow \mathcal{H}(T_H); \quad \frac{3}{2}kT_g \rightarrow \mathcal{H}(T_g); \quad (7)$$

где  $\mathcal{H}(T)$  – энтальпия при соответствующей температуре, определенная с учетом зависимости теплоемкости от температуры. Тогда уравнение (6) может быть переписано следующим образом:

$$H_V(T_H) = H_V^0 \Delta \mathcal{H}_H / \mathcal{H}_g, \quad (8)$$

где  $\Delta \mathcal{H}_H$  – приращение энтальпии при увеличении температуры от  $T_H$  до  $T_g$ ,  $\mathcal{H}_g$  – энтальпия при температуре  $T_g$ .

Исходя из этих представлений, воспользовавшись температурной зависимостью теплоемкости и энтальпии стеклообразного селена от абсолютного нуля до 1000 К [14], может быть рассчитана зависимость  $H_V(T)$  от абсолютного нуля до  $T_g$  для стеклообразного селена. Прежде чем это сделать учтем, что зависимость (2) была получена в результате обобщения экспериментальных данных для 170 различных халькогенидных стекол. При этом в [10] отмечено, что характер зависимости  $H_V(T^*)$  для конкретной стеклообразующей системы отражает особенности строения и химических связей, формирующих сетку стекла. Этот тезис проиллюстрирован на примере стекол системы P–Se [10]. Поэтому, прежде чем рассчитывать температурную зависимость  $H_V$  для Se, необходимо выяснить параметры линейной зависимости  $H_V(T^*)$  именно для сте-



**Рис. 2.** Температурная зависимость  $H_V(T^*)$ , построенная по экспериментальным данным [11] для стекол с содержанием селена не менее 90 ат. %. На рисунке приведено уравнение, описывающее эту зависимость. Из него следует, что при  $T_g$  селен будет иметь микротвердость  $H_V^g = 0.27$  ГПа, а величина  $H_V^0$  для стекол, основным структурным элементом которых являются цепи селена, равна 2.9 ГПа.

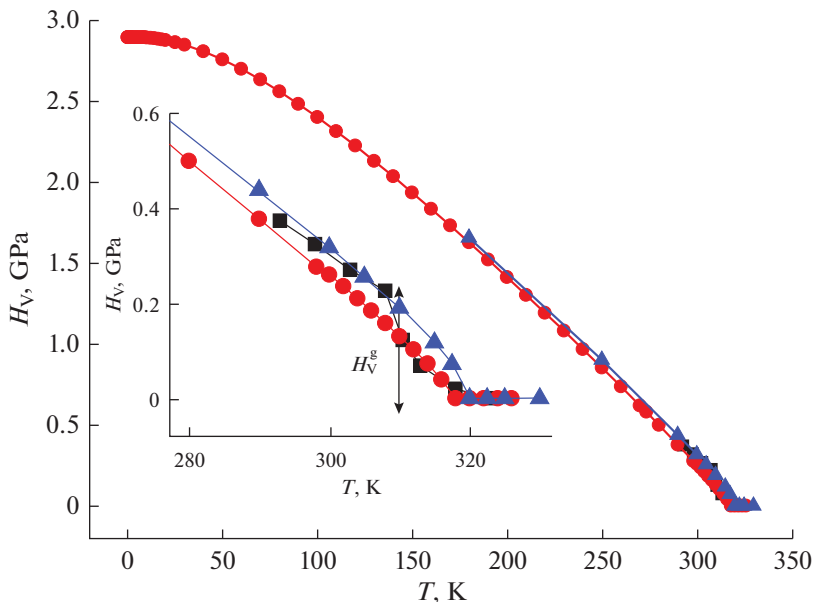
кол, построенных на основе цепей селена. Была построена зависимость  $H_V(T^*)$  с использованием экспериментальных данных по  $H_V$  и  $T_g$  [11], относящихся к стеклам, содержащим в своем составе не менее 90 ат. % Se. В состав остальных 10 ат. % входят As, P, Ge. Результаты приведены на рис. 2.

Для расчета  $H_V(T)$  были использованы нормированные на абсолютные значения данные по теплоемкости [14] и относительные значения теплоемкости, измеренные в широком интервале температур, из работы [15]. Результат представлен на рис. 3.

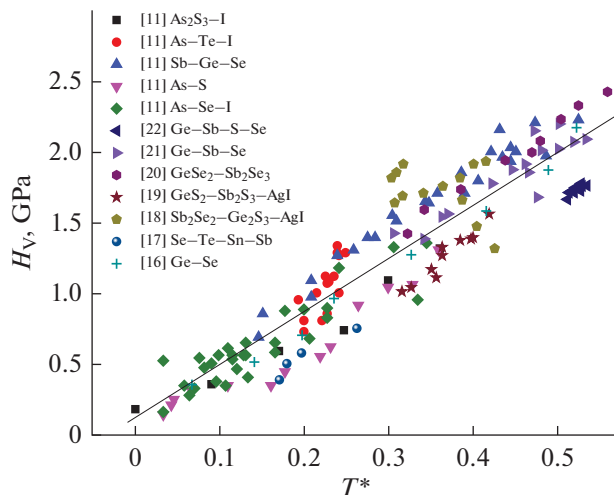
Уравнение (6) описывает зависимость  $H_V$  некоторого стекла от температуры ( $T_H$ ). С другой стороны, в литературе имеется большое количество экспериментальных данных по микротвердости для разных стекол, измеренных при одинаковой температуре ( $T_H = 20^\circ\text{C}$ ). Предположим, что все эти стекла имеют схожую природу в том смысле, что значения константы  $H_V^0$  уравнении (6) для этих стекол имеют близкие значения. В таком случае уравнение (6) будет описывать линейную зависимость  $H_V$  для разных стекол от  $T^* = \frac{T_g - T_H}{T_g}$ . На самом деле такое поведение продемонстрировано на рис. 2

для стекол с очень похожими составами. Рис. 4 показывает, что эта закономерность также справедлива для более широкого круга халькогенидных стекол.

Остановимся на вопросе корректности предложенной модели. Выше отмечалось существование зависимости величины микротвердости от температуры измерения и температуры размягчения от давления, при котором проводится измерение. Однако модель учитывает эту зависимость в рамках аддитивного приближения, суть которого отражена на рис. 1. Модель в дальнейшем может быть скорректирована учетом зависимости параметра  $\gamma$  от температуры и зависимости теплоемкости от давления.



**Рис. 3.** Температурная зависимость микротвердости селена. ■ – экспериментальные данные для стекла  $\text{Se}_{0.997}\text{As}_{0.003}$  [12], ▲ и ● – результаты расчетов по уравнению (8) с использованием данных по теплоемкости [14, 15] и параметра  $H_V^0$ , найденного из зависимости рис. 2. Экспериментальные данные [15], использованные при расчете зависимостей, относятся к образцам с разной термической предисторией (▲ и ●). На вставке показан высокотемпературный участок зависимости в увеличенном масштабе. Двойная стрелка показывает параметр  $H_V^g$ , предсказанный зависимостью на рис. 2.



**Рис. 4.** Зависимость микротвердости различных халькогенидных стекол от  $T^*$ . Вставка показывает литературные ссылки и соответствующие стеклообразующие системы, описанные в этих ссылках. Прямая линия является результатом линейной аппроксимации множества точек.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемый подход устанавливает и обосновывает взаимосвязь между микротвердостью стекла, измеренной при комнатной температуре, и температурой размягчения. А также формулирует допущения, в рамках которых эта взаимосвязь корректна. Кроме того, модель предсказывает общий вид зависимости  $H_v(T)$  во всем температурном интервале и позволяет рассчитывать микротвердость халькогенидного стекла в температурном интервале от комнатной температуры до  $T_g$  из температурной зависимости энтальпии. По-видимому, возможен и обратный расчет – оценка изменения энтальпии, исходя из микротвердости. Все перечисленное создает новую методологическую базу изучения стеклообразного состояния. Следует отметить, что связь между “техническим” параметром (микротвердостью), характеризующим прочностные свойства материала, и его фундаментальным термодинамическим свойством (теплоемкостью) установлена впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 20-03-00185

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharma R., Welch R.S., Kang M., Goncalves C., Blanco C., Buff A., Fauvel V., Loretz T., Rivero-Balleine C., Richardson K. Impact of Morphology and Microstructure on the Mechanical Properties of Ge-As-Pb-Se Glass Ceramics // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 2836.
2. Arun Kr. Bar, Tanusree Kar, Debasish Royan, Sanjib Bhattacharya. Vickers Micro hardness Measurement of GlassNanoco // Journal of Material Science and Mechanical Engineering. 2014. V. 1. № 1. P. 18–22.
3. Kugler S., Shimakawa K. Amorphous Semiconductors // Cambridge University Press, 2015. p. 147.
4. Freitas J., Shimakawa K., Kugler S. Some remarks on the glass-transition temperature in chalcogenide glasses: a correlation with the microhardness ruben // Chalcogenide Lett. 2013. V. 10. P. 39–43.
5. Sanditov D.S., Badmaev S.S. Delocalized-Atom Model and Properties of Sulfophosphate // Glasses. Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 90–95.
6. Balta Calleja F.J., Sanditov D.S., Privalko V.P. Review: the microhardness of non-crystalline materials // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 4507–4516.
7. Fakirov S. The Relationship Between the Microhardness and Glass Transition Temperature of Inorganic Glasses Compared with Polymeric Glasses // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2005. V. 54. P. 1185–1189.
8. Fakirov S., Balta' Calleja F.J., Krumova M. On the Relationship between Microhardness and Glass Transition Temperature of Some Amorphous Polymers // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 1413–1419.
9. Slouf M., Strachota B., Strachota A., Gajdosova V., Bertschova V., Nohava J. Macro-, Micro- and Nanomechanical Characterization of Crosslinked Polymers with Very Broad Range of Mechanical Properties // Polymers. 2020. V. 12. № 12. № 2951.
10. Tveryanovich Yu.S. On the Correlation of the Microhardness and Softening Temperature for Chalcogenide Glasses // Glass Phys. Chem. 2022. V. 48. P. 72–74.
11. Borisova Z. Glassy Semiconductors. Springer, Boston, MA. 1981. p. 505.
12. Kasap S.O., Yannacopoulos S. Mechanical and thermal properties of the glassy semiconductor chlorinated  $\text{Se}_{0.997}\text{As}_{0.003}$  used as an X-ray imaging material // Can. J. Phys. 1989. V. 67. P. 686–693.
13. Bourhis E.Le., Gadaud P., Guin J.-P., Toutnerie N., Zhang X.H., Lucas J., Rouxel T. Temperature dependence of the mechanical behavior of a GeAsSe glass // Scr. Mater. 2001. V. 45. P. 317–323.
14. Gaur U., Shu H.-C., Mehta A., Wunderlich. B. Heat Capacity and Other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules. I. Selenium // J. Phys. Chem. 1981. V. 10. P. 89–117.
15. Minaev V.S., Parfenov N.M., Timoshenkov S.P., Kalugin V., Batyunya L.P., Mukimov D.Zh. Polymer–polymorphoid Nature of the Glass Aging Process // Mater. Electr. Tech. 2014. V. 17. P. 17–23.
16. Guin J.-P., Rouxel T., Keryvin V., Sangleboeuf J.-Ch., Serre I., Lucas J. Indentation creep of Ge–Se chalcogenide glasses below  $T_g$ : elastic recovery and non-Newtonian flow // Journal of Non-Crystalline Solids. 2002. V. 298. P. 260–269.
17. Rao V., Mehta N., Kumar A., Dwivedi D.K. Effect of Sb incorporation on thermo-mechanical properties of amorphous Se-Te-Sn alloys // Mater. Res. 2018. V5. № 6. № 065206
18. Xinyu Huang, Qing Jiao, Changgui Lin, Erwei Zhu, Xueyun Liu, Shixun Dai, Tiefeng Xu. Formation, Microstructure, and Conductivity of a Novel  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{–Sb}_2\text{S}_3\text{–AgI}$  Chalcogenide System // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1699.

19. *Zhuobin Li, Changgui Lin, Guoshun Qu, Laurent Calvez, Shixun Dai, Xianghua Zhang, Tiefeng Xu, Qihua Nie.* Formation and properties of chalcogenide glasses based on  $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-AgI}$  system // *Materials Letters*. 2014. V. 132 P. 203–205.
20. *Malesh V.I., Rubish V.V., Shpak I.I., Rubish V.M., Puha P.P.* Polarization Properties and a Local Structure of  $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  Glasses // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2002. V. 5. № 4. P. 385–390.
21. *Giridhar A., Narasimham P.S.L., Mahadevan S.* Density and Microhardness of Ge-Sb-Se Glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1981. V. 43. P. 29–35.
22. *Jun Ho Lee, Hyun Kim, Ji In Lee, Se Young Ko, Ju Hyeon Choi, Yong Gyu Choi.* Infrared transmission and refractive index dispersion of mixed-chalcogen Ge–Sb–S–Se glasses for use in molded lens applications // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020. V. 546. № 120258.

---

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ Ag/AgBr-СОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕКЛАХ

© 2022 г. С. К. Евстропьев<sup>1, 2, 3</sup>, А. С. Саратовский<sup>1, 4, \*</sup>, В. М. Волинкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>2</sup>АО НПО “ГОИ им. С.И. Вавилова”, ул. Бабушкина, 36, корпус 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

<sup>3</sup>Университет ИТМО, Кронверкский проспект, 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

<sup>4</sup>Институт химии силикатов РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: saratovskija@inbox.ru

Поступила в редакцию 14.01.22 г.

После доработки 25.02.22 г.

Принята к публикации 05.04.22 г.

В настоящей работе из растворов синтезированы композиционные покрытия Ag/AgBr/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ПВП и исследованы их структура и люминесцентные свойства. Показано, что люминесцентные свойства водных растворов и сформированных из них композиционных покрытий Ag/AgBr/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ПВП в значительной мере определяются присутствием в структуре материалов различных небольших молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> ( $n < 5$ ). Формирование частиц AgBr сопровождается изменением формы спектров люминесценции, что свидетельствует об эволюции размеров и концентрации различных молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> при введении бромид-анионов в состав материалов.

**Ключевые слова:** покрытие, молекулярный кластер серебра, люминесценция, спектр

DOI: 10.31857/S0132665122040084

### ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы и покрытия на основе водорастворимых органических полимеров, содержащие частицы AgBr, используются в оптике, фотографии и фотокатализе [1–11]. Так, органо-неорганические композиты на основе поливинилпирролидона (ПВП), содержащие частицы AgBr или наноструктуры Ag/AgBr, обладают высокими фотокаталитическими и бактерицидными свойствами [1–6, 11].

Применение ПВП в качестве стабилизирующего агента позволяет формировать высокоэффективные фотокаталитические наноструктуры заданной морфологии [2–4, 12]. Композиционные органо-неорганические покрытия, содержащие поливинилпирролидон (ПВП) и соли металлов используются в качестве иммерсионных [13], люминесцентных [14] и нелинейно-оптических покрытий [15]. Введение в их состав наночастиц серебра позволяет использовать эти покрытия в качестве прозрачных электродов [16].

Для формирования композиционных материалов и покрытий, содержащих растворимые полимеры и частицы AgBr используют жидкостные методы [4, 5, 17–21]. При использовании жидкостных методов, в зависимости от химического состава и условий синтеза, серебро может присутствовать в форме ионов Ag<sup>+</sup>, различных молекулярных кластеров, металлических или оксидных (Ag<sub>2</sub>O) наночастиц [14, 22, 23].

Добавки серебра широко используются для усиления фотокаталитических и бактерицидных свойств оксидных полупроводниковых материалов [8, 12, 21, 23–25]. Наноструктуры Ag/AgBr и композиты, содержащие Ag/AgBr, также демонстрируют высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства [9–11]. Композиты, содержащие оксид цинка и AgBr, характеризуются высокими фотокаталитическими свойствами [8, 21].

Структурное состояние серебра оказывает существенное влияние на электронную структуру Ag/AgBr нанокompозитов и их фотокаталитические свойства [20, 25]. В [26] было показано, что взаимодействие молекулярных кластеров  $Ag_n$  ( $n = 7–13$ ) с поверхностью AgBr (110) усиливает поглощение света в видимой части спектра и обеспечивает усиление фотокаталитической активности материалов под действием видимого света. Теоретические расчеты электронной структуры AgBr, выполненные в [27] показали, что присутствие в решетке кристалла структурных дефектов, межузельного серебра ( $Ag_i$ ), может заметно влиять на электронную структуру материала. Согласно этим расчетам, межузельное серебро  $Ag_i$  в AgBr может образовывать сильные связи с серебром (Ag), входящим в решетку кристалла (т.е. связи  $Ag_i–Ag$ ), тем самым способствуя агрегации серебра и формированию серебряных кластеров в структуре AgBr.

Люминесценция является одним из механизмов рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда и при фотокатализе это явление играет негативную роль, снижая эффективность процесса. Влияние структурного состояния серебра на люминесцентные свойства Ag-содержащих нанокompозитов различно. Так, под действием света частицы  $Ag_2O$  в нанокompозитах ZnO– $Ag_2O$  ([23]) и AgBr в материалах ZnO–AgBr ([8]) захватывают электроны в зоне проводимости оксида цинка, препятствуя рекомбинации фотогенерируемых электронно-дырочных пар, что усиливает фотокаталитические свойства нанокompозита и подавляя люминесценцию частиц ZnO [23]. В нанокompозитах ZnO–AgBr аналогичное влияние на люминесценцию оказывает AgBr [21]. Различные небольшие молекулярные кластеры  $Ag_n$  ( $n < 5$ ), формирующиеся в растворах и композиционных покрытиях, определяют многочисленные интенсивные полосы люминесценции в ближней УФ и видимой частях спектра [14, 22, 24, 28].

Исследование процессов формирования композиционных AgBr-содержащих покрытий и эволюции их спектрально-люминесцентных свойств является актуальным для оптимизации структуры покрытий и условий получения.

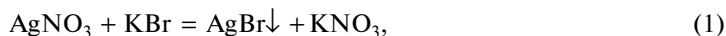
В настоящей работе приведены результаты исследования спектральных свойств композиционных Ag/AgBr-содержащих покрытий нанесенных на стеклянные подложки.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных материалов в настоящей работе были использованы водные растворы  $Zn(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$ , KBr и ПВП ( $M_w = 1\,300\,000$ ; Sigma Aldrich). На первом этапе синтеза растворы  $Zn(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$  и ПВП смешивали при комнатной температуре до образования однородной жидкой смеси. Затем к полученному раствору при перемешивании медленно добавлялся раствор KBr. Используемая схема синтеза была близка к описанной в [21].

Нанесение покрытий на прозрачные подложки из щелочносиликатного стекла осуществлялось путем их погружения в пленкообразующие растворы с последующим извлечением и сушкой при комнатной температуре в течение 48 ч. Химические составы растворов и полученных композиционных покрытий приведены в табл. 1.

Хорошо известно, что при смешении растворов нитрата серебра и бромида калия быстро протекает реакция образования нерастворимого бромида серебра:





**Таблица 1.** Химические составы растворов

Раствор	Химический состав растворов, мас. %					
	H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>	ПВП	AgBr*	KNO <sub>3</sub> *
1	91.774	5.840	0.092	2.294	—	—
2	91.779	5.835	0.089	2.292	0.003	0.002
3	91.805	5.812	0.078	2.283	0.014	0.008
4	91.836	5.784	0.065	2.272	0.028	0.015
5	92.014	5.625	—	2.210	0.098	0.053

\* Содержание AgBr и KNO<sub>3</sub> рассчитано на основании химической реакции (1).

**Таблица 2.** Химические составы покрытий

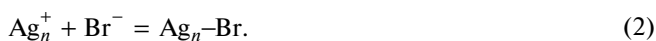
Покрытие	Химический состав покрытий, мас. %				
	ПВП	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub> *	KNO <sub>3</sub> *	AgBr*
1	27.890	70.984	1.116	—	—
2	27.884	70.978	1.084	0.019	0.035
3	27.858	70.915	0.957	0.095	0.175
4	27.828	70.836	0.798	0.189	0.349
5	27.669	70.432	—	0.668	1.231

\* Содержание AgBr и KNO<sub>3</sub> рассчитано на основании химической реакции (1).

или в ионной форме:



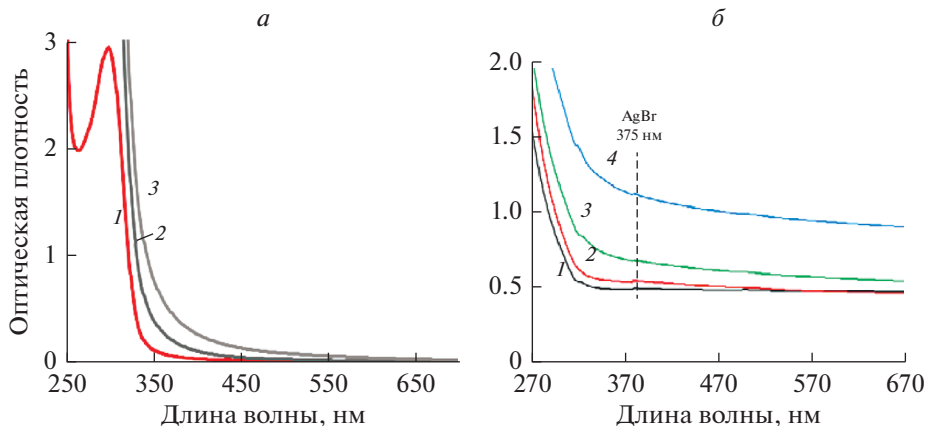
Нужно отметить, что химическая реакция (1) отражает взаимодействие бромид-анионов Br<sup>-</sup> и катионов Ag<sup>+</sup>. Вместе с тем, ПВП в растворе восстанавливает ионы серебра с образованием молекулярных кластеров и металлических наночастиц [14, 22, 29, 30]. Можно предположить, что при введении в раствор бромид-анионов могут протекать процессы их взаимодействия с уже сформированными в растворе заряженными молекулярными кластерами Ag<sub>n</sub><sup>+</sup> с образованием комплексов Ag<sub>n</sub>-Br:



Из табл. 2 видно, что содержание нитрата серебра в составе покрытий значительно превосходит содержание бромида калия. Поэтому, большая часть серебра будет находиться в ионной форме даже при полном протекании химической реакции (1). Кроме того, в результате восстановления ПВП ионов Ag<sup>+</sup>, часть серебра может формировать в растворах и покрытиях различные молекулярные кластеры или наночастицы [14].

Измерение спектров светоослабления растворов и покрытий осуществлялось на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 650. Исследование спектров люминесценции и возбуждения люминесценции проводилось на приборе Perkin Elmer LS-50В. При исследовании спектральных свойств растворов использовали стандартную кварцевую кювету толщиной 10 мм.

Для изучения структуры полученных покрытий использовали рентгенофазовый анализ. Измерения рентгенограмм выполняли на приборе Rigaku Ultima IV.



**Рис. 1.** Спектры светоослабления растворов (а) и композиционных покрытий (б). Растворы: 2 (кривая 1); 3 (кривая 2); 5 (кривая 3) (а). Покрытия: 2 (кривая 1); 3 (кривая 2); 4 (кривая 3); 5 (кривая 4) (б).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены спектры поглощения синтезированных растворов и композиционных покрытий. В спектрах поглощения растворов наблюдается интенсивная полоса поглощения нитрат-анионов ( $\lambda_{\text{max}} = 300$  нм). Кроме того, УФ излучение интенсивно поглощает различные структурные формы серебра (ионы, различные молекулярные кластеры).

При взаимодействии ПВП с ионами  $\text{Ag}^+$  в растворе формируются молекулярные кластеры и наночастицы серебра [14, 22, 29, 30]. При введении же в раствор бромид-анионов и образовании частиц  $\text{AgBr}$  возможно образование небольших молекулярных кластеров серебра в структуре и на поверхности этих формирующихся частиц [3, 4, 27].

Из рис. 1 видно, что добавки  $\text{KBr}$  в пленкообразующие растворы, несмотря на присутствие в них ПВП, приводят к существенному возрастанию светоослабления растворов (рис. 1а) и покрытий (рис. 1б), что связано с формированием в них крупных неоднородностей.

Во всех спектрах покрытий при  $\lambda = 375$  нм наблюдаются небольшие максимумы, связанные с поглощением света частицами  $\text{AgBr}$ . Более интенсивные полосы поглощения  $\text{AgBr}$  в этой же области спектра ранее наблюдались в [16] в спектрах композиционных покрытий, содержащих большие количества  $\text{AgBr}$ , а также добавки  $\text{Ag}$  и ПВП.

Рентгенофазовый анализ композиционных покрытий показал присутствие в их структуре гидроксонитратов цинка, частиц  $\text{AgBr}$  и  $\text{Ag}$  (рис. 2). Гидроксонитраты цинка являются промежуточными соединениями, образующимися при синтезе  $\text{ZnO}$  из нитрата цинка [31]. Интенсивность пиков  $\text{AgBr}$  и  $\text{Ag}$  на рентгенограмме невелика, что связано с низким содержанием нитрата серебра и бромида калия в исходных растворах (табл. 1).

Спектры люминесценции раствора 5 при возбуждении эмиссии излучением с различными длинами волн приведены на рис. 3а (кривые 1–4). Широкие полосы люминесценции наблюдаются в области  $\lambda = 400\text{--}420$  нм, при этом их интенсивность уменьшается с увеличением длины волны возбуждающего излучения. При возбуждении УФ излучением широкие полосы люминесценции являются результатом перекрытия нескольких полос различных центров эмиссии, таких как небольшие молекулярные кла-

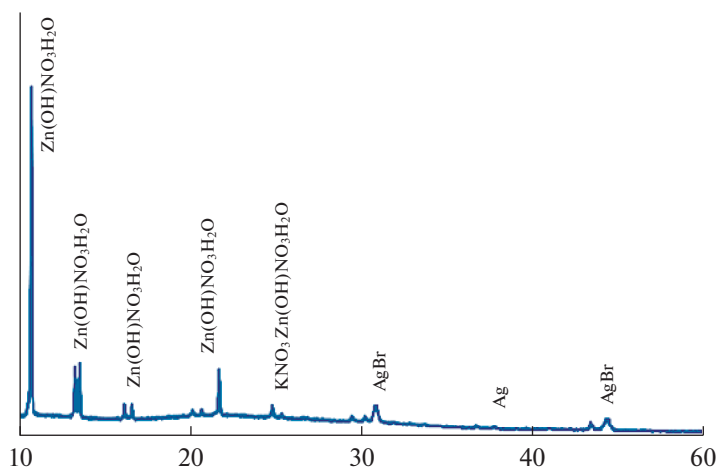


Рис. 2. Рентгенограмма покрытия 5К.

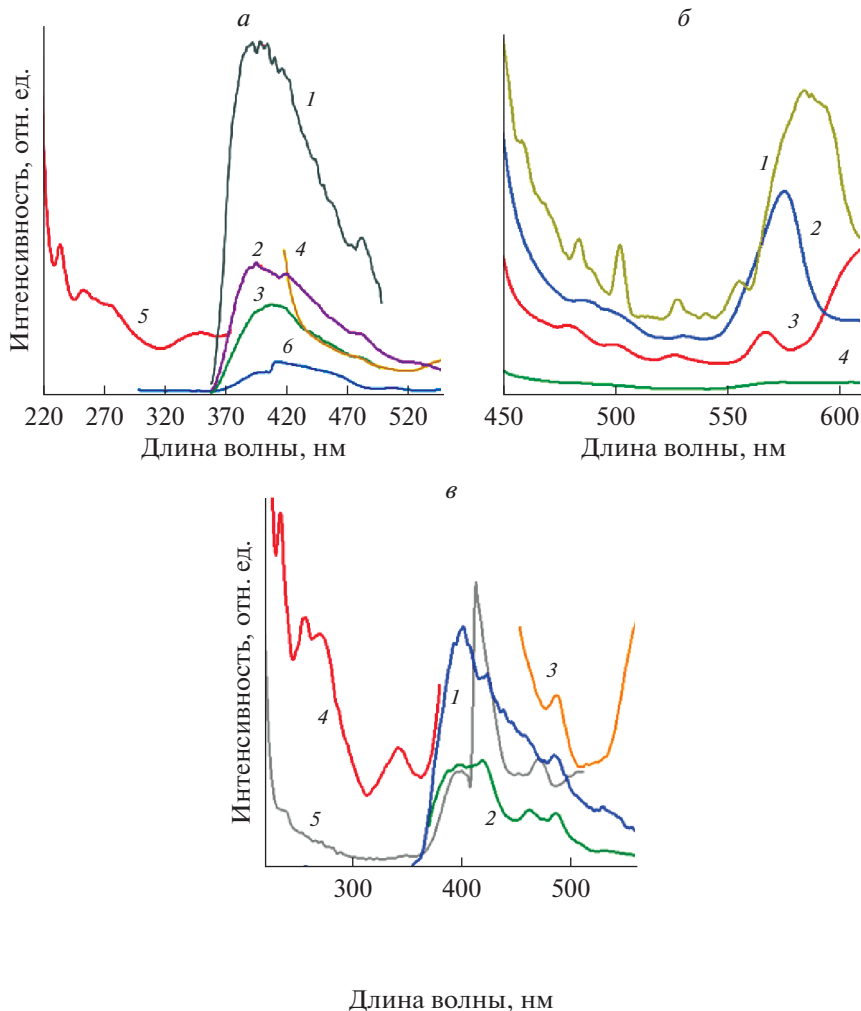
стеры  $Ag_n$  ( $n < 5$ ) [14, 22, 28]. При возбуждении люминесценции синим светом в спектре наблюдается полоса эмиссии с максимумом  $\lambda_{\max} \sim 560$  нм.

На рис. 3в представлены спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции покрытий. Наиболее интенсивные полосы наблюдаются в синей и оранжево-красной областях спектра. Можно полагать, что широкая полоса люминесценции, наблюдаемая в оранжево-красной области спектра ( $\lambda = 580\text{--}620$  нм), является результатом перекрытия нескольких полос эмиссии различных люминесцентных центров.

При возбуждении синим светом ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм) в этом спектральном интервале наблюдаются полосы люминесценции частиц AgBr, окруженных молекулами поливинилового спирта и помещенных в матрицу пористого стекла [19]. Желтое свечение ( $\lambda_{\max} = 560$  нм) эмульсионных микрокристаллов AgBr с примесью иода при их облучении синим светом ( $\lambda \sim 460$  нм) наблюдалось также в [17]. В спектре фотолюминесценции частиц AgBr, синтезированных в [14] наблюдалась широкая полоса люминесценции ( $\lambda = 300\text{--}600$  нм) с несколькими максимумами. Общий вид этой широкой полосы в целом подобен полосе, приведенной на рис. 3в (кривые 1, 2).

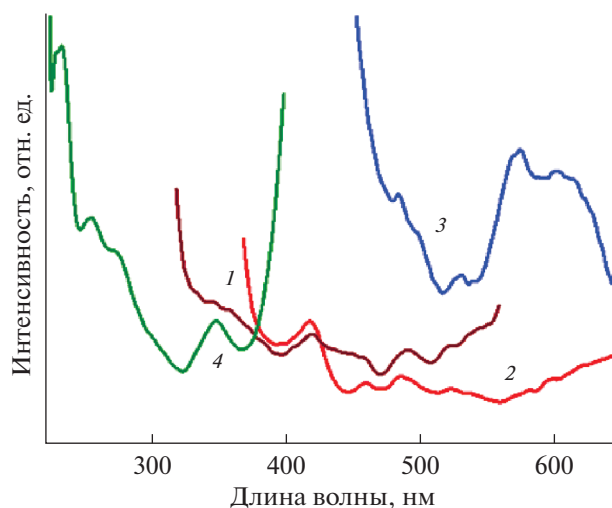
Следует отметить, что в этой же области спектра в Ag-содержащих композиционных покрытиях на основе ПВП наблюдается эмиссия молекулярных кластеров серебра различного размера [14, 22, 28]. Сопоставление спектров люминесценции AgBr-содержащих покрытий, показанных на рис. 3в, и спектров аналогичных покрытий, люминесцентные свойства которых определяются небольшими молекулярными кластерами  $Ag_n$  ( $n < 5$ ) и приведенных в [14, 22] позволило выявить между ними заметные различия. Соотношение интенсивности  $I_\lambda$  полос люминесценции, наблюдаемых в желтой ( $\lambda \sim 560$  нм) и красной ( $\lambda \sim 610$  нм) областях спектра в покрытиях, описанных в [14, 22], составляет  $I_{610}/I_{560} = 3\text{--}7$ , в зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Из рис. 3в видно, что в присутствии AgBr в интенсивности этих полос люминесценции примерно одинаковы.

В спектре возбуждения полосы желтой ( $\lambda \sim 560$  нм) люминесценции композиционного покрытия (кривая 3, рис. 3в) наблюдаются слабые полосы поглощения в УФ области спектра и довольно интенсивные полосы в синей части спектра (400 и 420 нм). Наблюдается перекрытие полос люминесценции небольших молекулярных кластеров  $Ag_n$ , возбуждаемых УФ излучением и полос поглощения частиц AgBr и несколько бо-



**Рис. 3.** Спектры люминесценции (кривые 1–4) и возбуждения люминесценции раствора 5. Длина волны люминесценции, нм: 220 (кривая 1); 240 (кривая 2); 280 (кривая 3); 400 (кривая 4). Длина волны эмиссии, нм: 420 (кривая 5); 610 (кривая 6) (а). Спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 420$  нм) растворов с различной концентрацией AgBr. Растворы: 2 (кривая 1); 3 (кривая 2); 4 (кривая 3); 5 (кривая 4) (б). Спектры фотолюминесценции (кривые 1–3) и возбуждения люминесценции (кривые 5, 6) композиционного покрытия 4К. Длины волн возбуждения люминесценции, нм: 220 (кривая 1); 350 (кривая 2); 410 (кривая 3). Длина волны эмиссии 410 нм (кривая 4), 560 (кривая 5) (в).

лее крупных молекулярных кластеров  $\text{Ag}_n$ , имеющих полосы поглощения в синей части спектра. Учитывая литературные данные [3, 5] о близости пространственного расположения молекулярных кластеров серебра и частиц AgBr и экспериментальные результаты, приведенные на рис. 3в, можно предположить возможность процессов переноса энергии от молекулярных кластеров частицам бромида серебра с последующей эмиссией в желто-красном спектральном диапазоне. Следует отметить, что возможность протекания этих процессов нуждается в дополнительном исследовании.



**Рис. 4.** Спектры люминесценции (кривые 1–3) и возбуждения люминесценции (кривая 4) ZnO–AgBr–Ag покрытия, изготовленного из раствора 5, на поверхности стекла. Длина волны возбуждения люминесценции, нм: 300 (кривая 1); 350 (кривая 2); 400 (кривая 3). Длина волны эмиссии 420 нм (кривая 4).

На рис. 4 приведены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции ZnO–AgBr–Ag покрытия на поверхности стекла. При УФ облучении в спектрах видны полосы люминесценции с максимумами 420, 490 и 520 нм.

Хорошо известно, что при облучении оксида цинка УФ излучением наблюдается люминесценция, интенсивность и спектральный состав которой зависит от морфологии материала, наличия примесей и структурных дефектов [32, 33]. Полоса люминесценция ZnO в области 377–390 нм наблюдалась при УФ облучении нанокмпозитов ZnO–AgBr–Ag [21] и ZnO–Ag [25]. В спектрах синтезированных нами покрытий эта полоса явно не проявляется (рис. 4).

При облучении синим светом в спектре проявляются полосы эмиссии, наиболее интенсивные из которых находятся в области 570–610 нм (рис. 4, кривая 3). Относительная интенсивность этих полос заметно выше интенсивности полос люминесценции, наблюдаемой под действием УФ излучения. Сопоставление положения и относительной интенсивности полос эмиссии в спектрах полученных ZnO–AgBr–Ag покрытий (рис. 4) с данными, приведенными на рис. 3а, в, позволяет предположить, что люминесцентными центрами в ZnO–AgBr–Ag покрытиях являются как сохранившиеся в процессе термообработки небольшие молекулярные кластеры Ag<sub>n</sub>, так и сформировавшиеся кристаллы AgBr.

В спектре возбуждения люминесценции в УФ диапазоне наблюдается несколько полос поглощения с максимумами 220, 276 и 350 нм. Наличие в спектрах всех этих полос эмиссии и возбуждения люминесценции свидетельствует о присутствии в материале покрытий небольших молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub>. Возможность сохранения этих молекулярных кластеров в материале Ag-содержащих оксидных покрытий при их термообработке при 550°C была показана ранее в [14].

Рис. 5а показывает рентгенограмму покрытия 10, подвергнутого термообработке в течение 2 ч при 550°C. Такой температурно-временной режим термообработки обеспечивает полное разложение ПВП и нитрата цинка и образование гексагональных ZnO. На рис. 5б представлен электронно-микроскопический снимок поверхности

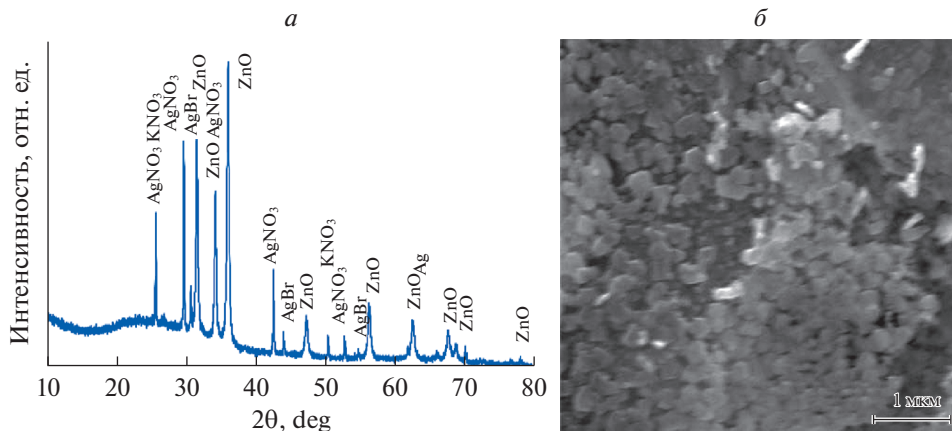


Рис. 5. Рентгенограмма (а) и электронно-микроскопический снимок (б) покрытия 10, подвергнутого термообработке при 550°C в течение 2 ч.

этого покрытия. Видно, что покрытие состоит из гексагональных кристаллов оксида цинка, кубических кристаллов AgBr и кристаллов  $KNO_3$  и  $AgNO_3$ . Покрытие состоит из небольших кристаллов, имеющих размер менее 100 нм. Можно отметить также отсутствие крупных частиц или агрегатов частиц в структуре покрытия. Размеры молекулярных кластеров серебра малы и не видны на снимке.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Люминесцентные свойства водных растворов и сформированных из них композиционных покрытий Ag/AgBr/ $Zn(NO_3)_2$ /ПВП в значительной мере определяются присутствием в структуре материалов различных небольших молекулярных кластеров  $Ag_n$  ( $n < 5$ ). Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается в синей части спектра ( $\lambda_{em} = 400–420$  нм) при возбуждении УФ излучением. Формирование частиц AgBr сопровождается изменением формы спектров люминесценции, что свидетельствует об эволюции размеров и концентрации различных молекулярных кластеров  $Ag_n$  при введении бромид-анионов в состав материалов.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-19-00559.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tóth Z.-R., Pap Z., Kiss J., Baia L., Gyulavári T., Czekes Z., Todea M., Magyar K., Kovács G., Hernádi K. Shape tailoring of AgBr microstructures: effect of the cations of different bromide sources and applied surfactants // RSC Advances. 2021. V. 11. P. 9709–9720.
2. Bai J., Li W.-B. Simple approach to fabricate AgBr nanoparticles/polyvinylpyrrolidone microspheres // Micro & Nano Letters. 2010. V. 5. № 4. P. 234–236.
3. Chi Y., Zhao L., Lu X., An C., Guo W., Liu Y., Wu C.-M.L. Effects of subnanometer silver clusters on AgBr (110) photocatalyst surface: a theoretical investigation // Catalysis Science and Technology. 2015. V. 5. P. 4821–4829.
4. Wang H., Gao J., Guo T., Wang R., Guo L., Liu Y., Li J. Facile synthesis of AgBr nanoplates with exposed {111} facets and enhanced photocatalytic properties // Chemical Communications. 2012. V. 48. P. 275–277.

5. *Li B., Wang H., Zhang B., Hu P., Chen C., Guo L.* Facile synthesis of one dimensional AgBr@Ag nanostructures and their visible light photocatalytic properties // *ACS Appl. Mater. Interface*. 2013. V. 5. № 23. P. 12283–12287.
6. *Sambhy V., MacBride M.M., Peterson B.R., Sen A.* Silver bromide nanoparticle/polymer composites: dual action tunable antimicrobial materials // *Journal of American Chemical Society*. 2006. V. 128. P. 9798–9808.
7. *Мейкляр П.В.* Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 400 с.
8. *Shi Lei, Liang Lin, Ma Jun, Sun Jianmin.* Improved photocatalytic performance over AgBr/ZnO under visible light // *Superlattices and Microstructures*. 2013. V. 62. P. 128–139.
9. *Tao Qingsong, Yang Fan, Teng Fei, Wu Peiyi, Tian Baozhu, Zhang Jinlong.* Study of the factors influencing the photo-stability of Ag@AgBr plasmonic photocatalyst // *Research Chem. Intermed.* 2015. V. 45. P. 7285–7297.
10. *Hu Chun, Lan Yongqing, Qu Jinhui, Hu Xuexiang, Wang Aimin.* Ag/AgBr/TiO<sub>2</sub> visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 9. P. 4066–4072.
11. *Wang Peng, Huang Baibiao, Zhang Xiaoyang, Qin Xiaoyan, Jin Hao, Dai Ying, Wang Zeyan, Wei Jiyong, Zhan Jie, Wang Shaoying, Wang Junpeng, Whangbo Myung-Hwan.* Highly efficient visible light plasmonic photocatalyst Ag/AgBr // *Chemistry. A European Journal*. 2009. V. 15. № 8. P. 1821–1824.
12. *Истомина О.В., Евстропьев С.К., Колобкова Е.В., Трофимов А.О.* Фотолит диазокрасителя в растворах и покрытиях, содержащих оксидные соединения цинка и серебра // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 124. № 6. С. 742–746.
13. *Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Kislyakov I.M., Evstropiyev K.S., Gatchin Yu.A.* Immersion film-forming compositions based on high-molecular polyvinylpyrrolidone. // *Polymers for Advanced Technologies*. 2016. V. 27. P. 1258–1260.
14. *Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S., Dukelskii K.V., Vasiliev V.N., Karavaeva A.V., Soshnikov I.P.* Photo-stimulated evolution of different structural forms of silver in solutions, composite and oxide coatings // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Photochemistry*. 2020. V. 403. 112858.
15. *Kulagina A.S., Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Volkova N.A., Evstropiyev K.S., Nikonorov N.V.* Photodecomposition of organic/inorganic composite materials based on polyvinylpyrrolidone // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. V. 1124. № 5. Article number 051060.
16. *Rui Y., Zhao W., Zhu D., Wang H., Song G., Swihart M.T., Wan N., Gu D., Tang X., Yang Y., Zhang T.* Understanding the effects of NaCl, NaBr and their mixtures on silver nanowire nucleation and growth in terms of the distribution of electron traps in silver halide crystals // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. P. 161.
17. *Тюрин А.В., Жуков С.А.* Структура центров излучательной туннельной рекомбинации в эмульсионных микрокристаллах AgBr(I) // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 124. Вып. 2. С. 178–183.
18. *Chen W., Rehm J.M., Meyers C., Freedhoff M.I., Marchetti A., McIendon G.* Luminescence properties of indirect bandgap semiconductors: nanocrystals of silver bromide // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1994. V. 252. № 1. P. 79–86.
19. *Doycho I.K., Gevelyuk S.A., Ptashchenko O.O., Rysiakiewicz-Pasek E., Tolmachova N.V., Tyurin O.V., Zhukov S.O.* Photoluminescence features of AgBr nanoparticles formed in porous glass matrices // *Optica Applicata*. 2010. V. XL(2). P. 323–332.
20. *Chen D., Chen Q., Zhang W., Ge L., Shao G., Fan B., Lu H., Zhang R., Yang D., Shao G.* Freeze-dried PVP-Ag<sup>+</sup> precursors to novel AgBr/AgCl-Ag hybrid nanocrystals for visible-light-driven photodegradation of organic pollutants // *Superlattices and Microstructures*. 2015. V. 80. P. 136–150.
21. *Liu S., Zheng M., Chen R., Wang Z.* One-pot synthesis of an AgBr/ZnO hierarchical structure with enhanced photocatalytic capacity // *RSC Adv*. 2017. V. 7. 31230–31238.
22. *Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S.* Double stabilization of silver molecular clusters in thin films // *Research on Chemical Intermediates*. 2020. V. 46. № 9. P. 4033–4046.
23. *Xu L., Wei B., Liu W., Zhang H., Su C., Che J.* Flower-like ZnO-Ag<sub>2</sub>O composites: precipitation synthesis and photocatalytic activity // *Nanoscale Research Letters*. 2013. V. 8. P. 536.
24. *Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Саратовский А.С., Данилович Д.П.* Влияние УФ облучения на формирование молекулярных кластеров серебра и их стабилизация в растворах, композиционных и оксидных покрытиях // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128. Вып. 6. С. 701–706.
25. *Pyne S., Sahoo G.P., Bhui D.K., Bar H., Sarkar P., Samanta S., Maity A., Misra A.* Enhanced photocatalytic activity of metal coated ZnO nanowires // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. V. 93. P. 100–105.
26. *Chi Y., Zhao L., Li X., Zhu H., Guo W.* First principles study of the nanoclusters adsorption effect on the photocatalytic properties of AgBr (110) surface // *Applied Surface Science*. 2018. V. 440. P. 907–915.

27. *Matsunaga K., Tanaka I., Adachi H.* Electronic mechanism of Ag-cluster formation in AgBr and AgI // *Journal of the Physical Society of Japan.* 1998. V. 67. P. 2027–2036.
28. *Stolyarchuk M.V., Sidorov A.I.* Electronic absorption spectra of neutral and charged silver molecular clusters // *Optics and spectroscopy.* 2018. V. 125(3). P. 305–310.
29. *Silvert P.-Y., Herrera-Urbina R., Tekaiia-Elhsissen K.* Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 2. Mechanism of particle formation. // *Journal of Materials Chemistry.* 1997. V. 7. № 2. P. 293–299.
30. *Wang H., Qiao X., Chen J., Wang X., Ding S.* Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. // *Materials Chemistry and Physics.* 2005. V. 94. № 2–3. P. 449–452.
31. *Ramesh T.N., Madhu T.L.* Thermal decomposition studies of layered metal hydroxynitrates (Metal: Cu, Zn, Cu/Co, and Zn/Co) // *International Journal of Inorganic Chemistry.* 2015. V. (2015) Article ID 536470, 11 p.
32. *Mirsalari S.A., Nezamzadeh-Ejhieh A.* The catalytic activity of the coupled CdS-AgBr nanoparticles: a brief study on characterization and its photo-decolorization activity towards methylene blue // *Desalination and Water Treatment.* 2020. V. 175. P. 263–272.
33. *Родный П.А., Черненко К.А., Венецев И.Д.* Механизмы люминесценции ZnO в видимой области спектра // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 125. Вып. 3. С. 357–363.



---

---

**ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ МЕДИ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНКАХ  
CuI–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ  
ЭЛЕКТРОДОВ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ  
И ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

© 2022 г. Д. Л. Байдаков<sup>1</sup>, \*, Ю. Т. Виграненко<sup>1</sup>, О. П. Ковалева<sup>1</sup>, А. П. Любавина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, кафедра химии,  
Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 Россия  
\*e-mail: chemwood@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.11.2021 г.

После доработки 24.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Исследованы валентное состояние меди и состав поверхности мембран пленочных электродов состава CuI–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что в халькогенидных пленках CuI–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> атом меди находится в состоянии Cu(I). Методом Оже-электронной спектроскопии доказана применимость модели измененного поверхностного слоя для объяснения ионной чувствительности халькогенидных пленочных сенсоров.

**Ключевые слова:** халькогенидные пленки, ионоселективные электроды, рентгеновская фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665122040035

## ВВЕДЕНИЕ

Электронные свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников в значительной степени определяются структурой валентной зоны и шириной запрещенной зоны [1–4]. Перенос заряда в медьсодержащих стеклах зависит от плотности *3d*-состояний меди вблизи потолка валентной зоны полупроводника [5]. В [6] установлено, что замена серебра на медь изменяет структуру потолка валентной зоны, уменьшает ширину запрещенной зоны и приводит к увеличению дырочной проводимости в халькогенидных стеклах системы Cu–Ag–As–Se.

Известно, что электродные свойства мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) связаны с параметрами электропроводности халькогенидных стекол [7, 8].

Ранее методом осаждения из растворов халькогенидных стекол в *n*-бутиламине были получены аморфные пленки CuI–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, изучены их электропроводность и электродные свойства [9, 10].

Цель работы – определение валентного состояния меди и состава поверхности мембран ИСЭ на основе пленок CuI–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, нанесенных из растворов стекол в *n*-бутиламине.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными веществами для синтеза стекол служили иодид меди(I) CuI, иодид серебра AgI и селенид мышьяка As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> квалификации “х. ч.” или “ос. ч.” с общей массой

шихты 3–5 г. Синтез осуществляли методом вакуумной плавки в эвакуированных до 0.01–0.1 Па кварцевых ампулах.

Пленки CuI–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> наносили из растворов стекол в *n*-бутиламине. Методика нанесения пленок и режим синтеза стекол CuI–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> подробно описаны в [9].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры стекол и пленок снимали на спектрометре НР-5950А. Для эмиссии фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение Al-K<sub>α1</sub>, расчеты проводили согласно [11]. Для качественного сравнения атомные отношения рассчитывали из наиболее интенсивного пика данного элемента.

Концентрационные профили изучали с помощью сканирующего Оже-микроскопа марки Рибер ASC-2000. Для обработки поверхности образцов ионами аргона использовали пучки с энергией 2.5 кэВ, плотность ионного тока составляла 75 μА см<sup>2</sup>.

Для изучения изменения состава поверхности стекла и пленки выдерживали в растворах Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с концентрацией нитрата меди(II) 0.01 и 1 М. Далее образцы промывали дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой и помещали в камеру спектрофотометра.

Мембраны стеклянных ионоселективных электродов изготавливали следующим образом. Халькогенидные стекла шлифовали абразивным порошком, затем одну из сторон полировали пастой ГОИ, на вторую сторону термическим испарением в вакууме наносили слой серебра, к серебряному слою приклеивали контактолом медный токоотвод, твердый контакт покрывали эпоксидным компаундом [6]. Полученную мембрану клеивали эпоксидным компаундом в торец пластиковой трубки. Пленочные электроды изготавливали согласно методике, описанной в [10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Определение валентного состояния меди и состава поверхности мембран*

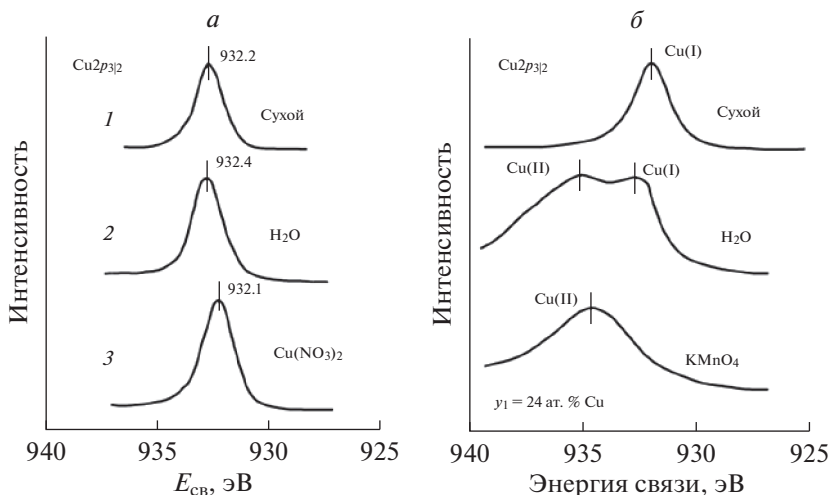
Для установления валентного состояния меди на поверхности после вымачивания пленок и стекол в водных растворах, а также для определения состава поверхности мембран ИСЭ была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

На рис. 1 представлены Cu2*p*<sub>3/2</sub> фотоэлектронные спектры пленок состава 40CuI · 12AgI · 48As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> после их обработки различными водными растворами. Спектры представляют собой синглеты с шириной на полувысоте (Γ), составляющей 1.3 ± 0.1 эВ.

В работах [12–14] показано, что энергии связей медь–йод и медь–селен в фотоэлектронных спектрах Cu2*p*<sub>3/2</sub> в кристаллических и стеклообразных соединениях в пределах погрешности измерений составляют 932 эВ. Следовательно, атомы меди в пленках CuI–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> могут быть окружены как йодом, так и селеном.

Данные о валентном состоянии меди были получены из спектров пленок, содержащих малые примеси кислорода в форме As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1б). Присутствие кислорода в виде оксида мышьяка не более 1–3 мас. % от брутто-состава не мешает определению валентного состояния меди в пленках. В сухих пленках 40CuI–12AgI–48As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, содержащих кислород, Cu2*p*<sub>3/2</sub> – фотоэлектронный спектр меди содержит единственный пик (рис. 1б, верхняя кривая). После вымачивания в воде (рис. 1б, средняя кривая) появляется второй пик с большим значением энергии связи и с Γ = 2.3 (табл. 1), который соответствует валентному состоянию меди(II). В [15] установлено, что значение энергии связи для Cu(II) на 1.1–2.7 эВ больше, чем E<sub>св</sub> для меди(I), а значительная ширина линии меди(II) связана с мультиплетным расщеплением парамагнитного иона.

После обработки пленок и стекол раствором перманганата калия медь становится двухвалентной (рис. 1б, нижняя кривая).



**Рис. 1.**  $Cu2p_{3/2}$  – фотоэлектронные спектры пленок  $40CuI \cdot 12AgI \cdot 48As_2Se_3$ : 1 – сухая пленка; 2 – пленка после вымачивания в воде; 3 – пленка после вымачивания в 0.1 М растворе  $Cu(NO_3)_2$  (а),  $Cu2p_{3/2}$  – фотоэлектронные спектры пленок  $40CuI \cdot 12AgI \cdot 48As_2Se_3$ , содержащих примеси  $As_2O_3$  (б).

*Параметры изменения поверхностного слоя мембран*

Динамика изменения состава поверхности пленок  $40CuI \cdot 12AgI \cdot 48As_2Se_3$  после их вымачивания в 0.01 М растворе  $Cu(NO_3)_2$  показана на рис. 2.

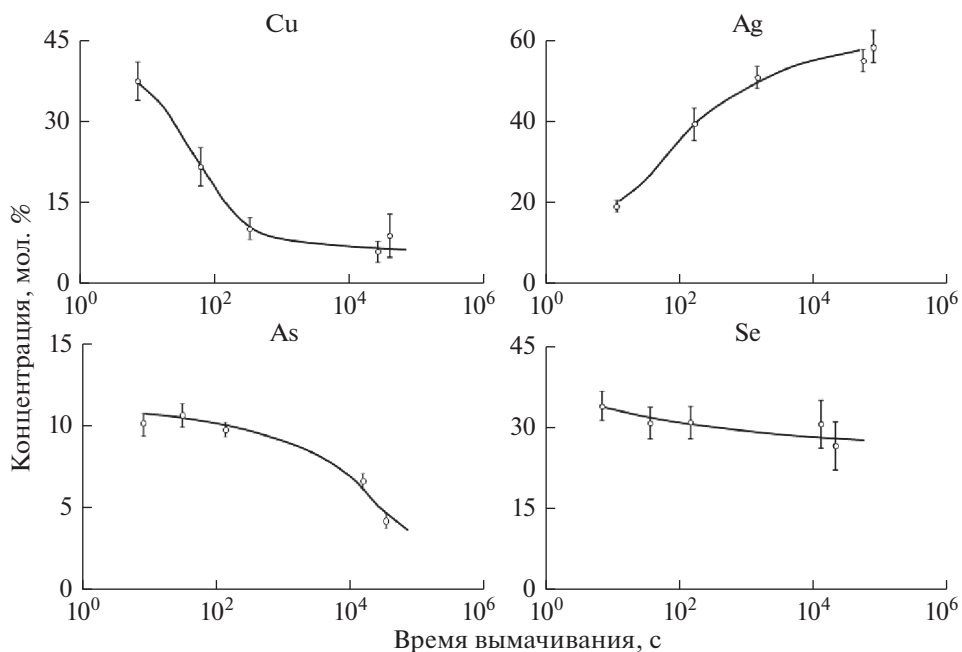
После 5–7 мин вымачивания в растворе значительно возрастает концентрация серебра (в виде иодида серебра) и уменьшается содержание мышьяка. После более длительного вымачивания пленок (24 ч) и учитывая, что глубина выхода фотоэлектронов из твердого тела составляет 2–10 нм, концентрация меди (в виде иодида меди) в поверхностном слое уменьшается вдвое по сравнению с исходными значениями. Меньше всего изменяется содержание селена.

Пленки, обработанные 1 М раствором нитрата меди(II) демонстрируют аналогичную динамику изменения состава поверхности. В воде изменение состава поверхностного слоя происходит значительно медленнее.

Изменение состава поверхности не связано с изменением химического состояния компонентов пленок. Энергия связи фотоэлектронных линий  $As_{3d}$  и  $Se_{3d}$  в пленках  $40CuI \cdot 12AgI \cdot 48As_2Se_3$  после их вымачивания в растворах нитрата меди(II) представлены в табл. 2. Значения энергии связи, характерные для кристаллических и аморфных селенидов меди и мышьяка, остаются постоянными в процессе вымачивания.

**Таблица 1.** Энергия связи  $E_{св}$  и ширины на полувысоте  $\Gamma$   $Cu2p_{3/2}$  фотоэлектронных пиков пленок и стекол  $40CuI-12AgI-48As_2Se_3$

Растворы, пленки/стекла	$E_{св}$ , эВ	$\Gamma$ , эВ
Сухая пленка/стекло	931.8/931.9	1.4/1.6
Дистиллированная вода	932.7	2.3
0.01 М $Cu(NO_3)_2$	932.4	1.4
0.01 М $KMnO_4$	933.6	2.7



**Рис. 2.** Зависимость состава поверхности пленок  $40\text{CuI} \cdot 12\text{AgI} \cdot 48\text{As}_2\text{Se}_3$  от времени вымачивания в  $0.01 \text{ M}$  растворе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Методом Оже-электронной спектроскопии были изучены глубина измененного поверхностного слоя и профили компонентов пленок  $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ .

Профили компонентов пленок состава  $40\text{CuI} \cdot 12\text{AgI} \cdot 48\text{As}_2\text{Se}_3$  до и после вымачивания в  $0.01 \text{ M}$  растворе нитрата меди(II) в течение 2 сут представлены на рис. 3.

**Таблица 2.** Энергии связи фотоэлектронных пиков пленок и стекол  $40\text{CuI} \cdot 12\text{AgI} \cdot 48\text{As}_2\text{Se}_3$  после их вымачивания в растворах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Время вымачивания, суток	$\text{As}_{3d}$ (пленка/стекло)		$\text{Se}_{3d}$ (пленка/стекло)	
	$E_{\text{св}}$ , эВ	$\Gamma$ , эВ	$E_{\text{св}}$ , эВ	$\Gamma$ , эВ
$0.01 \text{ M Cu}(\text{NO}_3)_2$				
1	41.9/42.0	1.7/1.8	53.8/53.9	2.1/2.1
15	41.9/42.0	1.7/1.7	53.3/53.3	1.7/1.8
30	41.7/41.6	1.4/1.4	53.4/53.6	1.4/1.5
45	41.6/41.4	1.5/1.4	53.5/53.6	2.1/2.1
$1 \text{ M Cu}(\text{NO}_3)_2$				
1	41.2/41.0	1.5/1.3	53.3/53.4	2.0/2.1
15	41.9/41.6	1.5/1.6	53.5/53.6	1.6/1.8
30	41.5/41.7	1.2/1.4	53.4/53.5	1.6/1.6
45	41.6/41.6	1.7/1.6	53.5/53.7	1.9/2.0

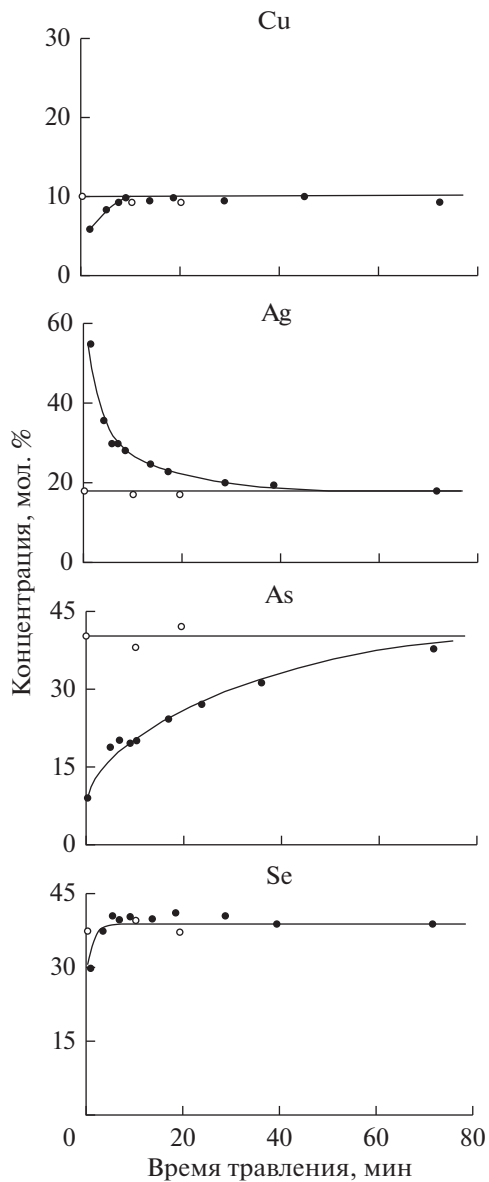


Рис. 3. Профили распределения компонентов в пленках  $40\text{CuI} \cdot 12\text{AgI} \cdot 48\text{As}_2\text{Se}_3$ : ○ – в сухой пленке; ● – в пленке, выдержанной в 0.01 М растворе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Содержание компонентов в пленках до вымачивания практически не зависят от времени бомбардировки поверхности ионами аргона. Наиболее значительные изменения содержания компонентов происходят в первые 10 мин травления поверхности образца ионами аргона.

*Механизм прямого ионного обмена между раствором и измененным поверхностным слоем*

Ионная проводимость по меди(I) хорошо известна для твердых электролитов [16, 17], однако коэффициенты диффузии  $\text{Cu}^{2+}$  при комнатной температуре в обычных твердых телах пренебрежимо малы [18]. Концентрационные изменения, приведенные на рис. 2, являются относительными, т.е. возрастание концентрации серебра на поверхности может быть не связано с абсолютным увеличением количества серебра. Однако в процессе эксперимента по травлению поверхности ионами аргона, геометрия образцов, время, эффективность счета Оже-электронов, энергия и плотность тока падающего пучка монохроматических электронов, размер раstra были фиксированы.

При соблюдении данных условий, отношение эффективностей Оже-сигналов элементов пропорционально отношению атомных плотностей элементов (числу атомов в единице объема).

Исследования пленочных медьселективных электродов, проведенные в данной работе, подтверждают основные положения модели измененного поверхностного слоя мембран ИСЭ, предложенной в [6, 19]. Данная модель изначально была основана на интерпретации электродного поведения кристаллических ИСЭ.

Модификацию поверхностных слоев мембран кристаллических ИСЭ изучали в работах [20–24]. В [20, 21] была отмечена существенная роль адсорбции и прямого обмена основного иона на поверхности мембраны, при проведении экспериментов по исследованию времени отклика и предела обнаружения твердофазных ионоселективных электродов. В [22, 23] с помощью изотопа  $^{210}\text{Pb}$  показано, что на поверхности мембраны состава  $\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}$  происходит адсорбция и обмен ионами свинца. В [24] с помощью РФЭС было установлено, что в результате вымачивания в различных водных растворах происходит изменение состава и химического состояния элементов поверхностного слоя. Авторы [25], используя изотоп  $^{82}\text{Br}$ , изучали ионный обмен брома между раствором и поверхностью стеклянной мембраны  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ . Для мембран, не обладающих бромидной функцией, не было обнаружено обмена ионами брома.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в работах [20–25], подтверждают наличие в кристаллических и стеклянных мембранах ИСЭ модифицированных поверхностных слоев и прямого обмена потенциалопределяющими ионами между раствором и модифицированными слоями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ESCA) показано, что в пленках  $\text{CuI}-\text{AgI}-\text{As}_2\text{Se}_3$  медь находится в состоянии  $\text{Cu(I)}$ . С помощью Оже-электронной спектроскопии доказано, что модель измененного поверхностного слоя объясняет чувствительность мембран ионоселективных электродов на основе пленок некристаллических халькогенидов сложного состава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderson P.W. Absence of diffusion in certain random lattices // Phys. Rev. 1958. V. 109. № 5. P. 1492–1505.
2. Губанов А.И. Флуктуационные локальные уровни в аморфных полупроводниках // ФТТ. 1962. Т. 4. № 10. С. 2873–2879.
3. Cohen M.H., Fritzsche H., Oshinsky S.R. Simple band model for amorphous semiconducting alloys // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. N20. P. 1065–1068.
4. Мотт Н.Ф., Дэвис Э.А. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 662 с.
5. Liang K.S., Bienenstock A., Bates C.W. Structural studies of glassy  $\text{CuAsSe}_2$  and  $\text{CuAs}_2\text{Se}_3$  alloys // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. № 4. P. 1528–1538.

6. *Медведев А.М.* Транспортные характеристики, особенности структуры и электродные свойства селенидных стекол, содержащих медь, серебро и свинец // Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1989. 183 с.
7. *Jasinski R., Trachtenberg I., Rice G.* Chalcogenide glass electrode sensitive to copper(II) ions // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. № 3. P. 363–370.
8. *Owen A.E.* Chalcogenide glasses as ion-selective materials for solid state electrochemical sensors // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 35–36. P. 999–1004.
9. *Baydakov D.L.* Electrical Conduction of Chalcogenide CuI–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and PbI<sub>2</sub>–AgI–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Films Obtained by the Chemical Deposition Method // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. № 6. P. 634–638.
10. *Байдаков Д.Л., Школьников Е.В.* Электродные свойства галогенидхалькогенидных стекол и аморфных пленок, полученных методом химического нанесения // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 422–427.
11. *Wagner C.* Sensitivity factor of XPS analysis of surface atoms // J. Electron. Spectrosc. 1983. V. 32. № 2. P. 99–102.
12. *Ueno T., Odajama A.* X-ray photoelectron spectroscopy of Ag and Cu-doped amorphous As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and GeSe<sub>2</sub> // Jpn. J. Appl. Phys. 1982. V. 25. № 6. P. 419–427.
13. *Romand M., Roubin V., Deloume J.* ESCA studies of some copper and silver selenides // J. Electron. Spectrosc. 1978. V. 13. № 4. P. 229–242.
14. *Генералов А.В., Виноградов А.С.* Электронная структура галоидов меди CuI и CuCl: сравнительное исследование методами рентгеновской фотоэлектронной и абсорбционной спектроскопии // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 6. С. 1052–1062.
15. *Larson P.E.* X-ray induced photoelectron and Auger spectra of Cu, CuO and Cu<sub>2</sub>S thin films // J. Electron. Spectrosc. 1974. V. 4. P. 213–218.
16. *Takanashi T.* Solid copper(I) ion conductors // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 180. P. 231–239.
17. *Lui C., Angell C.A.* Fast Cu<sup>+</sup> conducting phosphate iodide glasses // Solid State Ionics. 1984. V. 13. № 2. P. 105–109.
18. *Farrington G.C., Dunn B.* Divalent beta-aluminas: high conductivity solid electrolytes for divalent cations // Solid State Ionics. 1982. V. 7. № 4. P. 267–281.
19. *Vlasov Yu.G., Bychkov E.A.* Ion-selective chalcogenide glass electrodes // Ion-Selective Electrode Reviews. 1987. V. 9. № 1. P. 5–93.
20. *Lindner E., Toth K., Pungor E.* Dynamic response of precipitate-based ion-selective electrodes in the presence of interfering ions // Anal. Chem. 1982. V. 54. № 2. P. 202–207.
21. *Harsanyi E.G., Toth K., Pungor E.* The adsorption of copper-ione on the surface of copper(II) sulphide precipitate based ion-selective electrodes // Anal. Chem. Acta. 1983. V. 152. P. 163–171.
22. *Chaudhari S.N.K., Cheng K.L.* Radioactive tracer study of adsorption and exchange reaction of lead ion-selective electrode membrane // Microchem. Acta. 1980. V. 11. P. 159–170.
23. *Chaudhari S.N.K., Chang F.C., Cheng K.L., Young V.Y.* Determination of the surface composition of lead electrode membranes by electron spectroscopy for chemical analysis // Anal. Chem. 1981. V. 53. № 13. P. 2048–2053.
24. *Young V.Y., Chaudhari S.N.K., Cheng K.L.* ESCA study of the effect of bivalent metal ions on lead ion-selective electrode membrane // Surf. Interface Anal. 1981. V. 3. № 4. P. 176–183.
25. *Власов Ю.Г., Бычков Е.А., Голиков Д.В.* Ионная чувствительность халькогенидных стеклянных электродов с мембраной состава AgBr–Ag<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и процессы ионного обмена на границе мембрана–раствор по данным радиоизотопных исследований // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 8. С. 1294.

---

---

**СТЕКЛОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ,  
КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
В АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ**

© 2022 г. А. К. Лесников<sup>1, 2</sup>, П. А. Лесников<sup>1, 2</sup>, З. Г. Тюрнина<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

<sup>2</sup>*ООО “НПФ Кварцевое стекло”, улица Бабушкина, 36, корп. 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия  
\*e-mail: turninazg@gmail.com*

Поступила в редакцию 25.10.21 г.

После доработки 18.03.22 г.

Принята к публикации 05.04.22 г.

В работе рассмотрены варианты использования стеклокерамики на основе двуокиси кремния, как перспективный материал для атомной энергетики, в частности в качестве оболочек и емкостей при обращении с жидкими радиоактивными отходами и твердыми радиоактивными отходами; пеналов, ампул и прочих оболочек для герметической изоляции от окружающей среды отработанного ядерного топлива или облученных тепловыделяющих сборок; тиглей и сосудов для плавки твердых радиоактивных отходов, их компактирования и захоронения; герметичных оболочек или вкладышей с использованием композиционных сочетаний из стеклокерамик и традиционных материалов для создания специальных контейнеров, обеспечивающих длительное (более 1000 лет) хранение или захоронение отработанного ядерного топлива. Представлены способы получения крупногабаритных изделий из кремнийсодержащих стеклокерамических материалов. Проведены теплофизические расчеты, которые показали, что наиболее благоприятные показатели по состоянию температурных полей могут быть достигнуты в пеналах из стеклокерамических материалов для облучения тепловыделяющих сборок шестигранной формы с минимальным возможным объемом газовой полости.

**Ключевые слова:** кристобалит, кварцевая керамика, крупногабаритные трубы из кварцевого стекла, кварцевое волокно, стеклокерамический пенал, ОТВС (отработанная тепловыделяющая сборка), БВ (бассейн выдержки), ТВЭЛ (тепловыделяющий элемент)

DOI: 10.31857/S0132665122040096

## ВВЕДЕНИЕ

Со второй половины XX века, в связи с развитием высокотемпературных технологий и появлением тугоплавких материалов, начались активные исследования диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и использование этого материала по новому назначению. Особенностью данного химического соединения является уникальное сочетание таких качеств, как высокая температурная стойкость, низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), оптическая прозрачность в диапазоне спектра от инфракрасного до ультрафиолетового излучения, высокие диэлектрические свойства, высокая химическая инертность, высокая стойкость в условиях радиационных воздействий и нейтронных потоков, высокие показатели по твердости, механической прочности, стойкости к циклическим силовым воздействиям и по другим исключи-



тельно ценным качествам [1]. Производства по обогащению природного сырья, по изготовлению полуфабрикатов или изделий на основе данного вещества отличаются энергоемкостью и потенциальной неограниченностью сырьевых ресурсов, а изделия из такого материала могут обладать долговечностью, измеряемой многими сотнями и тысячами лет. Своеобразным уникальным сочетанием качеств, но с несколько иными свойствами обладают технологии получения материалов и производства изделий на основе карбидов, в частности карбида кремния, а также технологии по производству и получению чистого и сверхчистого кремния.

В последние десятилетия прошлого века в развитие материалов и изделий на основе кремния, кремнийсодержащих и карбидных соединений Si, SiO<sub>2</sub>, SiC, B<sub>4</sub>C многие страны вкладывали значительные материальные и финансовые средства, проводили фундаментальные научные исследования, создавали технологии изготовления подобных материалов и запускали специальные производства. Технологии и производства на основе SiO<sub>2</sub> играют особую роль и используются в качестве базовой платформы, позволяющей наиболее эффективным образом развивать все остальные направления [2].

Для синтеза кварцевых стекол в качестве исходных сырьевых материалов используют природный и синтетический кварц [3], кристобалит, аморфный SiO<sub>2</sub>, летучие соединения кремния: SiCl<sub>4</sub>, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> и др. [4].

В связи с истощением запасов как жильного кварца, так и горного хрусталя, а также в условиях импортозамещения, возникает необходимость в поиске и исследовании перспективных типов высококачественного отечественного кварцевого сырья [5–8].

На территории РФ имеется несколько месторождений кварцевого сырья, находящихся в Уральском, Восточно-Сибирском и Карельском регионах [9–12]. Так, например, кварцевый песок Раменского месторождения по данным химического анализа на 99.2% состоит из SiO<sub>2</sub>, в качестве примесей присутствуют оксиды железа, титана, кальция, алюминия и т.д. Кварцевый песок Неболчинского месторождения на 99.2% состоит из SiO<sub>2</sub>; кварцевый песок Ташлинского месторождения<sup>1</sup> по своему химическому составу близок к кварцевому песку Раменского месторождения; кварциты горы Хрустальная по своему минералогическому составу состоят на 95–99.5% из SiO<sub>2</sub>.

Для большинства указанных месторождений характерен жильный кварц. Разработка жильных месторождений осложняется проведением дополнительных работ, что значительно сказывается на стоимости конечного продукта и ставит под сомнение экономическую целесообразность производства высокочистого кварцевого сырья. Исходя из этого, огромный интерес представляют высокочистые кварциты, которые отличаются значительными природными запасами и характеризуются однородностью по своему химическому составу [13–24].

По данным экспертной оценки, в связи с развитием наукоемких отраслей, к 2026 г. потребность в высокочистых кварцевых концентратах увеличится до 16 тыс. т при стоимости 9.1 дол. за кг [25]. Мировым монополистом в области производства высокочистых кварцевых концентратов в настоящее время является компания Unimin (США). Единственным производителем кварцевых концентратов в РФ является ООО “Русский кварц”, основное исходное сырье – гранулированная кварцевая жила № 175 Уфалейского типа.

Работы, связанные с получением особо чистых кварцевых концентратов ведутся несколькими научными группами [26–33], но на данный момент пока не удается добиться высокой однородности материала, обладающего низкой концентрацией структурных примесей, ограничивающих степень чистоты получаемых концентратов.

Качество сырья во многом определяется месторождением, способом добычи и доставки. Кварцевое сырье перед использованием, в зависимости от его состояния, на-

<sup>1</sup> <http://ulquartz.ru/produkczia-i-uslugi.html>

личия примесей, подвергают обогащению. В результате обогащения содержание вредных примесей снижается в десятки и сотни раз. Существуют различные способы обогащения для получения исходного кварцевого сырья, используемого в производстве технического, светотехнического, оптического и электронного кварцевого стекла, что, в конечном счете, влияет на стоимость изделий.

Одним из уникальных и перспективных источников особоочищенного кварцевого сырья в России являются кварциты Восточного Саяна, для которых характерны высокая химическая чистота, мономинеральный состав и однородность характеристик [13]. Это месторождение характеризуется в основном двумя типами кварцевого сырья: мелкозернистый кварцит и “суперкварцит”. “Суперкварциты” отличаются низким содержанием примесей и почти полным отсутствием углеродистого материала.

Исследованию свойств и процессов кристаллизации стекол из кварцитов месторождения Восточного Саяна Бурал-Сардык посвящены работы [34, 35]. Авторами работы [35] разработана схема глубокого обогащения кварцевых концентратов месторождения Бурал-Сардык – суперкварцита и мелкозернистого кварцита, в результате которой содержание примесей составляет 7 ppm.

Способы получения кварцевых стекол сильно отличаются от методов синтеза многокомпонентных оксидных стекол, прежде всего это обусловлено высокой тугоплавкостью кристаллических модификаций диоксида кремния и, соответственно, высокой вязкостью расплава кремнезема, порядка  $10^4$ – $10^7$  Па·с. Существует несколько типов кварцеплавильных печей, а именно: электроплавка в печах сопротивления, индукционных и дуговых; газовая плавка; плазменная плавка. По характеру наплава они разделяются на печи непрерывного действия и периодического. Плавление кварцевого сырья происходит при температуре выше  $2000^\circ\text{C}$ . Высокая температура плавки и агрессивность расплава кремнезема к различным огнеупорным материалам сдерживали широкое использование кварцевого стекла. Сегодня основными материалами, используемыми для плавки кварцевого стекла, являются графит и молибден. При плавке в печах периодического действия получают полуфабрикат в виде блоков или дисков кварцевого стекла, которые в процессе механической обработки обретают форму того или иного изделия.

В печах непрерывного действия получают изделия в виде труб, стержней, профилей, пластин различного диаметра и размера. Для получения крупногабаритных изделий существует роторный способ плавки с использованием газового, дугового и плазменного источников нагрева.

Качество изделий и их назначение зависит, прежде всего, от чистоты исходного сырья и способов плавки. Наиболее чистым является кварцевое стекло, полученное методом синтеза кремнезема из парогазовой фазы. Различают три вида кварцевого стекла: непрозрачное кварцевое стекло, прозрачное кварцевое стекло светотехнического назначения, оптическое кварцевое стекло в широком диапазоне спектра.

Непрозрачное кварцевое стекло может быть получено как из кварцевых песков с содержанием примесей  $1 \times 10^{-1}$  вес. %, так и из особо чистых сырьевых материалов с содержанием примесей на уровне долей ppm. Объем производства непрозрачного кварцевого стекла составляет многие тысячи тонн в год, в основном это черная и цветная металлургия, стекольное производство, химическая технология и лакокрасочное производство.

Прозрачное кварцевое стекло используется в основном в светотехнике, электронике, производстве химически чистых веществ, электротехнике и т.д. Объем производства прозрачного кварцевого стекла составляет сотни тонн в год.

Оптическое кварцевое стекло используется в производстве специальной оптики, работающей в широком диапазоне спектра, в волоконно-оптических системах, силовой оптике и т.д. Объем производства составляет десятки тонн в год.

В настоящее время, в промышленных масштабах кварцевое стекло получают несколькими способами, каждый из которых имеет множество модификаций и ограничений: электротермический, газопламенный, плазменный, парофазный.

Электротермическим методом получают кварцевое стекло в вакуумных тигельных и стержневых электропечах в среде быстро диффундирующих газов – He, H<sub>2</sub>. В процессе плавки стекла в тигельных вакуумных электропечах исходный кремнезем засыпают в графитовый тигель, который помещают внутри цилиндрического нагревателя печи сопротивления или индукционной печи. Плавка происходит в вакууме, величина остаточного давления в печи в начале плавки составляет 0,01–1 Па, на заключительном этапе плавки из-за химического взаимодействия кремнезема с графитом величина давления возрастает и достигает 10<sup>2</sup>–10<sup>3</sup> Па, максимальная температура плавки обычно не превышает 1750°C. Для получения стекла оптического качества в конце плавки в печь подается газ (обычно азот) под давлением 10<sup>6</sup>–2,5 × 10<sup>6</sup> Па [36].

В [37] приведен способ выплавки особо чистого кварцевого стекла марки КС-4В. Стекло выплавляли в электрической печи с резистивными нагревателями вакуумно-компрессионным методом. Нагреватели изготовляли из вольфрамовых прутьев и молибденовых деталей, а тепловые экраны из молибденовых листов. Технология выплавки слитка стекла предполагала предплавильное рафинирование крупки при температуре 1650°C в среде активных газов – водороде, хлоре, кислороде – в специальной колбе из кварцевого стекла, установленной в плавильной камере. Колбу снабжали отдельными коммуникациями для подачи в нее газов и их откачки в процессе обработки крупки. Помимо использования химически активных газов в процессе плавки применяли инертные газы – аргон и гелий. На этапе подготовки к плавке в колбу подавали гелий, имеющий высокую теплопроводность. Это обеспечивало быстрый прогрев крупки кристаллита с низкой теплопроводностью до 1650°C. На заключительном этапе плавки для компримирования расплава в плавильную камеру подавался аргон под давлением 2,5–3 МПа.

Сырьем для производства особо чистого кварцевого стекла марки КС-4В являлся кристаллит синтетического диоксида кремния (СДК), который создавался методом низкотемпературного осаждения SiO<sub>2</sub> из золя поликремниевой кислоты [38].

В [39] описан тигельный вакуумно-компрессионный способ выплавки особо чистого кварцевого стекла. Колба с крупкой заполняется особо чистым кислородом, нагревается до температуры 1400°C, вакуумируется до 10<sup>-4</sup> Па, далее оборачивается углеграфитовой тканью в 1–2 слоя и помещается в графитовый тигель, установленный в индуктор высокочастотной вакуумно-компрессионной плавильной печи. Амбула с крупкой плавится при температуре 1800°C в течение определенного времени, на заключительном этапе расплав компримируется газовой смесью аргона и гелия при давлении (1,5–2) МПа, после чего температура печи снижается до 1650°C, газовая смесь удаляется, отключается нагреватель печи и слиток стекла с произвольной скоростью охлаждается ниже 50°C, из плавильной камеры откачивается остаточная газовая смесь, камера наполняется атмосферным воздухом, тигель со слитком кварцевого стекла вынимается из печи.

Существует способ получения изотропного оптически прозрачного безгидроксильного кварцевого стекла, включающий синтез и плавление высокочистого диоксида кремния, отличающийся тем, что высокочистый тетрафторид кремния подвергают пиролизу в низкотемпературной индукционной плазме, а полученный нанокристаллический порошок тридимита, содержащий фтор, плавят при 1200–1470°C. Безгидроксильное кварцевое стекло может быть использовано для изготовления волоконно-оптических световодов, твердотельных волновых и лазерных гироскопов, для упаковки на длительное хранение обработанного ядерного топлива [40].

В лабораторных условиях кварцевое стекло можно получить плавлением крупки кремнезема в печах с металлической оснасткой (молибден, вольфрам) типа СШВЛ. Чтобы избежать загрязнения крупки летучими оксидами молибдена и вольфрама ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ), образующимися при взаимодействии молибдена и вольфрама с кремнеземом или со следами выделяющейся из кварца воды и натекающего в вакуумную систему кислорода, крупку засыпают в ампулу из кварцевого стекла, которую устанавливают в молибденовый тигель. Остаточное давление в процессе плавки в таких печах сравнительно мало и обычно не превышает  $10^{-3}$  Па, повышение температуры во время плавки до  $2000^\circ\text{C}$  и выше не приводит к дополнительному образованию и росту пузырей в массе стекла.

В работе [41] в модифицированной ростовой установке РЕДМЕТ-8 из природного кварцевого концентрата было получено кварцевое стекло. Наплав кварцевого стекла проходил под давлением до 5 атм. в графитовом тигле, который устанавливался в ростовую установку на подставку внутри графитового нагревателя типа “ромашка”. После чего камера откачивалась до давления  $P = 10^{-3}$  мм рт. ст. и включался нагреватель вплоть до температуры плавки  $1750^\circ\text{C}$ , при которой прекращалась откачка камеры и производилось медленное наполнение камеры инертным газом (Ar особой чистоты) с контролем температуры, чтобы она не снижалась ниже температуры плавления. Камера наполнялась до избытка в 5 атм., по достижении необходимого давления производилась выдержка стекла при температуре плавления в течение 1 ч.

Газопламенный метод наплавления кварцевого стекла основан на методе Вернейля, первоначально предназначенном для выращивания синтетического рубина. Порошок кремнезема с определенной скоростью подается на поверхность расплава кремнезема, разогретую факелом водородно-кислородного пламени. Температура в горячем пятне факела может достигать  $2100\text{--}2200^\circ\text{C}$ . Плавление частиц кварца в водородно-кислородном пламени протекает со значительно большей скоростью, чем в вакууме, и длится доли секунды. В таких условиях практически полностью исключаются процессы фазового перехода кварц–кristобалит и процессы вскрытия газожидких включений, которые могут содержаться в частицах кварца [42].

Для получения особо чистого кварцевого стекла используются летучие соединения кремния, и прежде всего  $\text{SiCl}_4$ . Путем ректификации он легко подвергается очистке, в результате которой содержание примесей в нем может не превышать  $10^{-6}\text{--}10^{-7}\%$ . Высокотемпературный гидролиз или окисление  $\text{SiCl}_4$  позволяет получать кварцевое стекло практически свободное от примесей металлов и твердых включений. В отличие от газопламенного способа, в данном случае наплавление стекла производится из аэрозольных частиц, размер которых намного меньше длины волны видимого света, что дает принципиальную возможность получать стекло, не содержащее мелкозернистой неоднородности и оптические однородное во всех направлениях [36].

В качестве природного сырья для производства изделий из кварцевого стекла ООО “НПФ Кварцевое стекло” [43–45] использует кварцевые пески с содержанием кремнезема не ниже 99,6 вес. %, жильный кварц с содержанием примесей 0,01 вес. %, горный хрусталь с содержанием примесей  $1 \times 10^{-5}$  вес. %.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### *Способы получения изделий из кварцевого стекла и керамики*

Кварцевое стекло различной химической чистоты используется как исходное сырье для получения кварцевой керамики. При измельчении кварцевого стекла в воде образуется суспензия, отвечающая формуле  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , обладающая хорошими литейными свойствами. Используя приемы керамической технологии, из этой суспензии изготавливают изделия самой разнообразной формы и размеров. Термообработка

таких изделий при температуре 1220–1250°C позволяет получать кварцевую керамику с весьма ценными эксплуатационными свойствами.

Изделия из кварцевой керамики, создаваемые таким образом, обладают чрезвычайно высокой термической и химической стойкостью, поэтому они находят основное применение в качестве теплозащитных и конструкционных материалов в производстве солнечного и электронного кремния, авиации, ракетной техники и космических аппаратов, т.е. там, где темп нагрева превышает 1000°C/сек [46–49].

В табл. 1 приведены наиболее характерные особенности и свойства кварцевого стекла и керамики.

На рис. 1 схематически представлены основные элементы технологий создания кремнийсодержащих материалов и изделий из природного сырья. Основные стадии – это обогащение исходного сырья, плавление, формование через золь-гель и центробежное литье с последующей сушкой и обжигом изделий, или через вытяжку, экструзию, литье из пластичной массы, или комбинированные и специальные способы создания изделий.

На рис. 2 представлен в качестве примера процесс изготовления крупногабаритных цилиндров в роторной печи с горизонтальной осью вращения.

Изготовление в роторных устройствах изделий в форме цилиндров большого размера из кремнийсодержащих стеклокерамических материалов. На рис. 3 представлен другой пример изготовления крупногабаритных емкостей в роторной печи с вертикальной осью вращения.

Изготовление в роторных устройствах изделий из кремнийсодержащих высокотемпературостойких материалов с заданными свойствами в форме емкостей большого размера. Размеры изделий, получаемых роторным способом в этих печах, могут быть в диаметре до трех метров и длиной более трех метров. Габариты определяются источниками нагрева (графитовые нагреватели сопротивления, высокотемпературные плазменные установки).

#### *Изделия из кварцевого стекла в атомной энергетике*

Возможность получения крупногабаритных изделий из кварцевого стекла и керамики, при резком увеличении прочности на изгиб, сжатие и ударные нагрузки, в принципе позволяет использовать этот материал по различным назначениям в различных отраслях, в частности в атомной энергетике. Основными направлениями использования изделий на основе стеклокерамических материалов в атомной энергетике могут быть: оболочки и емкости при обращении с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) и твердыми радиоактивными отходами (ТРО) [50]; пеналы, ампулы и прочие оболочки для герметической изоляции от окружающей среды отработанного ядерного топлива (ОЯТ) или облученных тепловыделяющих сборок (ОТВС) с как без повреждений, так и с любой степенью повреждения оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ); тигли и сосуды для плавки ТРО, их компактирования и захоронения; герметичные оболочки или вкладыши с использованием композиционных сочетаний из стеклокерамик и традиционных материалов для создания специальных контейнеров, обеспечивающих длительное (более 1000 лет) хранение или захоронение ОЯТ; “ловушки” для кориума при тяжелых авариях с разрушением корпуса и расплавлением активной зоны реактора.

В частности, использование герметичных стеклокерамических емкостей различного объема для хранения ЖРО в концентрированном состоянии способно радикальным образом изменить сложившиеся традиционные технологии обращения с подобными растворами; причем в емкостях большого объема может осуществляться длительное хранение высоко концентрированных жидких кубовых остатков, а в емкостях меньшего объема может осуществляться выпаривание воды из ЖРО, как традицион-

Таблица 1. Свойства кварцевого стекла и керамики

п./п.	Наименование свойств	Единицы измерения	Значение (диапазон величин)		Примечание
1	2	3	4		5
1.	$\rho$ – плотность	г/см <sup>3</sup>	1.9–2.13		Является одним из самых низких среди всех известных веществ и материалов
2.	$\alpha$ – коэффициент линейного температурного расширения (КЛТР)	К <sup>-1</sup> (1/град)	$3.5 \times 10^{-7}$		
3.	Твердость по Виккерсу	ГПа	6.7–12.6		Все прочностные и стойкостные характеристики в мономолекулярных структурах по сравнению с монокристаллическими структурами улучшаются в несколько раз в широком температурном диапазоне
4.	Прочность $\sigma$ при – сжатии – растяжении – изгибе	МПа	Монокристаллическая структура 2000–5000 70–300 100–500	Мономолекулярная структура до 10000 до 3000 до 3000	
5.	Ударная вязкость	кДж/м <sup>2</sup>	1.1		
6.	Модуль упругости при $T = 20–1000^\circ\text{C}$	ГПа	80–100		Проявление вязкости начинается при $T > 1200^\circ\text{C}$
7.	$C$ – удельная теплоемкость кремниевой керамики	кДж/кг К	0.67–1.26		
8.	$\lambda$ – удельная теплопроводность кремниевой керамики при $T = (50–1000)^\circ\text{C}$	Вт/м °С	0.5–1.6		
9.	$\lambda$ – удельная теплопроводность кварцевого стекла – при 20 °С – при 600 °С	ЛТ/м °С	1.4 2.0		
10.	$\zeta$ – удельное электросопротивление – при 20 °С – при 1000 °С	Ом м	$10^{14}$ $10^7$		Является одним из самых высоких среди всех известных веществ и материалов
11.	Электропрочность: – при 20 °С – при 600 °С	Мвольт/м	44 6		
12.	$E$ – диэлектрическая проницаемость при $10^{10}$ Гц, 20 °С при $10^{10}$ Гц, 1000 °С		1.0 10.0		
13.	$E_g$ – диэлектрическая постоянная при $10^{10}$ Гц, 20 °С при $10^{10}$ Гц, 1000 °С		3.8 3.8		
14.	Химическая стойкость и основные термодинамические особенности материалов и изделий на основе кремния (Si, SiO <sub>2</sub> , SiC)	Практически не растворяются в кислотах (кроме плавиковой кислоты) в широком температурном интервале. Растворимость в щелочах в сотни раз ниже, чем у обычного стекла. При нагреве и охлаждении ведут себя подобно аморфным веществам без выраженной температурной границы фазового перехода из одного агрегатного состояния в другое, что в значительной мере зависит от структуры кристаллической решетки материала, которая в свою очередь определяется химическими соединениями Si, количеством и химическим составом примесей, динамикой процессов плавления или охлаждения стекломассы с образованием центров кристаллизации			

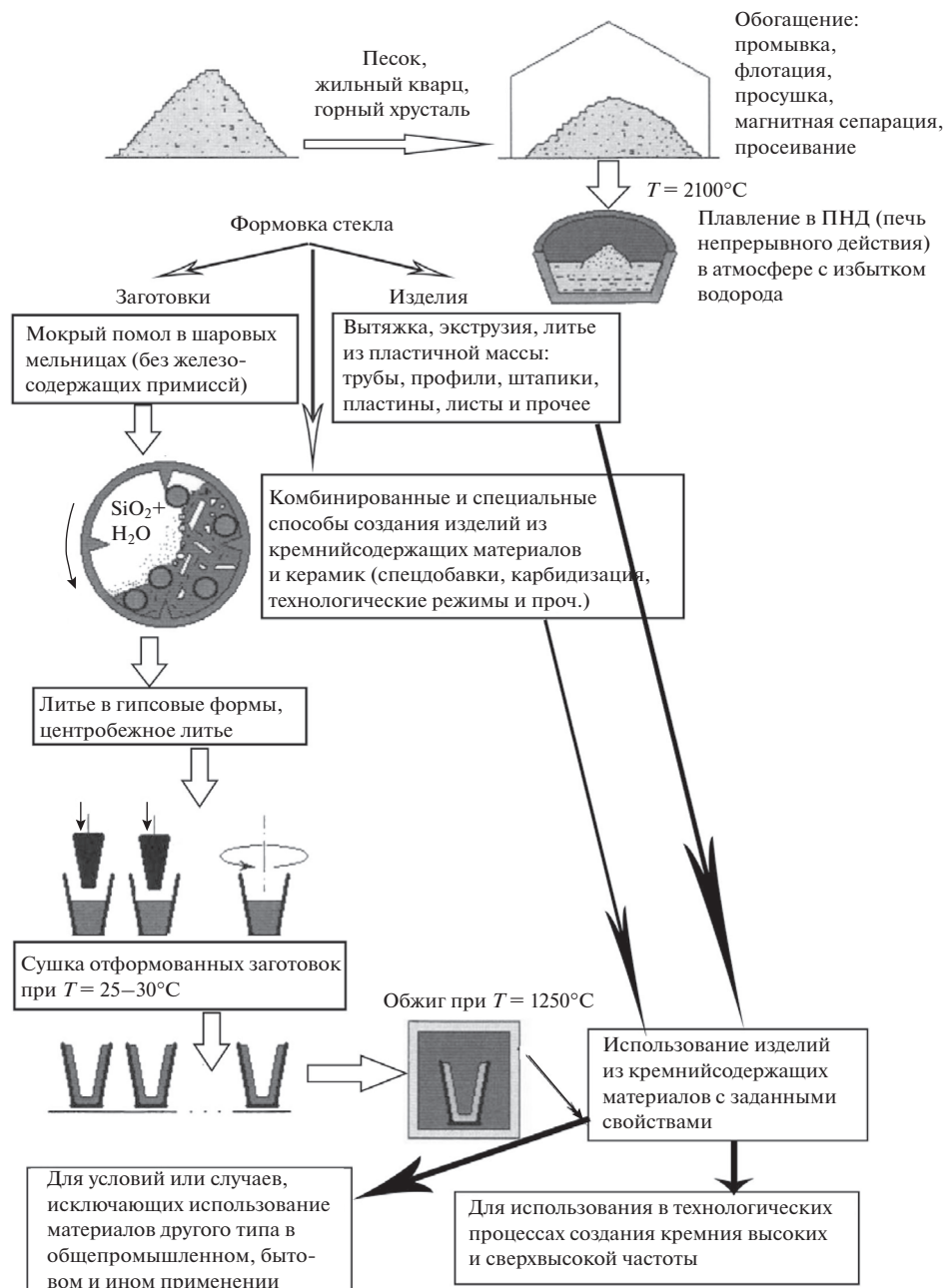
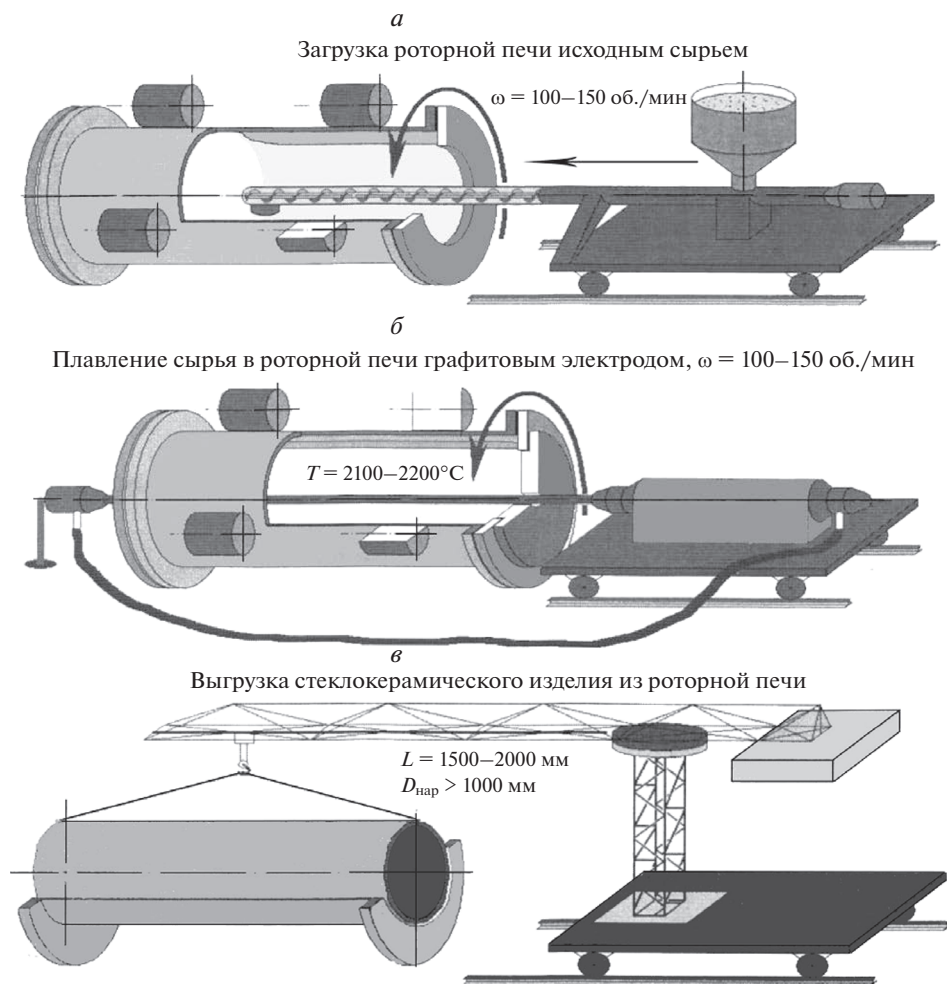


Рис. 1. Основные элементы технологий создания кремнийсодержащих материалов и изделий.

ными высокопроизводительными методами нагревания до температуры кипения, так и менее экономичными “холодными” методами вакуумирования.

При реализации подобных методов кондиционирования ЖРО стеклокерамическая емкость вместе с отвержденным сухим остатком от ЖРО после окончательного запол-

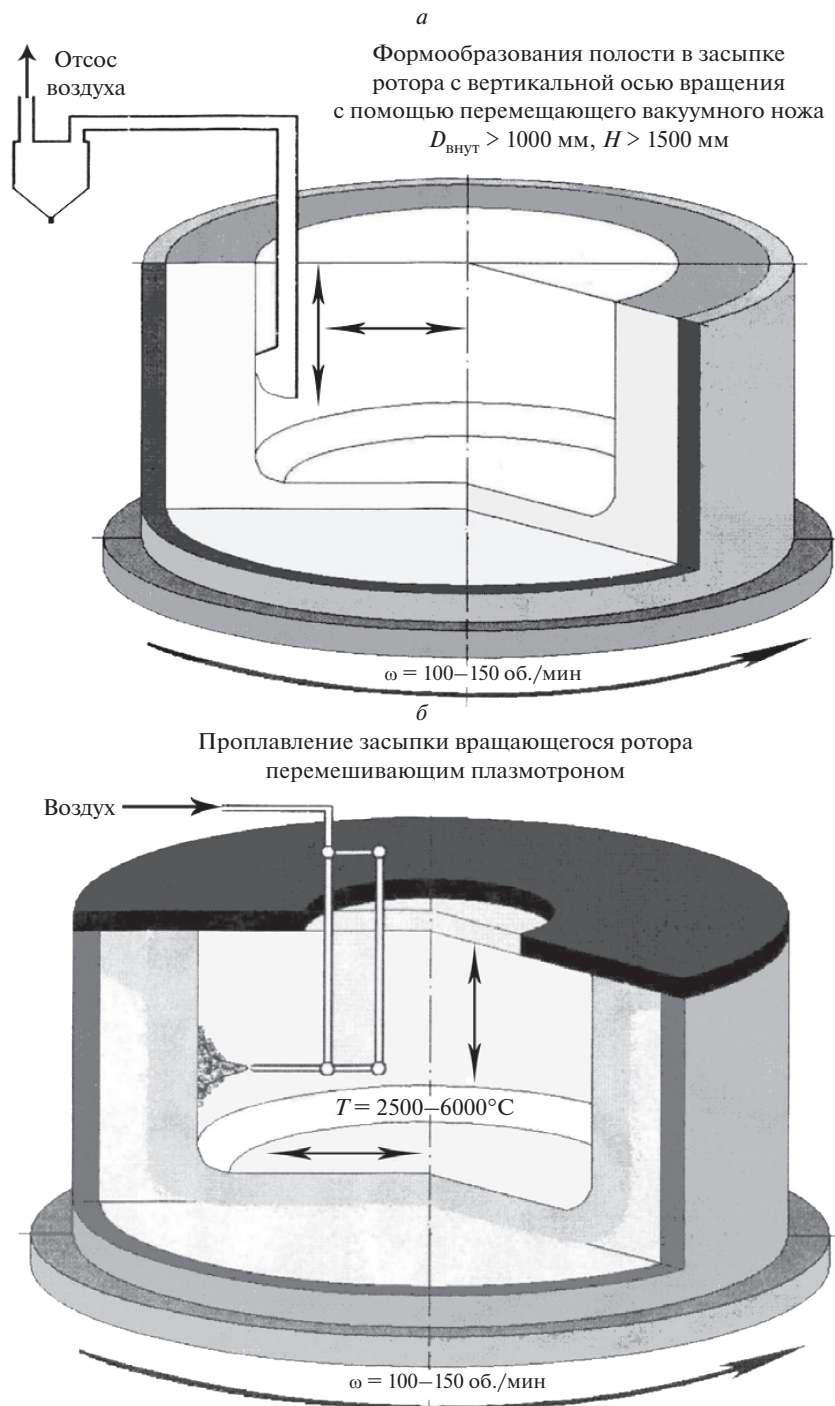


**Рис. 2.** Процесс изготовления крупногабаритных цилиндров в роторной печи с горизонтальной осью вращения: загрузка роторной печи исходным сырьем  $\omega = 100-150$  об./мин (*a*), плавление сырья в роторной печи графитовым электродом,  $\omega = 100-150$  об./мин (*б*), выгрузка стеклокерамического изделия из роторной печи (*в*).

нения всей полости может быть надежно изолирована от окружающей среды, загружена в специальный контейнер и отправлена далее по необходимому назначению на промежуточное хранение или окончательное захоронение в качестве герметичной упаковки.

В сочетании с методами ионоселективной очистки ЖРО от радионуклидов, возможна разработка способов доведения очищенных солевых растворов до состояния солевых пластов с использованием специальных кварцевых тиглей или формообразующих стаканов многократного использования, позволяющих получать отвержденные, предельно компактированные отходы промышленной категории в виде солевого плава во влагоизолированном исполнении.





**Рис. 3.** Изготовления крупногабаритных емкостей в роторной печи с вертикальной осью вращения: формообразования полости в засыпке ротора с вертикальной осью вращения с помощью перемещающего вакуумного ножа  $D_{\text{внут}} > 1000 \text{ мм}, H > 1500 \text{ мм}$  (а), проплавление засыпки вращающегося ротора перемешивающим плазмотроном (б).

Ни один другой доступный и недорогой материал не способен противостоять различным химическим природным воздействиям со стороны внешней среды, а также со стороны находящихся в полости осушенных гидратированных солей или солевых растворов, столь длительно, как это присуще стеклокерамике на основе  $\text{SiO}_2$ .

В настоящее время для содержания ОТВС в БВ обычно используют пеналы из тонкостенной металлической трубы, снабженной днищем внизу и узлом крепления в верхней части; применяемые конструкции пеналов изолирует ОТВС от воды БВ, но они сами заполнены водой для обеспечения теплоотвода от ТВЭЛ за счет свободной конвекцией воды в пенале. Подобные пеналы служат преимущественно для предотвращения механических повреждений в случае соударения ОТВС друг с другом, особенно при уплотненном хранении, и препятствуют попаданию в БВ крупных фрагментов топливных матриц или иных фрагментов от разрушенных элементов конструкции ОТВС. Они не препятствуют коррозионным процессам и не препятствуют выходу ГПД в окружающую среду, но несколько предотвращают загрязнения воды в БВ. Используемые пеналы изготавливают из нержавеющей стали и, поэтому, являются достаточно дорогими изделиями. Используемые пеналы для содержания ОТВС несколько негативно влияют на приемную способность БВ, однако их использование существенно оправдывается при наличии ОТВС с поврежденными оболочками ТВЭЛ.

Пеналы из стеклокерамических материалов для ОТВС (в особенности для ОТВС, извлеченных из реакторов типа РБМК) могут быть дешевле и технологичнее пеналов из нержавеющей стали, кроме того, совокупность положительных свойств стеклокерамики, в принципе, позволяет наделять их более широким функциональным содержанием, позволяющим значительно более эффективно и комплексно использовать стеклокерамических пеналы не только в БВ, но и в других элементах технологического процесса по обращению с ОЯТ.

Конкретное конструктивное исполнение пенала из стеклокерамики для ОТВС реакторов типа РБМК может представлять собой корпус, в виде прозрачной профилированной трубы с герметичным дном и верхней крышкой, в которой имеется фиксатор для ОТВС и крепеж для присоединения к специальным устройствам при грузоподъемных операциях и при установках или перемещениях в БВ. Внутренняя поверхность пенала цилиндрическая и имеет размер на несколько миллиметров больше диаметра Свежей тепловыделяющей сборки (СТВС). Наружная поверхность пенала может иметь в сечении шестигранную форму; размер шестигранника выбирается таким, чтобы при плотной упаковке ОТВС в пеналах из стеклокерамики общий занимаемый объем не превышал показателей для пеналов из стандартной металлической тонкостенной нержавеющей трубы Ду-100. Вдоль каждой грани по всей длине предусмотрено несколько продольных желобков, которые способствуют интенсификации теплосъема при естественной конвекции, а также служат для повышения механической прочности изделия. В ребра под наружной поверхностью пенала могут быть вделаны по всей длине армирующие и демпфирующие элементы, которые повышают прочность на изгиб и кручение или обеспечивают демпфирование в случае возможных инерционных или ударных воздействий. Длина пенала позволяет разместить в его полости ОТВС из двух пакетов ТВЭЛ без штатной подвески. ОТВС фиксируется под крышкой пенала специальным приспособлением, и после установки крышки с ОТВС в пенал может производиться герметичное соединение корпуса с крышкой.

Из предварительных конструктивных оценок следует, что если в исходном состоянии при температуре порядка 300 К в полости пенала будет создано избыточное давление близкое к атмосферному, а под оболочками всех ТВЭЛ будут накоплены ГПД (газообразные продукты деления) с давлением до  $50 \text{ кгс/см}^2$ , то в случае утраты по каким-то причинам герметичности всех оболочек ТВЭЛ с поступлением ГПД в полость пенала и с одновременным разогревом пенала до температуры порядка 600 К, давление в

полости герметичного пенала (даже при таком гипотетически крайнем сочетании неблагоприятных обстоятельств) может составить не более  $5 \text{ кГс/см}^2$ , что в 2–4 раза меньше предельно допустимого значения давления для подобной стеклокерамической оболочки.

В процессе детальной разработки конструкции стеклокерамического пенала, возможно, потребуется применение отработанных кремниевых технологий, поэтому ряд конструктивных, технических или технологических деталей будет приведен в соответствии с имеющимся опытом в области стеклокерамических производств и технологий, а также действующими нормативными требованиями в области использования атомной энергии. Предполагается, что детальной разработке конструкции будет предшествовать общая постановка задачи и теплофизические расчеты по всем основным элементам технологического процесса обращения с ОТВС.

На рис. 4 представлены некоторые конструктивные характеристики размещения ОТВС в пенале. Стоит отметить, что соотношение объемов межТВЭльного пространства в полости пенала при внутреннем диаметре 82 мм ( $V_n$ ) к полному объему газовых полостей всех ТВЭЛ ( $V_n$ ) –  $V_n/V_m$  – более 25; и по конструктивным расчетам пенала из стеклокерамического материала максимально допустимое избыточное давление в полости в диапазоне  $10\text{--}20 \text{ кГс/см}^2$ .

#### *Теплофизические расчеты*

В табл. 2 представлены основные варианты теплофизических расчетов, которые позволят моделировать технологическую последовательность основных процессов обращения с ОТВС реакторов РБМК.

Теплофизические расчеты позволят оценить возможность одного из наиболее важных элементов технологического процесса обращения с ОТВС, а именно: с каким остаточным энерговыделением после извлечения из реактора допускается размещать ОТВС в пенале и что должно находиться в полости пенала, чтобы не произошло перегрева оболочек ТВЭЛ выше допустимых (эксплуатационных) значений.

В табл. 3, 4 и на рис. 5, 6 представлены результаты проведенных предварительных оценочных расчетов.

Расчет стационарного распределения температурных полей в стеклокерамическом пенале и в ампуле из нержавеющей стали.

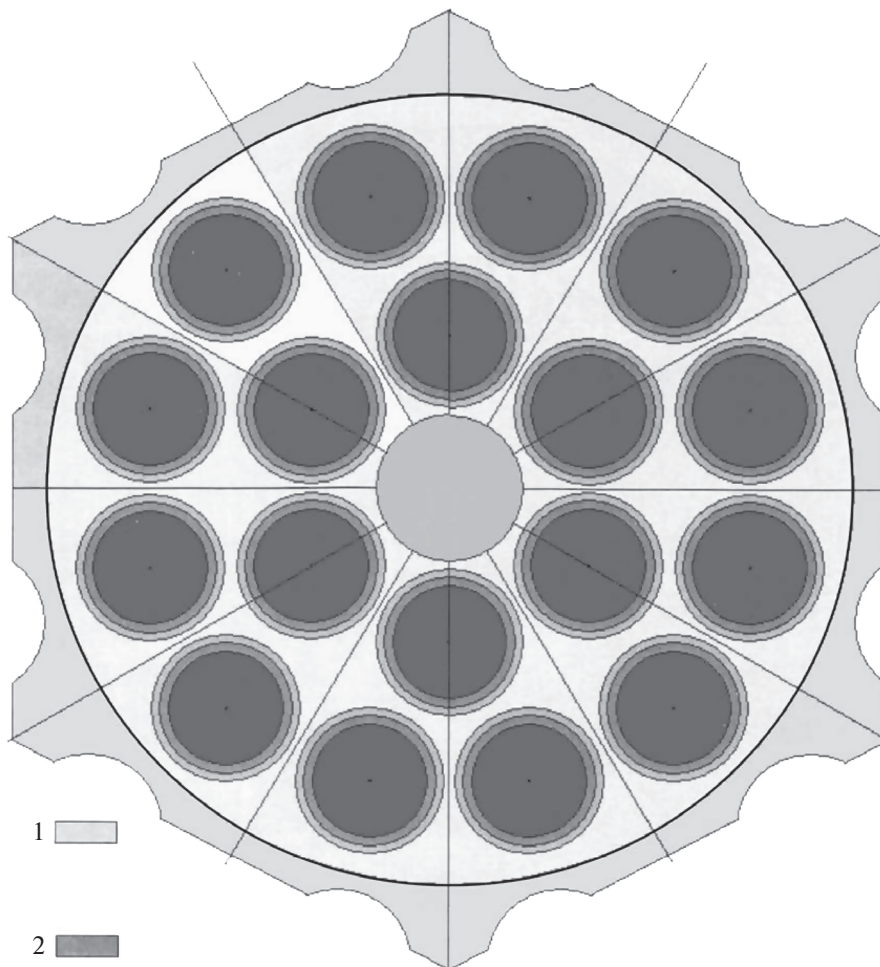
Исходные данные: начальная температуры воздуха и оболочек принималась равной  $25^\circ\text{C}$ ; начальная температура топлива задавалась  $27^\circ\text{C}$ ; внутренний диаметр ампулы – 89 мм, внешний – 95 мм, толщина стенки – 3 мм; внутренний диаметр пенала – 84 мм, внешний максимальный размер шестигранника – 120 мм; геометрические размеры ОТВС и ТВЭЛов – по чертежной документации; коэффициенты теплоотдачи от поверхностей во внутреннем объеме задавались  $1.2 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ }^\circ\text{C})$ , к окружающей среде –  $5.0 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ }^\circ\text{C})$ .

В табл. 4 представлены результаты расчета температур ТВЭЛов, пеналов и ампулы с заполнением их полостей нейтральным газом  $\text{N}_2$  для условий вертикального расположения длинномеров после установления стационарного температурного режима с охлаждением естественной конвекцией наружного воздуха.

$$\theta = \frac{T - T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}},$$

где  $T_{\max}$  – максимальная расчетная температура по всем вариантам;  $T_{\min}$  – температура окружающей среды;  $T$  – температура в заданной точке пространства,  $\theta$  – относительная температура в заданной точке пространства.

По результатам приведенного расчета можно сделать некоторые заключения о том, что и материал, и форма пенала влияют на температурное состояние ТВЭЛ, причем



**Рис. 4.** Конструктивные характеристики размещения ОТВС в пене: 1 – объем межТВЭЛЬНОГО пространства в полости пене при внутреннем диаметре 82 мм –  $V_n$  не менее 17500 см<sup>3</sup>, 2 – полный объем газовых полостей всех ТВЭЛ –  $V_m$  не более 700 см<sup>3</sup>.

наиболее благоприятные показатели по состоянию температурных полей могут быть достигнуты в пенах шестигранной форме с минимально возможным объемом газовой полости.

Таким образом, на примере стеклокерамических пеналов продемонстрировано, что данное частное, целенаправленно организованное решение способно создать комплекс положительных эффектов технического, технологического, экологического и экономического характера. Пеналы способны стать неотъемлемой частью каждой обособленной единицы ОЯТ до конца их существования и должны обладать такими свойствами, чтобы не препятствовать их объединению в различные теплоотводящие конфигурации в БВ, ХОЯТ и ХОЯТ-2, а также способствовать реализации наиболее

**Таблица 2.** Основные варианты теплофизических расчетов, позволяющие моделировать технологическую последовательность основных процессов обращения с ОТВС реакторов РБМК

Начальная стадия НИР-ОКР	Пенал с ОТВС РБМК
<p>1. Теплофизические расчеты ОТВС в стеклокерамическом пенале:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Теплофизический 3-х мерный расчет с охлаждением естественной конвекцией воды пенала с ОТВС при максимальном остаточном энерговыделении ОТВС в момент извлечения из РЗМ (реактора); в полости пенала вода, пенал установлен в БВК вертикально.</li> <li>• Аналогичный 3-х мерный расчет при высоком остаточном энерговыделении ОТВС; в полости пенала нейтральный газ, пенал установлен в БВК вертикально.</li> <li>• Аналогичный 3-х мерный расчет при среднем и низком остаточном энерговыделении ОТВС; в полости пенала нейтральный газ, пенал в вертикальном и горизонтальном положении охлаждается естественной конвекцией воздуха.</li> <li>• 2-х или 3-х мерный расчет при низком остаточном энерговыделении ОТВС с различными конфигурациями из нескольких (многих) пеналов или ампул с горизонтальным и вертикальным расположением, охлаждаемых естественной конвекцией воздуха.</li> <li>• То же, что и предыдущие варианты, но для различных вариантов конструктивного исполнения пеналов и ампул из различных стеклокерамических материалов, а также для ОТВС с негерметичными оболочками ТВЭЛ.</li> <li>• Специальные расчеты для Стенда Интегральных Исследований Тяжелых Аварий (СИИТА).</li> </ul> <p>2. Верификация расчетных моделей, их корректировка и проверка результатов расчета с использованием специальных стендовых сборок, в том числе в ЦЗ и ХОЯТ эксплуатируемых АЭС с РБМК.</p>	

**Таблица 3.** Физические свойства ОЯТ, стальных ампул и стеклокерамических пеналов

Параметр	Стеклокерамические пеналы	Ампулы Сталь 12X18N10T	Урановые таблетки	Циркониевая оболочка
Удельная теплоемкость (ср), Дж/(м <sup>3</sup> °С)	2 × 10 <sup>6</sup>	3.64 × 10 <sup>6</sup>	3.3 × 10 <sup>6</sup>	6.4 × 10 <sup>6</sup>
Коэффициент теплопроводности (λ), Вт/(м °С)	1.4	15	3.0	16.0
Степень черноты	0.9	0.4	—	0.7
Объемное тепловыделение, Вт/м <sup>3</sup>	—	—	6.514 × 10 <sup>4</sup> (877 Вт/ОТВС).	—

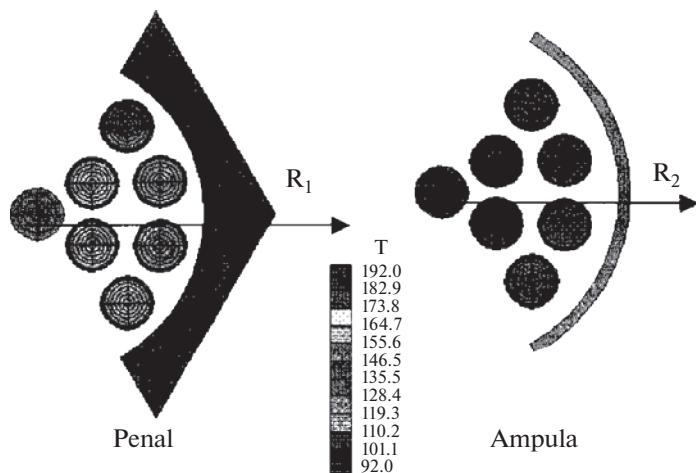
**Таблица 4.** Результаты расчета температур ТВЭЛов, пеналов и ампулы с заполнением их полостей нейтральным газом  $N_2$ 

Объекты расчета	ТВЭЛ 1-го ряда	ТВЭЛ 2-го ряда	Корпус	
	$T_{\max}, ^\circ C$	$T_{\max}, ^\circ C$	$T_{\max}, ^\circ C$	$T_{\max}, ^\circ C$
Ампула, сталь 12X18H10T, внешний диаметр 95 мм, толщина стенки 3 мм	191.3	182.3	110.7	110.6
Стеклокерамический пенал в форме ампулы, внешний диаметр 95 мм, толщина стенки 3 мм	168.4	157.3	111.6	110.6
Шестигранный стеклокерамический пенал, внутренний/внешний диаметры 80/120 мм	160.6	149.0	99.8	95.9

Те же результаты, представленные в графическом виде.

оптимальных процессов по временному хранению, переработке, утилизации или захоронению.

Основным достоинством разрабатываемых вариантов стеклокерамических оболочек является их способность длительно противостоять широкому спектру радиационных, химических и механических воздействий без утраты первоначально заданных свойств материала и заданной формы изделий. Предварительные оценки долговечности подобных оболочек позволяют надеяться, что в сравнении с аналогичными изделиями из традиционных металлов, либо из металло-бетонных материалов, либо из материалов на основе любого другого доступного и относительно недорогого сырья (например, из отходов металло-рудной промышленности), функциональный ресурс при прочих равных условиях у изделий из стеклокерамики может превосходить на порядок—два и более, в конечном итоге, по всей видимости, полнофункциональный ресурс подобных изделий может измеряться многими тысячелетиями. Подобная долговечность достигается за счет совокупности уникальных свойств стеклокерамики, сочетающих, в первую очередь, высокоэнергичные потенциалы химических связей в молекулярных образованиях и микрокристаллических структурах, минимальный



**Рис. 5.** Результаты проведенных предварительных оценочных расчетов.

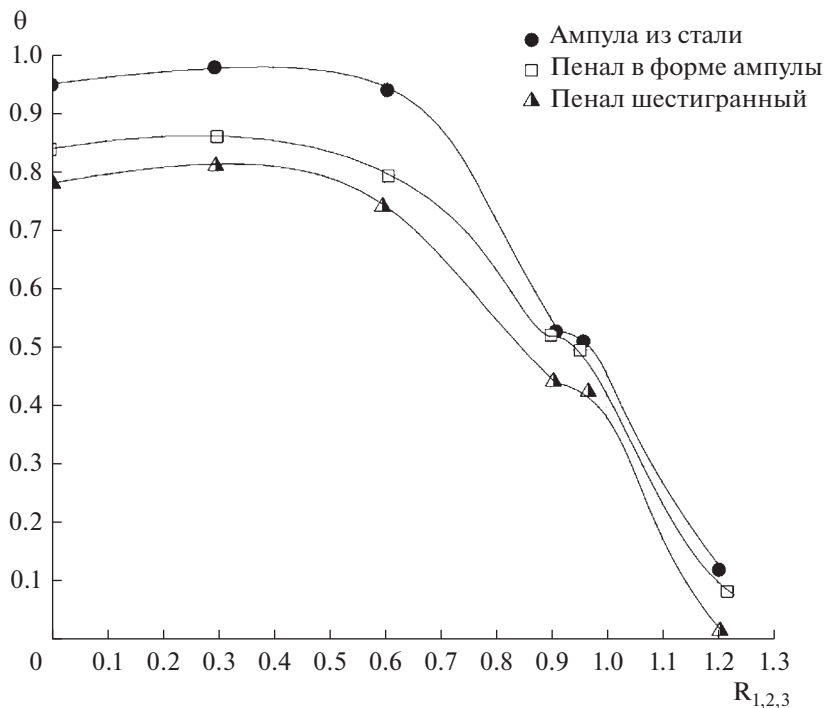


Рис. 6. Результаты проведенных предварительных оценочных расчетов.

КЛТР, теплофизические и оптические свойства, обеспечивающие достаточно хороший отвод тепла и излучений в окружающую среду и исключительно высокую химическую стойкость. Те же самые преимущества реализуются при плавке, компактировании и хранении ТРО в тиглях и сосудах из кварцевых материалов.

В табл. 5 представлены сложившиеся на мировом рынке ориентировочные ценовые параметры по сырью, материалам и изделиям на основе кремния.

На рис. 7 представлены некоторые наиболее перспективные возможности применения кремнийсодержащих материалов при обращении с радиоактивными отходами (РАО) и отработавшим ядерным топливом (ОЯТ).

Оболочки для комплексного решения по созданию ТУК для транспортировки и длительного хранения ОЯТ могут представлять собой герметичные емкости диаметром от одного до трех метров и длиной более трех метров.

Благодаря нулевой пористости, низкому коэффициенту линейного температурного расширения, высокой химической и радиационной стойкости оболочки из кварцевого стекла, упрочненные до величин  $\sigma$  – изгиба больше 300 кг/мм способны обеспечить надежную защиту от окружающей среды в течение тысяч лет.

Кварцевое стекло является материалом с высокими биозащитными свойствами от  $\gamma$ - или нейтронного излучения, поэтому контейнер с использованием стеклокерамики может представлять собой сложную, высоконадежную, долговечную, тепломеханическую конструкцию, где наряду с герметичной кварцевой оболочкой могут использоваться в различном композиционном сочетании многокомпонентные материалы (например, керамики или тонкомолотые порошки на основе системы  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CdO--Fe}_2\text{O}_3\text{--PbO--Al}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}$  с плотностью больше 5 г/см<sup>3</sup>, карбидные материалы и традиционные мате-

**Таблица 5.** Ценовые параметры по сырью, материалам и изделиям на основе кремния на мировом рынке

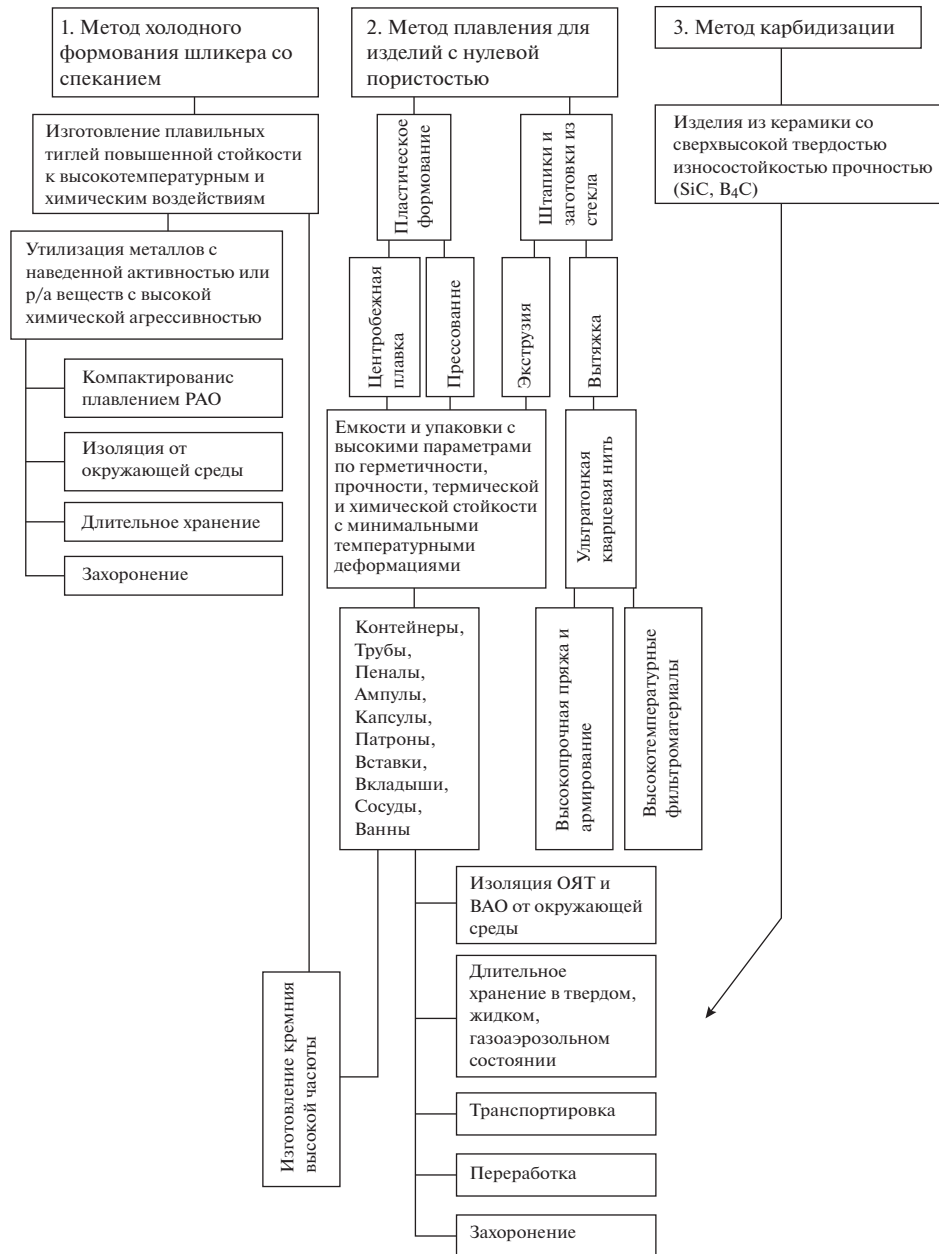
№ п./п.	Наименование позиции	Удельная стоимость \$US/кг	
1	2	3	
1.	Природное сырье из SiO <sub>2</sub> среднего и высокого качества	от 1.0	до 3.0
2.	Обогащенное сырье из SiO <sub>2</sub>	от 3.0	до 9.0
3.	Изделия и полуфабрикаты из расплава SiO <sub>2</sub> в ПНД	от 2.0	до 300
4.	Изделия из шликера	от 2.0	до 30
5.	Изделия из шликера с плазменным оплавлением поверхности	от 5.0	до 50
6.	Изделия из шликера с пиролитической обработкой углеродом	от 2.0	до 40
7.	Изделия крупногабаритные из обогащенного сырья SiO <sub>2</sub> ротационным методом	от 20	до 150
8.	Вытяжка мономолекулярной нити из SiO <sub>2</sub>	от 30	до 500
9.	Изделия из карбида кремния SiC	от 2	до 100
11.	Изделия из композиционных материалов на основе SiO <sub>2</sub> , SiC, B <sub>4</sub> C	от 30	до 400

риалы, такие, как высокопрочный чугун, сталь, теплоотводящие газовые среды с естественной циркуляцией и прочие материалы или конструктивные решения, позволяющие обеспечить установленные критерии безопасности для подобного создаваемого контейнера с использованием стеклокерамики, в том числе с учетом успешного проведения бросковых и огневых испытаний.

В комплексном решении для подобных контейнеров чугунные или стальные материалы могут использоваться в качестве основных силовых элементов конструкции для обеспечения совокупности функциональных требований по транспортировке, хранению на период порядка ближайших 50–300 лет, по защите от  $\gamma$ -излучения, по отводу выделяющегося в ОТВС тепла в окружающую среду, и по защите контейнера от возможных разрушающих механических воздействий техногенного или природного происхождения. Оболочки из кварцевого стекла (пеналы, ампулы, вкладыши и прочие изделия) могут использоваться в подобных контейнерах в качестве дополнительных конструктивных элементов для практически неограниченной по продолжительности изоляции ОТВС от окружающей среды с одновременным обеспечением равноценных дублирующих и самостоятельных функций защиты от возможных разрушающих механических и радиационно-химических воздействий. Кроме того, подобные конструктивные устройства из кварцевого стекла способны самостоятельно обеспечивать ряд исключительно полезных функций в технологических процессах по обращению с ОЯТ, как для их размещения в полости контейнера (например, в период содержания ОЯТ в бассейнах выдержки, либо для организации сухого хранения в пределах территории АЭС), так и для случаев возможного принятия в неопределенном будущем решений по переработке содержимого контейнера.

Создаваемый контейнер может быть оснащен специальными средствами на основе материалов из B<sub>4</sub>C или SiC, обеспечивающими противодействие разнообразным террористическим актам с такими механическими воздействиями, против которых не способны устоять традиционные металлические конструкции.





**Рис. 7.** Принципиальные конструктивно-технологические решения по применению кремнийсодержащих материалов при обращении с радиоактивными отходами (РАО) и оработавшим ядерным топливом (ОЯТ).

*Использование температуростойких и высокопрочных изделий из кремнийсодержащих материалов при тяжелых авариях*

В течение нескольких последних десятилетий предпринимаются попытки решения концептуальных, научных, опытно-конструкторских, проектных, эксплуатационных

и иных проблем, связанных с возможностью возникновения тяжелых аварий с плавлением активной зоны. Существующие концепции в области разработки энергоблоков для АЭС нового поколения априорно устанавливают возможность подобного события и требуют оснащения энергоблоков специальными системами безопасности, локализирующими и ограничивающими в подобных ситуациях выход в окружающую среду радиоактивных загрязнений, чтобы не превысить допустимые радиационные воздействия на население, находящееся за пределами Санитарно-Защитной Зоны (СЗЗ), а также на персонал в границах СЗЗ. Кроме того, предполагается разработка и проведение различных мероприятий, направленных на ослабление влияния неблагоприятных факторов при возникновении подобных событий, а также на полную ликвидацию последствий подобных аварий.

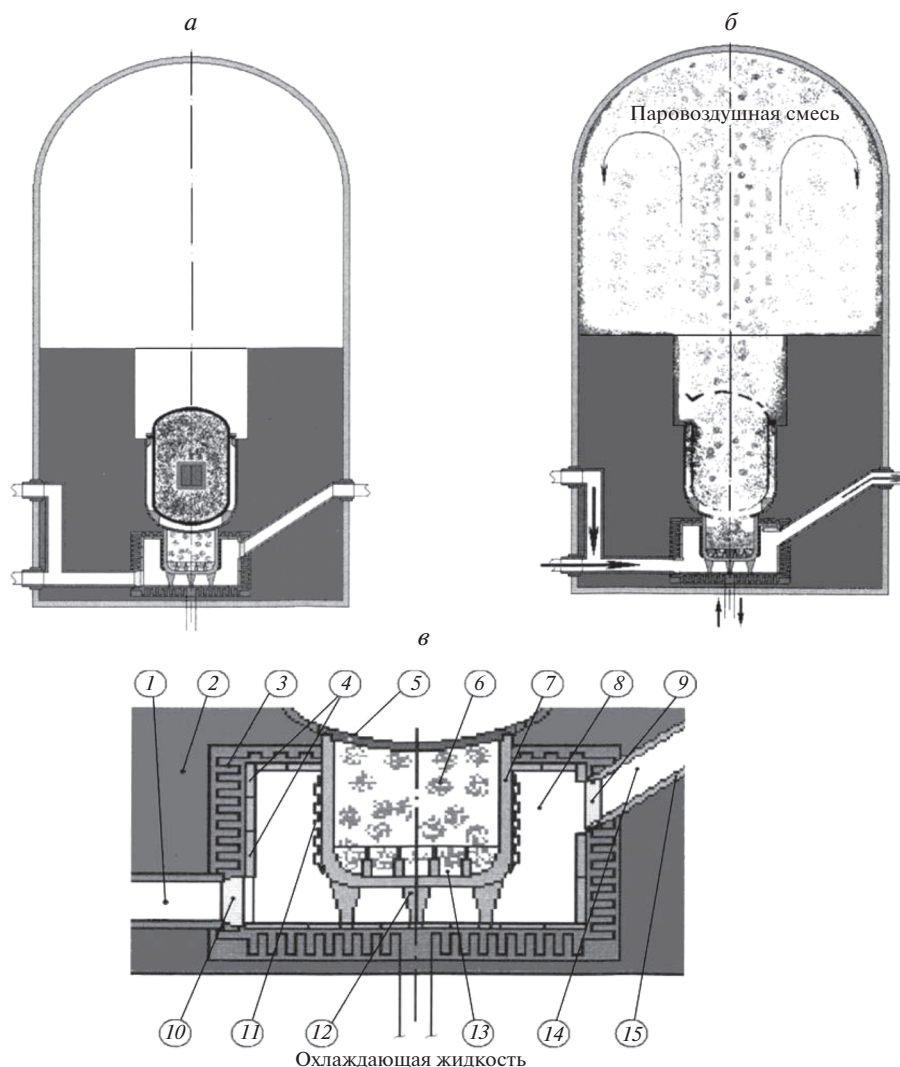
Учеными детально разработана идея Стенда Интегральных Исследований Тяжелых Аварий (СИИТА) применительно к энергоблокам с реакторами типа РБМК. СИИТА представляет собой достаточно сложное герметичное устройство типа “труба в трубе”, размещаемое в бассейне выдержки действующего энергоблока и имитирующее один Технологический Канал (ТК) в пределах активной зоны реактора. В процессе исследований предполагается осуществить имитацию мгновенного обезвоживания ТК при номинальных параметрах по мощности ТВС и в данной ситуации исследовать динамические процессы влияния остаточного энерговыделения на ТВЭЛы, на прочие конструктивные элементы ТВС, на ТК и другие конструктивные элементы активной зоны. Для улавливания и сбора расплавленных элементов, имитирующих активную зону, в СИИТА предусмотрено специальное устройство в виде ловушки из тугоплавкого материала, которое позволяет удалять из стенда отработанные элементы, вновь загружать стенд набором имитаторов, датчиков, нагревателей и конструкций и тем самым многократно использовать данный стенд.

В качестве ловушки из тугоплавкого материала может быть использована специальная емкость с крышкой из стеклокерамики длиной порядка 8 м и наружным диаметром порядка 150–200 мм, которая может герметично закрываться после завершения очередного эксперимента и разгерметизации СИИТА. Таким образом, все содержимое ловушки окажется надежно изолированным от окружающей среды, что может быть особенно важно в случае использования ОТВС, загружаемой в СИИТА с помощью РЗМ непосредственно из работающего реактора.

В настоящее время создаются разнообразныe стенды по исследованиям тяжелых аварий, в том числе с плавлением активной зоны и с работой защитной оболочки при разгерметизации корпуса реактора. В этой связи рассмотрен вопрос о возможностях использования стеклокерамических материалов и изделий для стендов тяжелых аварий с плавлением активной зоны, а также для локализации газо-аэрозольных радиоактивных загрязнений, выделяющихся в процессе подобных аварий.

В рассмотренном варианте, изображенном на рис. 8, “ловушка” для кориума расположена под дном шахты реактора, которая служит своеобразной крышкой для “ловушки” и одновременно является устройством, способным направлять кориум в полость “ловушки”.

Известные технологические способы изготовления крупногабаритных изделий из стеклокерамики и композиционных материалов в принципе позволяют создавать конструкции подобного предназначения, существующий практический опыт позволяет надеяться на успешное осуществление подобных планов, однако, требуется привлечение значительных финансовых средств для реализации в части необходимого технического оснащения, оборудования, материально-сырьевого обеспечения, технологической обработки и опытно-промышленного изготовления головных образцов [51].



**Рис. 8.** Вариант компоновки и функционирования пассивной системы безопасности для ядерного реактора корпусного типа с использованием температуростойких и высокопрочных изделий из кремнийсодержащих материалов при тяжелых авариях с разрушением корпуса и расплавлением активной зоны: состояние нормальной эксплуатации реактора (*а*), состояние проектной тяжелой аварии с разрушением корпуса и расплавлением активной зоны (*б*), основные элементы устройства подреакторного пространства (*в*): 1 – воздухоподводящий канал ЕЦ со шлюзом для затопления и удаления продуктов аварии, 2 – железобетонные конструкции, 3 – вспомогательная система принудительного водяного охлаждения, 4 – экран теплоизлучения, 5 – герметичная крышка ловушки для кориума, 6 – откамуированная полость ловушки для кориума с жертвенными материалами, 7 – ловушка для кориума, 8 – подреакторное пространство, 9 – шибер воздухоотвода, 10 – шибер воздухоподвода, 11 – высокотемпературное армирование ловушки, 12 – опорное устройство ловушки, 13 – делитель критмассы расплава, 14 – воздухоотводящий канал ЕЦ, 15 – тепловая защита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходный технологический процесс переработки природного сырья в кремниевый полуфабрикат и стеклокерамические изделия обладает универсальностью и позволяет

создавать специализированные производства для конечной стадии изготовления материалов и изделий с заранее заданными свойствами в широком диапазоне изменений с возможностью глубокой адаптации к специфическим отраслевым требованиям и возможностью реализации в конкретных проектно-конструкторских решениях;

Кремниевые технологии и производства являются энергоемкими, однако могут быть реализованы как экологически чистые производства, они практически не ограничены в сырьевых ресурсах и потенциально обладают способностью к энергетическому само обеспечению из возобновляемых природных источников;

Использование герметичных долговечных радиационно-термо-химически стойких композитных стеклокерамических оболочек, контейнеров и ТУКов для ОЯТ и РАО способно оказать существенное воздействие на все технологические процессы обращения с ОТВС и сопутствующих им РАО. Подобные технологические процессы могут распространяться на СТВС, ОТВС (в том числе с негерметичными ТВЭЛами) и прочие ВАО для ядерных реакторов любого типа, в том числе для ОЯТ находящегося, либо входящего в обращение по международным договорам;

Совместные инициативные мероприятия Концерна РОСЭНЕРГОАТОМ, ЗАО «РАО-ТЕХ» и ООО «НПФ Кварцевое стекло» совместно с ИХС РАН по подготовке к проведению НИР и ОКР в направлении использования стеклокерамики для обращения с РАО представляют интерес для всех предприятий отрасли.

Представляется актуальным и обоснованным расширение до отраслевого уровня масштаба предлагаемых мероприятий по внедрению стеклокерамических технологий и материалов в атомную энергетику с привлечением головных и специализированных отраслевых организаций, с разработкой общей комплексной программы и ее соответствующих разделов для детальной всесторонней проверки декларированных преимуществ и основных технико-экономических параметров. Комплексная, всеобъемлющая, долгосрочная программа должна включать в себя разнообразные пены, ампулы, вкладыши, контейнеры, ТУКи, ловушки для кориума, высокотемпературные химически стойкие аэрозольные фильтры, сорбенты, оборудование и технологии для переработки ОЯТ и прочие элементы, основанные на использовании стеклокерамики.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по производству стекла: [В 2 т.] / Под ред. И.И. Китайгородского, С.И. Сильвестровича. М. Госстройиздат, 1963. Т. 1. С. 558–585.
2. 60 Jahre Quarzglas, 25 Jahre Hochvakuumtechnik / Ed. by W.C. Heraeus. GmbH., Hanau, 1961. 343 p.
3. *Леко В.К., Комарова Л.А.* Исследование индукционного периода кристаллизации кварцевых стекол // Изв. АН СССР, Неорг. Материалы. 1971. Т. 7. № 12. С. 2240–2244.
4. *Ulmann D.R.* Crystal growth in glass-forming systems – a review // Advances in nucleation and crystallization in glasses. Columbus. 1972. P. 91–115.
5. *Яговкин В.С.* Кварциты и кварцевые пески. Месторождения Урала // Горный журнал. 1995. № 8. С. 69–80.
6. Геологоразведка и горная промышленность Бурятии: прошлое, настоящее, будущее / Под ред. В.И. Бахтина. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2002. 272 с.
7. *Непомящих А.И., Красин Б.А., Васильева И.Е.* Кремний для солнечной энергетики // Известия Томского политехнического университета. 2000. Т. 303. Вып. 1. С. 176–190.
8. *Петров Г.Н., Качева Т.М.* Рынок полупроводникового кремния: от сырья до электронных систем // Материалы электронной техники. 1999. № 4. С. 11–15.
9. *Бурьянов Ю.И., Борисова Л.А., Красильников П.А.* Кварцевое сырье важнейший вид минеральных ресурсов для высоко технологичных отраслей промышленности // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 9–12.
10. *Ялович Л.И., Татаринев А.В.* Гранулированный кварц – новый прогнозируемый вид минерального сырья Читинской области // Известия вузов. Геология и разведка. 2005. № 2. С. 49–53.
11. *Ясаманов Н.А.* К проблеме минерально-сырьевой базы кремния солнечного и микроэлектронного качества // Разведка и охрана недр. 1999. № 3. С. 7–8.

12. Ясаманов Н.А. Сырьевая база кремния для новейших технологий // Отечественная геология. 1999. № 1. С. 19–24.
13. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // Докл. АН. 2003. Т. 390. № 2. С. 219–223.
14. Спиридонов А.М., Воробьев Е.И., Непомнящих А.И., Роцектаев П.А., Халматов К.Т., Цуцар С.Д., Табинаев В.П., Федоров А.М., Романов В.С. Кварциты месторождения Бурал-Сарьдаг как крупнейшая сырьевая база сверхчистых кварцевых материалов // Сборник тезисов докладов Совещания “Кремний – 2004”. Иркутск: Изд-во Инта географии СО РАН, 2004. с. 32.
15. Федоров А.М., Будяк А.Е. Нетрадиционные типы кварцевого сырья как источник расширения минерально-сырьевой базы особо чистого кварца России // Материалы научной конференции молодых ученых ИНЦ СО РАН “Современные проблемы геохимии”. Иркутск: Изд-во Инта географии СО РАН. 2004. С. 44–47.
16. Федоров А.М., Макрыгина В.А., Будяк А.Е., Непомнящих А.И. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // Докл. АН. 2012. Т. 442. № 2. С. 244–249.
17. Ананьева Л.Г. Минералого-геохимическое исследование кварцитов Антоновской группы месторождений как источника высокочистого кварцевого сырья // Дисс. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2007. 143 с.
18. Аюржанаева Д.Ц. Сравнительный анализ месторождения кремнеземного сырья Бурал-Сарьдаг и Черемшанское // Минерагения Северо-Восточной Азии. Улан-Удэ: ИД “Экос”. 2011. С. 14–16.
19. Быдтаева Н.Г., Киселева Р.А., Милеева И.М. Прогнозно-поисковые модели месторождений особо чистого кварца // Отечественная геология. 2006. № 4. С. 57–63.
20. Быдтаева Н.Г., Киселева Р.А., Яшин В.Н. Геологические особенности формирования нового типа гранулированного кварца Гарганского кварценосного района (Восточный Саян) // Кварц. Кремнезем: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт. 2004. С. 185–187.
21. Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С., Щипцов В.В. Кварцевое сырье Карелии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2004. 226 с.
22. Данилевская Л.А., Щипцов В.В. Состояние и ресурсы минерально-сырьевой базы Республики Карелия // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 29–33.
23. Турашева А.В., Шатнов Ю.А. Геолого-экономические аспекты освоения кварценосных районов России на особо чистое кварцевое сырье // Отечественная геология. 2006. № 4. С. 64–66.
24. Карев Д.И., Хрусталева В.К., Гальченко В.К., Аюржанаева Д.Ц. Геология и генезис Черемшанского месторождения кремнеземного сырья (Западное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 4. С. 334–345.
25. Murray Lines. High purity quartz supply & demand: презентация доклада на In-dian Minerals & Markets Forum 2019, 18–20 November 2019, Mumbai [Электронный ресурс] // URL: <http://imformed.com/wp-content/uploads/2019/11/LINES>.
26. Щипцов В.В., Бубнова Т.П., Светова Е.Н., Скамницкая Л.С. Кварцевое сырье Карело-Кольского региона: Основные итоги исследований. // Труды Карельского научного центра РАН. 2020. № 10. С. 5–25.
27. Светова Е.Н., Бубнова Т.П., Букчина О.В. Высококремнистые породы центральной Карелии – потенциальный источник кварцевого сырья // Труды Карельского научного центра РАН. 2020. № 6. С. 106–116.
28. Галиахметова Л.Х., Быдтаева Н.Г., Непряхин А.Е. Перспективы Мало-Чипикетской кварценосной зоны на кварцевое сырье высокого качества // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 3. С. 99–106.
29. Иеуменцева М.А. Кварцевые обособления в сланцах и амфиболитах Восточно-Уфалейской зоны как источник кварцевого сырья (Южный Урал) // Литосфера. 2019. Т. 19. № 4. С. 588–597.
30. Кабанова Л.Я., Анфилогов В.Н., Иеуменцева М.А. Результаты петрографического изучения кварцитов хребта Алабия как возможного источника кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. 2017. № 1. С. 19–25.
31. Волков П.С. Получение высокочистого кварцевого концентрата из кианитовых кварцитов // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2015. № 6. С. 66–72.
32. Раков Л.Т. Кварцевое сырье Карело-Кольского региона: о природе образования и генетическом значении субмикроскопических структурных неоднородностей в кварце // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2015. № 7. С. 164–168.
33. Быдтаева Н.Г. Метасоматические кварциты Восточно-Уфалейской высокобарической зоны новый геолого-технологический тип высокочистого кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. 2015. № 4. С. 34–41.

34. *Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю., Сапожников А.Н., Паклин А.С.* Исследование процессов кристаллизации стекла из кварцитов месторождения Бурал-Сардык // География и природные ресурсы. 2016. № 6. С. 60–64.
35. *Непомнящих А.И., Демина Т.В., Жабоедов А.П., Елисеев И.А., Лесников П.А., Лесников А.К., Паклин А.С., Романов В.С., Сапожников А.Н., Сокольников Ю.В., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю.* Оптическое кварцевое стекло на основе “суперкварцитов” Восточного Саяна // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 3. С. 288–295.
36. *Зверев В.А., Кривоустова Е.В., Точилина Т.В.* Оптические материалы. Часть 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. СПб: СПб НИУИТМО, 2013. 248 с.
37. *Боганов А.Г., Попов С.А., Руденко В.С., Черемисин И.И., Карасик А.А., Елисеев Н.П., Вальцен Е.Г.* Установка для наплава и компрессии блоков особо чистого кварцевого стекла. Описание к авторскому свидетельству SU 1655917 A1, опубликовано 15.06.91.
38. *Боганов А.Г., Вальцен Е.Г., Черемисин И.И., Руденко В.С., Елисеев Н.П.* Способ получения порошкообразного синтетического диоксида кремния. Описание к авторскому свидетельству SU 1 376 488 A1. Опубликовано 30. 11. 1994.
39. *Насыров Р.Ш., Бодунов Б.П., Кузьмин В.Г., Сагдеев К.Б., Тюхова Г.Н.* Способ выплавки кварцевого стекла. Патент RU 2731764 C1, опубликовано 08.09. 2020.
40. *Карелин А.И., Карелин В.А., Шпунт Л.Б., Черемисин И.И., Попов С.А.* Способ получения изотропного оптически прозрачного безгидроксильного кварцевого стекла. Патент RU 2080308 C1, опубликовано 27.05.1997.
41. *Жабоедов А.П.* Научное обоснование и разработка технологии переработки природных кварцитов Восточного Саяна на основе химического обогащения. Дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 2021 г.
42. *Прянишников В.П.* Кварцевое стекло. Москва: Промстройиздат, 1956. 80 с.
43. *Лесников П.А., Лесников А.К.* Устройство для получения крупногабаритных труб непрерывным способом из минерального или синтетического кварцевого сырья. Патент РФ на полезную модель №167487 Приоритет от 04.07.2016 г.
44. *Лесников А.К., Мэнцюань Цзян.* Установка для непрерывного получения кристобалита. Патент РФ №2308416 Приоритет от 25.01.2006 г.
45. *Лесников А.К., Андрианов В.И., Громков Б.К., Лесников П.А.* Плавно-формирующее устройство для получения непрерывных волокон из стеклообразных материалов. Патент РФ на полезную модель №74383 Приоритет от 07.02.2008 г.
46. *Пивинский Ю.Е., Ромашин А.К.* Кварцевая керамика. М. “Металлургия”, 1974. 264 с.
47. *Пивинский Ю.Е.* Кварцевая керамика, ВКВС и керамбетоны. История создания и развития технологий. СПб.: Политехника-принт, 2018. 360 с.
48. *Русин М.Ю.* Проектирование головных обтекателей ракет из керамических и композиционных материалов. Учебное пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 64 с.
49. *Суздальцев Е.И.* Свойства кварцевой керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 7–8. С. 21–34.
50. *Карелин А.И., Шпунт Л.Б.* Упаковка высокоактивных отходов (ВАО) с использованием кварцевого стекла для длительного хранения с последующим захоронением. Радиевый институт им. В.Г. Хлопина: К 75-летию со дня основания. 1997 г.
51. Протокол № 24/2 от 18 мая 2002г. Совместного заседания химико-технологической секции НТС НИТИ им. А.П. Александрова и секции радиационной химии НТС ЛСК “Родон” тема “Разработка перспективных возможностей применения кремнийсодержащих материалов и стеклокерамических изделий для атомной энергетики и охраны окружающей среды”.

---

---

## РАДИАЦИОННО-СТОЙКИЕ GERMANOSILIKATNYE MNOGOMODOVYE VOLOKONNYE SVETOVODY

© 2022 г. Д. Р. Девятьяров<sup>1</sup>, \*, М. А. Ероньян<sup>1, 2</sup>, А. Ю. Кулеш<sup>1</sup>,  
И. К. Мешковский<sup>2</sup>, К. В. Дукельский<sup>3</sup>

<sup>1</sup>АО “Концерн “Центральный научно-исследовательский институт “Электроприбор”,  
Малая Посадская, 30, Санкт-Петербург, 197046 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Национальный исследовательский университет информационных  
технологий, механики и оптики (ИТМО), Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

<sup>3</sup>АО “НПО “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”,  
ул. Бабушкина, 36/1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

\*e-mail: parkur89@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.02.22 г.

После доработки 16.03.22 г.

Принята к публикации 05.04.22 г.

Рассмотрено влияние  $\gamma$ -облучения на оптические потери на длине волны 1.31–1.55 мкм многомодовых кварцевых волоконных световодов с сердцевинной, легированной 20 мол. %  $\text{GeO}_2$ . Германиевые кислородно-дефицитные центры в материале сердцевины являются основной причиной низкой радиационной стойкости таких оптических волокон. Устранение этих дефектов в процессе MCVD технологии изготовления заготовок снижает наведенное радиацией затухание в германосиликатных световодах до уровня, близкого к световодам с сердцевинной из чистого кварцевого стекла. Увеличение наведенных радиацией оптических потерь в исследованных волокнах в значительной степени обусловлено вкладом релеевского рассеяния.

**Ключевые слова:** оптические волокна, германосиликатные световоды,  $\gamma$ -облучение, радиационно-наведенное затухание, радиационная стойкость, рассеяние

**DOI:** 10.31857/S0132665122040060

### ВВЕДЕНИЕ

Широко используемые в линиях оптической связи германосиликатные волоконные световоды (ГВС) существенно уступают по радиационной стойкости фторсиликатным волоконным световодам (ФВС) с сердцевинной из чистого кварцевого стекла и оболочкой, легированной фтором [1].

Тем не менее, есть информация [2], что легированные 20 мол. %  $\text{GeO}_2$  многомодовые кварцевые световоды являются более радиационно-стойкими, чем ФВС.

Радиационно-наведенное затухание (РНЗ) ФВС обусловлено двумя основными дефектами: примесным хлором [3] и “дырками” на немостиковом атоме кислорода [4]. Хлор входит в стекло при осаждении слоев чистого кварцевого стекла в хлорсодержащей атмосфере. Образованию второго дефекта способствуют окислительные условия получения кварцевого стекла сердцевины [5]. Эти два основных дефекта стеклообразной матрицы из чистого кварцевого стекла создают РНЗ на поглощение в видимом и ультрафиолетовом участках оптического спектра и порождают структурные неоднородности в сетке кварцевого стекла и, как следствие, РНЗ на рассеяние в спектраль-

ной области особой его прозрачности (1.3–1.6 мкм) [6]. Дефицит кислорода в кварцевом стекле сердцевины ФВС исключает образование “дырок” на немостиковом атоме кислорода и способствует существенному снижению РНЗ [7].

Причины, вызывающие понижение радиационно-оптической устойчивости (РОУ) чистого кварцевого стекла при его легировании  $\text{GeO}_2$ , действуют противоположным образом. Так, присутствие хлора [8] в сердцевине ГВС повышает их РОУ, в то время как восстановление стекла германосиликатной сердцевинной приводит к образованию чувствительных к облучению германиевых кислородно-дефицитных центров (ГКДЦ) [9]. В многомодовых ГВС, изготовленных методом модифицированного химического парофазного осаждения (MCVD), центральная часть (до 25%) стекла сердцевинной содержит ГКДЦ [10]. Поэтому РНЗ изготавливаемых MCVD методом одномодовых ГВС с 4.5 мол. %  $\text{GeO}_2$  в сердцевине после дозы  $\gamma$ -облучения 1.25 кГр может достигать 450 дБ/км на длине волны 1.55 мкм [11].

Доминирующим механизмом РНЗ в ближней инфракрасной области спектра является рассеяние, а не поглощение излучения [5, 12]. Поэтому РНЗ ГВС зависит также от РОУ материала оболочки и свойств полимерного защитного покрытия [13, 14].

Сопоставление причин РНЗ с сердцевинной из чистого и легированного  $\text{GeO}_2$  кварцевого стекла открывает новые технологические подходы для повышения РОУ многомодовых ГВС.

Цель настоящей работы заключалась в анализе механизмов, определяющих РНЗ при  $\lambda = 1.3\text{--}1.55$  мкм материалов оболочки и сердцевинной с 20 мол. %  $\text{GeO}_2$  для многомодовых ГВС, изготовленных MCVD методом, при устранении газофазным травлением центральной зоны заготовки, содержащей ГКДЦ.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На MCVD комплексе изготовлены две заготовки для многомодовых ГВС № 1 и № 2 со ступенчатым профилем показателя преломления сердцевинной.

На внутреннюю поверхность метровой кварцевой трубы с наружным диаметром 25 мм и толщиной стенки 3 мм наносили слои оболочки и сердцевинной. Последующим сжатием трубы при температуре 2200–2250°C уменьшали диаметр внутреннего канала до 2–3 мм. В процессе этой операции трубу продували кислородом, содержащим  $10^{-6}$  и  $5 \times 10^{-3}$  мас. % влаги для заготовки 1 и 2 соответственно. Перед окончательным сжатием трубы в штабик-заготовку проводили операцию внутреннего газофазного травления [15] смесью  $\text{SF}_6$  и кислорода при температуре 1700–1800°C. В процессе этой операции удаляли до 30% внутреннего слоя сердцевинной, содержащего ГКДЦ. Окончательное сжатие трубы в штабик-заготовку осуществляли при температуре 2250°C.

Содержание  $\text{GeO}_2$  в сердцевинной этих заготовок  $\approx 20$  мол. %. Оболочка заготовки ГВС № 1 легирована 1.5 мол. %  $\text{P}_2\text{O}_5$  и дополнительно фтором для компенсации изменения показателя преломления кварцевого стекла, связанного с введением фосфора. В заготовке ГВС № 2 оболочка состояла из чистого кварцевого стекла.

Разность показателей преломления чистого кварцевого стекла сердцевинной и оболочки ( $\Delta n$ ), измеренная на рефрактометре Р-101 для обеих заготовок была одинаковой, равной 0.03, что соответствует содержанию в кварцевом стекле 20 мол. %  $\text{GeO}_2$ . Их геометрические параметры, измеренные на этом же приборе, представлены в табл. 1.

Из заготовок, нагретых в графитовой печи до температуры  $\approx 2150^\circ\text{C}$ , вытягивали волокна диаметром 60, 125 и 160 мкм с нанесением полимерного УФ-отверждаемого эпоксиакрилатного покрытия. Обозначение ГВС состояло из номера заготовки и величины диаметра волокна, разделенных косой линией.



**Таблица 1.** Параметры заготовок

№ ГВС	Диаметр заготовки, мм	Диаметр сердцевины, мм	Диаметр оболочки, мм
1	15.2	4	5.6
2	14.9	2.4	4

Спектральную зависимость оптических потерь световодов определяли методом обрыва, сравнения пропускания излучения для короткого и длинного отрезков волокна с использованием анализатора оптического спектра марки Yokogawa AQ6370C. Измерения оптических потерь до 20 дБ/км и более производили на отрезках волокна длиной 200 и 20 м соответственно.

РНЗ измеряли при комнатной температуре. Свернутый в бухту отрезок ГВС облучали источником  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  на установке К-120000. Мощность облучения величиной 1 Gy/s задавали определенным расстоянием волокна от источника излучения. Для однородности радиационного поля в пределах 10% бухту волокна изгибали по форме поверхности источника  $\gamma$  излучения. Величина зондирующего сигнала на длине волны 1.31 и 1.55 мкм была в пределах 3–5  $\mu\text{W}$ , выше которого возможно фотообесцвечивание радиационных дефектов [2]. В радиационно-безопасную зону измерительного оборудования (FOD-1208 Optical Tester) зондирующее излучение передавали по 20 метровым отрезкам испытуемого волокна. Регистрируемое прибором РНЗ в процессе облучения колебалось в пределах  $\pm 5\%$ . Результаты этих измерений представлены слаженной линией.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

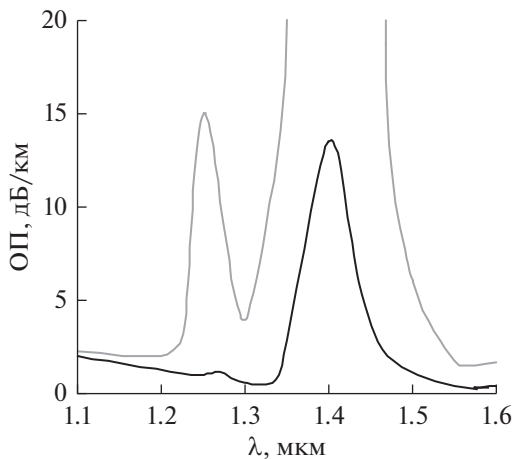
Спектр исходных оптических потерь ГВС 1/125 и ГВС 2/160 содержит полосы поглощения ОН-группами (рис. 1), свидетельствующие об их содержании на уровне 0.5 и 6 ppm соответственно. Поэтому оптические потери для этих световодов на длине волны 1.55 мкм существенно отличались: 0.4 и 2 дБ/км.

ГВС из заготовки № 1 имели высокий уровень РНЗ (рис. 2), что обусловлено влиянием фосфора, содержащегося в оболочке. Ранее также было отмечено, что оболочка световода, легированная фосфором, существенно снижает их РОУ [13]. Близкие значения РНЗ при  $\lambda \leq 1$  мкм для волокон разного диаметра (ГВС 1/60 и ГВС 1/125) могут свидетельствовать о том, что излучение не проникает в оболочку, и она не влияет на РОУ ГВС.

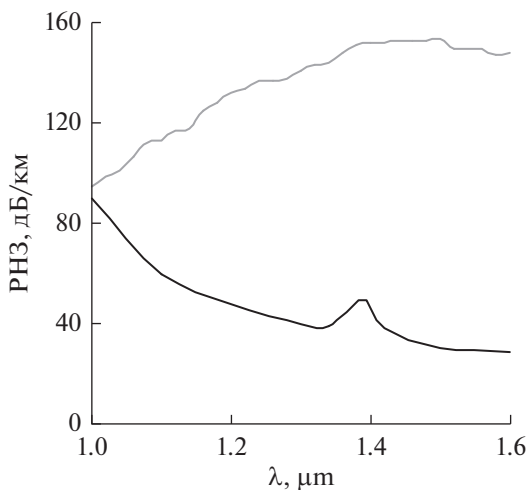
После удаления полимерного покрытия с облученного ГВС 1/125 потери РНЗ снизились (рис. 3). Этот факт обусловлен блокировкой выхода рассеянного в сердцевине излучения в окружающую среду из-за большой разницы показателей преломления стекла оболочки и воздуха.

Зависимость разницы РНЗ от  $1/\lambda^4$  для ГВС 1/125 до и после удаления покрытия ( $\Delta$  РНЗ) может свидетельствовать о релеевском рассеянии в ближней инфракрасной спектральной области (рис. 4). Не зависящее от длины волны увеличение оптических потерь ( $\approx 8$  дБ/км) обусловлено, вероятно, неоднородностями стекла с размером более длины волны излучения [17].

На длине волны 1.31 мкм световоды разного диаметра ГВС 2/60 и ГВС 2/160 при облучении ведут себя одинаково (рис. 5). Однако с увеличением длины волны излучения световод меньшего диаметра имеет более высокий уровень РНЗ. Это может быть обусловлено разной толщиной оболочки из кварцевого стекла. Поэтому с уменьшением диаметра волокна увеличивается доля излучения необратимо проникающего в полимерную эпоксиакрилатную оболочку, показатель преломления которой выше, чем у



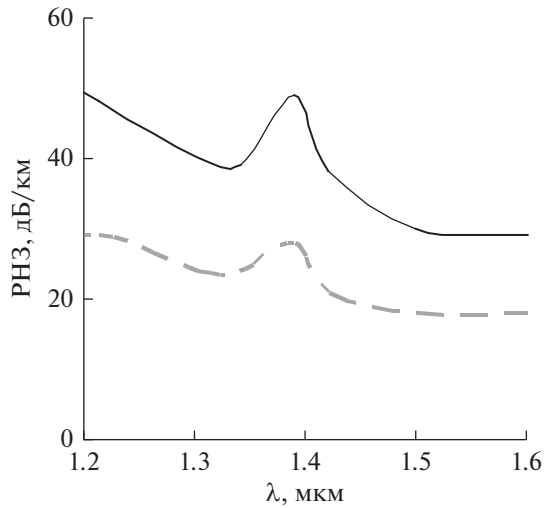
**Рис. 1.** Спектральная зависимость оптических потерь ГВС 1/125 (черная линия) и ГВС 2/160 (серая линия) до облучения.



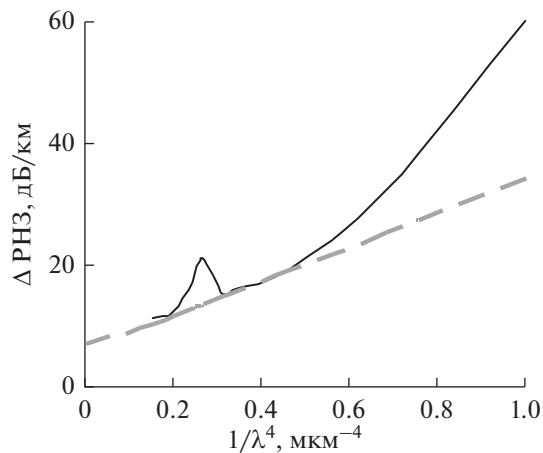
**Рис. 2.** Спектральная зависимость РНЗ для ГВС 1/60 (серая линия) и для ГВС 1/125 (черная линия). Измерения проводили через сутки после облучения дозой 1 кГр.

кварцевого стекла. Ранее аналогичное явление обнаружено для многомодовых ФВС с разной толщиной оболочки [17].

РНЗ коммерческого одномодового ГВС SMF 28 существенно выше, чем у исследуемых многомодовых световодов с оболочкой из чистого кварцевого стекла (рис. 5), что обусловлено высоким содержанием дефектных ГКДЦ. Проникающее в полимерную оболочку излучение рассеивается в окружающую среду [18], несмотря на то, что у воздуха показатель преломления существенно ниже.



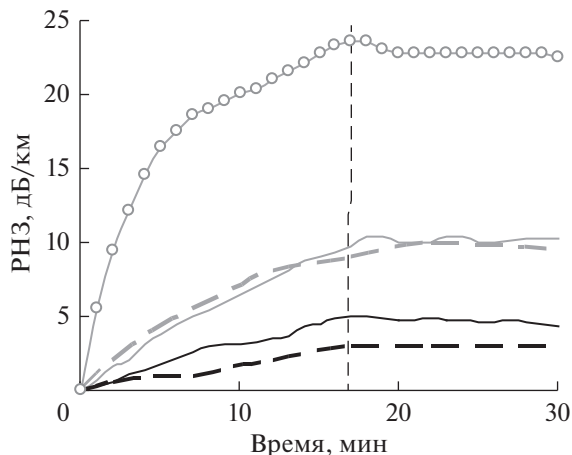
**Рис. 3.** Спектральная зависимость РНЗ ГВС 1/125 с покрытием (черная линия) и после его удаления (серая линия). Измерения проводили через сутки после облучения дозой 1 кГр.



**Рис. 4.** Сопоставление  $\Delta$ РНЗ при удалении полимерного покрытия для ГВС 1/125 (сплошная линия) с релейской зависимостью (пунктирная линия).

РНЗ наших многомодовых ГВС с 20 мол. %  $\text{GeO}_2$  в сердцевине сопоставимо с РНЗ многомодовых световодов с сердцевиной из чистого кварцевого стекла фирмы Nufern [17] (табл. 2).

Использование в MCVD процессе тонкостенных опорных кварцевых труб приводит к снижению температуры высокотемпературного сжатия заготовки и, как следствие, к снижению концентрации ГКДЦ. Это способствует повышению РОУ ГВС, для которых РНЗ с 10 мас. %  $\text{GeO}_2$  в сердцевине при дозе гамма-облучения 1 кГр не превышают 4 дБ/км на длине волны 1.55 мкм [19].



**Рис. 5.** Зависимость РНЗ на длине волны 1.31 (серые линии) и 1.55 мкм (черные линии) для ГВС 2/60 (сплошные линии), ГВС 2/160 (пунктирные линии) и ГВС SMF 28 (линия с маркерами), измеренная в процессе и после 17 мин облучения.

В процессе гамма облучения эпоксиакрилатная оболочка выделяет водород, который устраняет НВОС, способствуя повышению радиационной стойкости световодов с сердцевиной из чистого кварцевого стекла [20]. Такое явление для ГВС может привести к образованию ГКДЦ и снижению РОУ, так как в отличие от световодов с сердцевиной из чистого кварцевого стекла для ГВС не водород, а кислород способствует радиационной стойкости [21].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты исследований РОУ ГВС выявили основные факторы, влияющие на РНЗ таких оптических волокон. Наличие фосфора в оболочке ГВС существенно снижает их РОУ, а специфика MCVD процесса их изготовления приводит к восстановлению германосиликатного стекла сердцевины с образованием чувствительных к радиации ГКДЦ. Изменение РНЗ в ближней инфракрасной области оптического спектра связано с ростом релеевского рассеяния и поэтому определяется также материалом полимерного защитного покрытия. Удаление ГКДЦ из сердцевины высоко легированных  $\text{GeO}_2$  многомодовых световодов с оболочкой из кварцевого стекла показало возможность достижения для них РОУ сопоставимой с ФВС с сердцевиной из чистого кварцевого стекла.

**Таблица 2.** Сравнение РОУ на длине волны 1.31 мкм при дозе облучения 500 Гр исследованного многомодового ГВС с аналогами фирмы Nufem

Обозначение световода	Состав сердцевины	Лигатура оболочки	РНЗ, дБ/км
ГВС 2/160	$0.8\text{SiO}_2 + 0.2\text{GeO}_2$	—	3
GR62/5/125-24-НТА	$\text{SiO}_2$	F	4.84
GR100/140-24-НТА	—	F	5.35

## БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов выражает благодарность академику РАН проф. В.Г. Пешехонову за поддержку настоящей работы и директору НТК “Ядерная физика” В.Н. Ломасову за радиационную обработку световодов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Girard S., Kuhnenn J., Gusarov A., Brichard B., Van Uffelen M., Ouerdane Y., Boukenter A., Marcandella C. Radiation Effects on Silica-Based Optical Fibers: Recent Advances and Future Challenges // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2013. V. 60. № 3. P. 2015–2036.
2. Sanada K., Shamoto T., Inada K. Radiation resistance characteristics of graded index fibre with a core of Ge-F-doped or B and F-codoped SiO<sub>2</sub> glass // J. Non-Cryst. Solids. 1995. V. 189. P. 283–290.
3. Nagasawa K., Tanabe M., Yahagi K. Gamma-ray-induced absorption bands in pure-silica-core fibers // Jpn. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. P. 1608–1613.
4. Morana A., Cannas M., Girard S., Boukenter A., Vaccaro L., Perisse J., Mace J.-R., Ouerdane Y., Boscaino R. Origin of the visible absorption in radiation-resistant optical fibers // Opt. Mater. Express. 2013. V. 3. P. 1769–1777.
5. Hanafusa H., Hibino Y., Yamamoto F. Drawing condition dependence of radiation-induced loss in optical fibers // Ell. Lett. 1986. V. 22. № 2. P. 106–108.
6. Bisyarin M.A., Dukelskiy K.V., Eronyan M.A., Komarov A.V., Lomasov V.N., Meshkovskiy I.K., Reutsky A.A., Shcheglov A.A., Ustinov S.V. Radiation-induced loss of silica optical fibers with fluorine-doped cladding // Mater. Res. Express 1986. V. 22. № 2. P. 106–108.
7. Tomashuk A.L., Dianov E.M., Golant K.M., Khrapko R.R., Spinov D.E. Performance of special radiation-hardened optical fibers intended for use in the telecom spectral windows at a megagray level // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1998. V. 45. № 3. P. 1566–1569.
8. Shibata S., Nakahara M. Fluorine and chlorine effects on radiation-induced loss for GeO<sub>2</sub>-doped silica optical fibers // J. of Lightw. Technol. 1985. V. LT-3. № 4. P. 860–863.
9. Dong L., Pinkstone J., Russell P.St.J., Payne D.N. Ultraviolet absorption in modified chemical vapor deposition preforms // J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. № 10. P. 2106–2111.
10. Di Francesca D., Boukenter A., Agnello S., Girard S., Alessi A., Paillet P., Marcandella C., Richard N., Gelardi F.M., Ouerdane I.Y. X-ray irradiation effects on fluorine-doped germanosilicate optical fibers // Optical Materials Express. 2014. V. 4. № 8. P. 1683.
11. Ju S., Watekar P.R., Ryu Y.-T., Lee Y., Kang S.G., Kim Y., Linganna K., Kim Y.H., Han W.-T. Fabrication and Gamma-Ray Irradiation Effect on Optical and Mechanical Properties of Germanosilicate Glass Fibers with Inner Cladding of B and F Doped Silica Glasses // Fiber and Integrated Optics. 2019. V. 38. № 4. P. 191–207.
12. Wen J., Peng G.-D., Luo W., Xiao Z., Chen Z., Wang T. Gamma irradiation effect on Rayleigh scattering in low water peak single-mode optical fibers // Optics Express. 2011. V. 19. №. 23. P. 232271–23278.
13. Girard S., Keurincq J., Ouerdane Y., Meunier J.-P., Boukenter A. Gamma-rays and pulsed X-ray radiation responses of germanosilicate single-mode optical fibers: Influence of cladding codopants // J. Lightw. Technol. 2004. V. 22. P. 1915–1922.
14. Gao Y., Feng G., Liu Y., Zhou S., Zhu S. The Loss of Optical Fiber with Pure Quartz Core and Fluorine-Doped Glass Cladding // Optics and Photonics Journal. 2013. V. 3. P. 117–121.
15. Mazzaresse D., Oulundsen G.E., McMahon T.F., Owsiany M.T. Method of collapsing a tube for an optical fiber preform, Patent US 6718800 B2 (08.03.1999).
16. Ainslie B.J., Beales K.J., Day C.R. and Rush J.D. Interplay of design parameters and fabrication condition on the performance of monomode fibers made by MCVD // IEEE J. Quant. Electron. 1981. V. QE-17. № 3. P. 854–857.
17. Alam M., Abramczyk J., Manyam U., Farroni J., Guertin D. Performance of optical fibers in space radiation environment // Proc. 6th Internat. Conf. on Space Optics, June 2006.
18. Bisyarin M.A., Eronyan M.A., Kulesh A.Yu., Meshkovskiy I.K., Reutsky A.A., Shcheglov A.A., Ustinov S.V. Light-emitting optical fibers with controllable anomalous small-angle scattering // Journal of the Optical Society of America B. 2017. V. 34. № 11. P. 2396–2399.
19. Anokin E.V., Guryanov A.N., Gusovsky D.D., Dianov E.M., Mashinsky V.M., Miroshnichenko S.I., Zverev Y.B., UV and gamma radiation damage in silica glass and fibres doped with germanium and cerium // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 65. 1992. P. 392–396.
20. Deparis O., Griscom D.L., Megret P., Decreton M., Blondel A. Influence of the cladding thickness on the evolution of the NBOHC band in optical fibers exposed to gamma radiations // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 216. P. 124–128.
21. Di Francesca D., Agnello S., Girard S., Alessi A., Marcandella C., Paillet P., Boukenter A., Gelardi F.M., Ouerdane Y. O<sub>2</sub>-loading treatment of Ge-doped silica fibers: a radiation hardening process // J. Lightw. Techn. 2016. V. 34. P. 2311–2316.

---

---

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА

© 2022 г. Ю. А. Аликина<sup>1</sup>, \*, Е. Ю. Бразовская<sup>1</sup>, Н. М. Василенко<sup>1</sup>, О. Ю. Голубева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

*\*e-mail: morozowa\_u\_a@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.02.2022 г.  
После доработки 17.03.2022 г.  
Принята к публикации 05.04.2022 г.

Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов со значениями рКа в интервале от –4.4 до 14.2 проведено изучение функционального состава поверхности пористых силикатных сорбентов различной морфологии и химического состава. В качестве объектов исследования были использованы синтетические силикаты, полученные в гидротермальных условиях (слоистые силикаты со структурой монтмориллонита, алюмосиликаты подгруппы каолинита со сферической, пластинчатой и наногубчатой морфологиями, каркасные алюмосиликаты (цеолит Beta)), и природный нанотрубчатый галлуазит. Проведено сравнение свойств исследуемых образцов с характеристиками широко используемого сорбента – активированного угля. Анализ функционального состава поверхности показал потенциальную возможность применения пористых алюмосиликатов в качестве альтернативных медицинских сорбентов, в том числе в качестве селективных гемосорбентов.

**Ключевые слова:** алюмосиликаты, активные центры, гидротермальный синтез, монтмориллонит, каолинит, галлуазит, нанотрубки, сферические частицы, наногубки

**DOI:** 10.31857/S0132665122040023

Пористые алюмосиликаты отличаются разнообразием структур и могут обладать уникальными сорбционными характеристиками, определяющимися их строением, химическим составом и морфологией частиц [1–3]. Использование уникальных свойств таких объектов может позволить решить целый ряд задач медицины, связанных с сорбционными процессами, в частности решить задачу разработки эффективных гемосорбентов. На настоящий момент ни один из представленных на рынке гемосорбентов не отвечает полностью всем требованиям, предъявляемым к таким материалам, а именно – сорбент должен обладать высокой сорбционной емкостью по отношению к токсинам и метаболитам, селективностью и выдерживать определенные методы стерилизации без потери основных свойств, обладать относительно низкой стоимостью [4, 5].

Указанная проблема может быть успешно решена при использовании синтетических алюмосиликатов с заданными характеристиками, обладающих высокими сорбционными свойствами и гемосовместимостью за счет отсутствия в них примесных фаз, контролируемым химическим и дисперсионным составом, свойствами поверхности, а также определенной морфологией частиц и заданной пористостью в широ-

ком диапазоне (от нано- до макро- и мезопор), позволяющей осуществлять адсорбцию биологических молекул и метаболитов разного размера.

Авторами ранее были разработаны подходы к получению целой линейки пористых алюмосиликатов с различной морфологией – каркасных алюмосиликатов (цеолиты различных структур), слоистых силикатов различного химического состава, а также алюмосиликатов со сферической, нанотрубчатой и наногубчатой морфологиями [2, 3, 6–8], которые могут рассматриваться в качестве эффективных медицинских сорбентов.

Сорбционная способность материалов в значительной мере определяется различного рода взаимодействиями сорбат–сорбент [9, 10]. Согласно современным представлениям [11], поверхность адсорбентов бифункциональна и представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Их сила и концентрация зависят от условий синтеза, модифицирующих добавок, содержания примесей, других факторов, и определяют сорбционную и реакционную способность поверхности [12].

Кислотно-основные свойства различных материалов давно и интенсивно изучаются, главным образом в связи с их адсорбционными и каталитическими свойствами [13–16]. В частности, кислотно-основной характер активных центров на поверхности оксидных минералов во многом определяет их поведение в природной среде, взаимодействие с поровым раствором и является причиной образования геохимических барьеров [17, 18].

Значительное внимание к изучению кислотно-основных свойств поверхности уделяют исследователи, работающие в области синтеза цеолитов и катализаторов на их основе. Это обусловлено тем, что кислотность цеолитов, природа кислотных центров и распределение их по силе оказывают существенное влияние на каталитические характеристики цеолитосодержащих катализаторов. Изучению связи между распределением кислотно-основных центров на поверхности цеолитов и других пористых алюмосиликатов с их сорбционными характеристиками внимание практически не уделялось. Так, в работе [19] обнаружена зависимость сорбционной емкости образцов (на примере тиамин гидрохлорида) от свойств поверхности цеолитов, а именно от концентрации льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) с рКа 14.2. Зависимости сорбционной способности образцов от их пористо-текстурных обнаружено не было.

Таким образом, можно констатировать, что синтетические пористые алюмосиликаты могут быть рассмотрены как альтернатива другим сорбентам медицинского назначения, в частности – активированным углям. При этом распределение активных центров на их поверхности еще мало изучено.

В условиях направленного гидротермального синтеза были получены пористые алюмосиликаты разнообразных структур с заданными свойствами – определенным фазовым и химическим составом, размером частиц и морфологией, пористо-текстурными и сорбционными характеристиками. В частности, были получены образцы слоистых силикатов со структурой монтмориллонита, цеолиты Beta, и слоистые силикаты подгруппы каолинита с различной морфологией частиц – пластинчатой, сферической и наногубчатой. В качестве образца с нанотрубчатой морфологией был использован коммерческий галлуазит (Sigma-Aldrich, США). Все образцы были синтезированы с использованием ранее описанных методик [2, 3, 6]. Цеолит Beta перед исследованием был прокален при 550°C для удаления воды и органического темплата, и переведен в H<sup>+</sup>-форму.

Функциональный состав поверхности полученных композиционных порошков исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями рКа в интервале от –4.4 до 14.2, которые селективно сорбируются на поверхностных функциональных группах с соответствующими значениями рКа, согласно

**Таблица 1.** Химический состав исследуемых образцов

Минералогическое название	Химическая формула (по синтезу)	Морфология частиц	Содержание, мас. %			
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	П.п.п.
Монтмориллонит (Al0)	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Слои	59.39	0	28.63	11.45
Каолинит	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub>	Сферы	44.74	37.22	0	14.74
Каолинит	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub>	Пластинки	45.84	39.48	0	14.05
Каолинит	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub>	Губки	43.77	36.14	0	15.79
Галлуазит	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Трубки	46.22	36.38	0	16.04
Цеолит Beta	Na <sub>7</sub> [Al <sub>7</sub> Si <sub>57</sub> O <sub>128</sub> ]·nH <sub>2</sub> O	Сферы	69.38	8.54	0*	20.09

\* Также присутствуют Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O в количествах 0.3 и 0.2 мас. % соответственно. П.п.п. – потери при прокаливании.

методике, подробно описанной в [20, 21]. Содержание соответствующих центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов при длинах волн, соответствующих и максимумам поглощения, с использованием спектрофотометра LEKISS2109UV. В соответствии с [22] индикаторы с наиболее низкими (как правило, отрицательными) значениями рКа селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа (содержащих неподеленную электронную пару и способных к диссоциативной адсорбции молекул воды с отщеплением и захватом протона). Далее, по мере увеличения величины рКа индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренстедовских кислотных (рКа = 0–7, поверхностные группы OH с тенденцией к отщеплению протона), бренстедовских основных (рКа = 7–14, поверхностные группы OH с тенденцией к отщеплению всего гидроксила) и на льюисовских кислотных центрах (рКа > 14, атомы со свободной орбиталью, способные к диссоциативной адсорбции воды с отщеплением и захватом гидроксила).

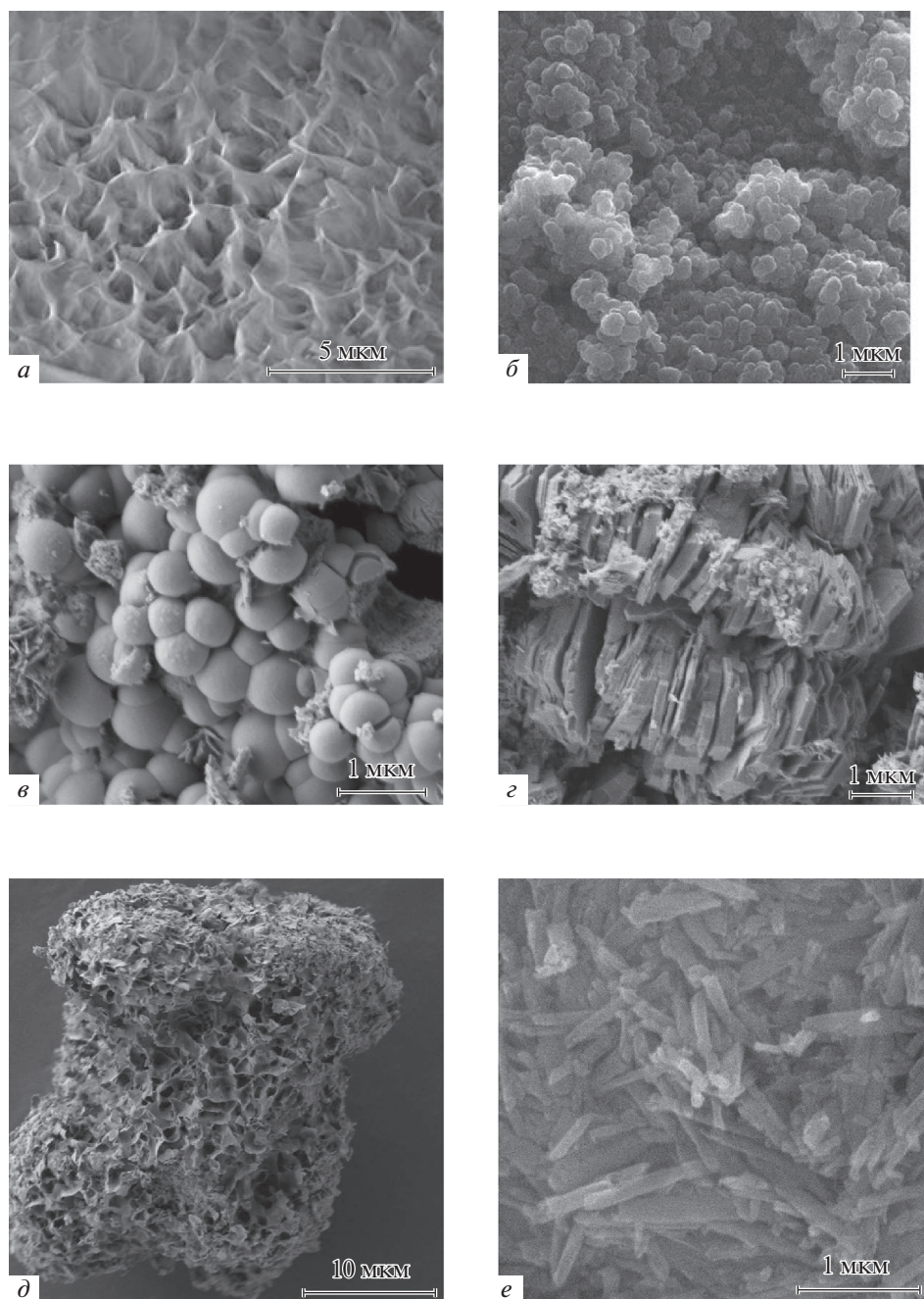
Химический анализ образцов на содержание Si, Mg и Al был проведен гравиметрическим методом с использованием хинолята кремнемолибденового комплекса и методом комплексонометрического титрования. Общее содержание калия и натрия определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000.

На рис. 1 представлены микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, демонстрирующие морфологию частиц исследуемых образцов. Из рис. 1 видно, что частицы монтмориллонита (рис. 1а) имеют слоистую морфологию частиц, образующих агрегаты, образец цеолита – сферическую (рис. 1б), образцы каолинита получены с преимущественно сферической (рис. 1в), пластинчатой (рис. 1г) и губчатой (рис. 1д). Образец галлуазита представляет собой нанотрубки (рис. 1е).

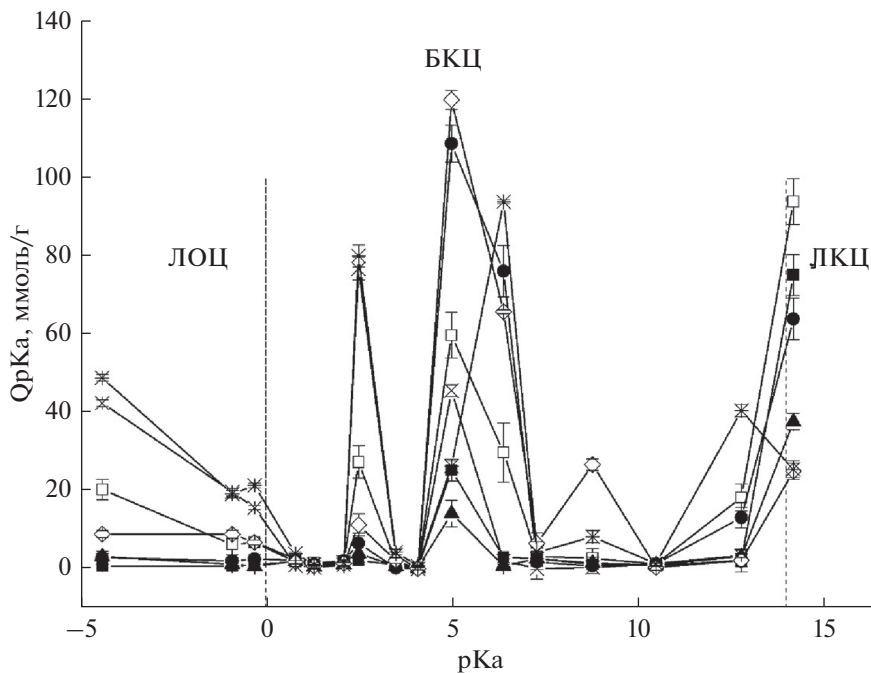
На рис. 2 представлены результаты исследования центров адсорбции на поверхности алюмосиликатов, а также известного и широко используемого сорбента – активированного угля (DARCO®, Fluka, M = 12.01 г/моль, “ч. д. а.”).

Анализ поверхности исследуемых образцов методом адсорбции кислотно-основных индикаторов позволяет сделать выводы о существовании протонных (бренстедовских) кислотных центров, а также об изменении силы и соотношения между кислотными центрами при изменении химического состава алюмосиликатов и их морфологии. В образцах всех составов присутствуют слабокислые бренстедовские кислотные центры (БКЦ) с рКа 5 и БКЦ с повышенной кислотностью с рКа 2.5. При этом максимальное количество БКЦ с рКа 5 характерно для образца монтмориллонита и каоли-





**Рис. 1.** Результаты исследования морфологии образцов методом СЭМ: монтмориллонит (а), цеолит Beta (б), каолинит со сферической формой частиц (в), каолинит с пластинчатой формой частиц (г), каолинит с губчатой морфологией (д), коммерческий нанотрубчатый галлузит (е).



**Рис. 2.** Распределение центров адсорбции на поверхности исследуемых образцов:  $\diamond$  – монтмориллонит (AlO),  $\bullet$  – каолинит со сферической формой частиц, \* – уголь,  $\square$  – каолинит с пластинчатой формой частиц,  $\times$  – цеолит Бета ( $H^+$ -форма),  $\blacksquare$  – коммерческий нанотрубчатый галлуазит,  $\blacktriangle$  – каолинит с губчатой морфологией частиц.

нита со сферической морфологией частиц. Наименьшее их количество наблюдается для образца каолинита с наногубчатой морфологией. Для всех образцов характерно присутствие люисовских основных центров (ЛОЦ) с  $pK_a$  –4. При этом для образца цеолита количество таких центров максимальное, несколько меньше – у образца каолинита с пластинчатой морфологией, а затем – у образца монтмориллонита. У остальных образцов содержание ЛОЦ с  $pK_a$  –4 достаточно низкое. Образец каолинита с пластинчатой морфологией частиц характеризуется также значительным содержанием ЛКЦ с  $pK_a$  14.

Сопоставление полученных данных с результатами химического анализа образцов и исследованием морфологии их частиц, позволяет заключить, что и химический состав, и морфология оказывают влияние на распределение активных центров на поверхности силикатных сорбентов. Так, исследуемый в работе образец монтмориллонита, не содержащий в своем составе алюминий, но содержащий оксид магния, характеризуется наибольшим среди всех образцов количеством БКЦ с  $pK_a$  5 и 2.5. Образцы одного химического состава, но с разной морфологией частиц, такие как каолинит со сферической, пластинчатой и губчатой морфологиями, а также нанотрубчатый галлуазит имеют различный функциональный состав активных центров на их поверхности, что, возможно, связано с различной доступностью этих центров, определяемой морфологией. Так, наибольшее количество БКЦ с  $pK_a$  5 в данной серии образцов характерно для образца со сферической формой частиц. Образец с пластинчатой морфологией имеет наибольшее количество ЛКЦ с  $pK_a$  14.2. Образец с нанотруб-

чатой морфологией в целом имеет наименьшее количество активных центров, но количество ЛКЦ с рКа 14.2 у данного образца значительное. Это достаточно интересный результат, так как ранее [19] было показано, что сорбционная емкость по тиамину гидрохлориду цеолитов Beta растет по мере увеличения концентрации льюисовских кислотных центров с рКа = 14.2 на поверхности цеолитов Beta. Таким образом, знание функционального состава поверхности исследуемых сорбентов позволит осуществлять целенаправленный подбор химического состава и морфологии образцов для решения конкретной задачи.

Сравнение функционального состава поверхности исследуемых образцов с активированным углем показывает, что силикаты имеют больше активных центров как в плане их количества, так и в плане их разнообразия. Это свидетельствует о потенциале использования силикатных сорбентов в качестве эффективных селективных гемо- и лимфосорбентов, а также других сорбентов медицинского и функционального назначения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00227, <https://rscf.ru/project/22-23-00227/>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brigatti M.F., Galán E., Theng B.K.G.* Structure and Mineralogy of Clay Minerals. Handbook of Clay Science. Amsterdam: Elsevier. 2013. P. 21–81.
2. *Golubeva O.Yu.* Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. V. 224. P. 271–276.
3. *Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Kalashnikova T.A.* Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures // *Applied Clay Science*. 2020. V. 199. 105879.
4. *Лопухин Ю.М.* Гемосорбция. 2 изд. М.: Медицина, 1985. 288 с.
5. *Суровикин В.Ф., Пьянова Л.Г., Лузянина Л.С.* Новые гемо- и энтеросорбенты на основе нанодисперсных углерод-углеродных материалов // *Российский химический журнал*. 2007. № 5. С. 159–165.
6. *Brazovskaya E.Y., Golubeva O.Y.* Optimization of the Beta Zeolite Synthesis Method // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. V. 47. № 6. P. 726–730.
7. *Golubeva O.Y., Alikina Y.A., Khamova T.V., Vladimirova E.V., Shamova O.V.* Aluminosilicate Nanosponges: Synthesis, Properties, and Application Prospects // *Inorganic Chemistry*. 2021. V. 60. № 22. P. 17008–17018.
8. *Golubeva O.Y., Ul'yanova N.Y., Yakovlev A.V.* Synthesis of zeolite with paulingite structure // *Glass Physics and Chemistry*. 2015. V. 41. № 4. P. 413–416.
9. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. СПб.: СпецЛит, 2003. 136 с.
10. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // *Координац. химия*. 2002. Т. 28. № 10. С. 783–800.
11. *Паукитис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
12. *Слижов Ю.Г., Матвеева Т.Н., Минакова Т.С.* Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами металлов // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86. № 3. С. 534–538.
13. *Davis J.A., James R.O., Leckie J.O.* Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes // *J. Colloid and Interface Sci.* 1978. V. 61. № 3. P. 480–489.
14. *Рязанов М.А., Дудкин Б.Н.* Исследование кислотно-основных свойств суспензии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом рК-спектроскопии // *Коллоид. журн.* 2003. Т. 65. № 6. 831 с.
15. *Ryazanov M.A., Dudkin B.N.* Acid-base properties of the surface of the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  suspension // *Rus. Journal of Phys. Chem. A*. 2009. V. 83. № 13. P. 2318.
16. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 184 с.
17. *Юшкин Н.П.* Минеральный мир и биосфера: минеральный организмобиоз, биоминеральные взаимодействия, коэволюция // *Матер. IV Международного семинара “Минералогия и жизнь: Происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров”*. Сыктывкар. Геопринт. 2007. С. 5.

18. *Рязанов М.А.* Кислотно-основные свойства поверхности оксидный металлов // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2011. Выпуск 2. № 6. С. 25–29.
19. *Brazovskaya E.Y., Golubeva O.Y.* Study of the effect of isomorphic substitutions in the framework of zeolites with a Beta structure on their porosity and sorption characteristics // Glass Phys. Chem. 2017. T. 43. № 4. P. 357–362.
20. *Zakharova N.V., Sychev M.M., Korsakov V.G., Myakin S.V.* Evolution of donor-acceptor centers // Kondens. Sredy Mezhfaz. Granitsy. 2011. V. 13. № 1. P. 56–62.
21. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб: Химиздат, 2016. 276 с.
22. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций. М.: Мир, 1972. 535 с.

---

---

## О МЕХАНИЗМЕ ФЛОКУЛЯЦИИ ГИДРОЗОЛЯ КРЕМНЕЗЕМА ПОЛИАКРИЛАМИДОМ

© 2022 г. Н. А. Шабанова<sup>1</sup>, И. А. Белова<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: irinabelova@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.10.2021 г.  
После доработки 22.02.2022 г.  
Принята к публикации 05.04.2022 г.

Механизм флокуляции гидрозоля кремнезема (Людокс ТМ-40) полиакриламидом (марки Магнафлок) исследовали методами вискозиметрии, турбидиметрии, динамического рассеяния света (ДРС). Показано существование двух стадий флокуляции: формирование первичных флокул по механизму гетероадагуляции наночастиц кремнезема на поверхности микроглобул полимера и укрупнение полимерных ассоциатов с образованием седиментационно-неустойчивых композитных частиц. Переход от первой стадии процесса ко второй характеризуется величиной критической концентрации флокуляции (ККФ). Интенсивность флокуляции растет при увеличении молекулярной массы полиакриламида и степени гидролиза амидных групп (анионного характера полимера).

**Ключевые слова:** гидрозоль кремнезема, полиакриламид, агрегативная устойчивость, флокуляция, коагуляция, динамическое рассеяние света, вискозиметрия, турбидиметрия

DOI: 10.31857/S0132665122040114

### ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные системы, состоящие из наночастиц неорганической и органической природы, представляют интерес для синтеза материалов с улучшенными механическими, электрическими, оптическими, термическими и другими свойствами [1–6]. Например, композиции водорастворимых полимеров и коллоидного кремнезема играют большую роль в технологиях мезопористых сорбентов, жидких кристаллов, катализаторов, флокулянтов, загущающих агентов при переработке нефти, латексных красок, косметических средств, лекарственных препаратов и т.д.

Дисперсная система, содержащая наночастицы различной природы, может сохранять агрегативную устойчивость или в ней возможны процессы селективной коагуляции, гетерокоагуляции, гелеобразования. Агрегация частиц на ранних стадиях смешения компонентов системы часто является лимитирующим фактором формирования свойств конечных материалов (пленок, порошков, суспензий, керамики и т.д.).

Несмотря на большое количество публикаций [7–12] многие аспекты агрегативной устойчивости смешанных композиций ионо-стабилизированных (лиофобных) зольей и растворов полимеров (“мягких” коллоидов) остаются дискуссионными, особенно в условиях одинакового (отрицательного) заряда поверхности частиц и макромолекул.

Основная проблема заключается в том, что теории адсорбции и флокуляции для водорастворимых полимеров разработаны в основном для твердых макроповерхностей, но часто автоматически переносятся на нанодисперсии частиц, которые находятся в состоянии теплового броуновского движения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведены исследования закономерностей влияния водорастворимых сополимеров акрилового ряда марки Магнафлок-М (Allied Colloids Limited, England) на агрегативную устойчивость гидрозоля кремнезема (Людокс ТМ-40). Характеристика исходного золя: концентрация  $\text{SiO}_2$  519.6 г/л, размер частиц (по данным адсорбционного титрования по Сирсу [12]) 11.0 нм, рН 9.5. Поверхность частиц кремнезема заряжена отрицательно (при  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{изт}} \sim 2.2$ ). Золь стабилизирован минимальным количеством гидроксида натрия.

Термин полиакриламид часто используют как коллективное название “чистого” полиакриламида и анионных сополимеров акриламида с акрилатом. Молекулярная структура полиакриламида отражена в формуле  $[-\text{CH}_2-\text{CHCONH}_2-\dots-\text{CH}-\text{CH}_2\text{COONa}]_n$ .

По данным потенциометрического титрования полиакриламида величина  $\text{pK} = 4.5$ , то есть при  $\text{pH} > 4.0$  макромолекулы заряжены отрицательно, а при  $\text{pH} < 4.0$  – положительно. Концентрация ионогенных групп определяет статистическую конформацию макромолекул в водных растворах и степень сшивки макромолекулярных клубков. При увеличении рН и степени гидролиза анионный характер полимеров проявляется в большей степени, происходит разворачивание макромолекулярных клубков. Добавление хлорида натрия снижает электровязкостный эффект и, соответственно, вызывает их сжатие и уменьшение вязкости растворов.

Для получения растворов полиакриламида навеску полимера (4.0 г) помещали в колбу объемом 1 л, добавляли дистиллированную воду (500 мл), выдерживали при комнатной температуре в течение двух-трех суток. Далее перемешивали на магнитной мешалке при температуре  $30^\circ\text{C}$  до полного растворения полимера, доводили объем воды в колбе до метки. Аликвоты раствора полимера вводили в исходный золь в количестве, необходимом для установления концентрации 1.0 и 2.0 г/л. Полученные системы исследовали методами динамического рассеяния света (ДРС), вискозиметрии и турбидиметрии.

Исследования проводили в щелочной области значений рН. Определение рН растворов полимеров и золь проводили на рН-метре рН-121 с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов по стандартной методике [13, 14].

*Вискозиметрические исследования.* Вязкость разбавленных растворов полимеров, а также их смесей с золью, определяли на капиллярном вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.73 мм (время истечения воды при  $30^\circ\text{C}$  27 с). Относительная погрешность менее 2.5%.

Параметры микроклубков оценивали из данных вискозиметрии по теории Флори [15]. Измерения вязкости выполнены при добавлении в растворы полимеров 0.5 М хлорида натрия.

Результаты вискозиметрических измерений обрабатывали по уравнению Хаггинса [16]:

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + [\eta]^2 K'_1 c,$$

где  $\eta_{\text{отн}} = \eta_{\text{смесь}}/\eta_{\text{полимер}}$ ,  $\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$ ,  $c$  – концентрация полимера в растворе, г/дл,  $[\eta]$  – характеристическая вязкость, дл/г,  $K'_1$  – вискозиметрическая константа Хаггинса.

Рассчитывали размеры микроклубков  $d$ , радиус инерции  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ , среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи в растворе  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ :

Таблица 1. Параметры микроклубков полимеров

Полимер Магнафлок	Мол. масса $M_{\eta}^{\alpha} \times 10^{-6}$ г/моль	Степень гидрол. СГ, %	Характер. вязкость, [ $\eta$ ], дл/г	Размер макроклубка $d$ , нм	Радиус инерции $\langle S^2 \rangle^{1/2}$	Среднеквад. рас- стояние $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ , нм
М-139	0.6	13	8.5	190	95	233
М-3127	3.2	32	10.1	215	108	263
М-351	0.8	0.8	3.3	94	47	115
М-1011	4.5	52	13.2	284	132	323

$$\left[ \frac{d^2}{4} \right]^{3/2} = \frac{[\eta]M}{\Phi},$$

$$[\eta] = \Phi \langle S^2 \rangle^{3/2} / M,$$

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{6} \langle S^2 \rangle^{1/2}.$$

Универсальная вискозиметрическая константа Флори  $\Phi = 2.8 \times 10^{21}$  моль<sup>-1</sup>. Молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка–Хаувинка–Куна:

$$[\eta] = K_1' M_{\eta}^{\alpha},$$

где, константы  $K_1'$  и  $\alpha$  принимали  $1.05 \times 10^{-3}$  и 0.54 соответственно [17]. Кислотные числа и степень гидролиза амидных групп определяли титрованием растворов 0.1 N раствором КОН от рН 2.5 до 9.0. Рассчитанные параметры полимеров представлены в табл. 1. Как можно видеть из табл. 1, размеры микроклубков и среднеквадратичные расстояния между концами полимерной цепи увеличиваются с ростом степени гидролиза амидных групп.

*Динамическое рассеяние света.* Метод динамического рассеяния света (ДРС) основан на измерении интенсивности рассеяния света локальными флуктуациями показателя преломления среды в ходе хаотического (броуновского) движения частиц. Исследования проводили на приборе лазерного динамического светорассеяния Zetatrac (Microtrac Co.) с длиной волны падающего излучения 780 нм, углом рассеяния 180° и температуре 25°C. Время измерения 90 с. Каждое измерение проводили в трех последовательных повторах, после чего находили среднее значение и определяли стандартное отклонение. Форму частиц золя и микроклубков принимали сферическую. Показатель преломления жидкой фазы соответствовал преломлению дистиллированной воды 1.333, для частиц полимера М-351 – 1.49, для SiO<sub>2</sub> – 1.46. Концентрация полимера в образцах составляла 1.0 и 2.0 г/л, концентрация кремнезема 65.0 г/л. Проведены опыты с добавлением хлорида натрия. Параллельно измеряли дзета-потенциал частиц. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения Microtrac FLEX 10.5.4. Средний размер частиц определяли по данным среднечислового и объемного распределения.

*Турбидиметрические исследования.* Процесс флокуляции контролировали турбидиметрическим методом. Для приготовления смешанных систем к аликвоте золя добавляли необходимое количество раствора полимера при перемешивании на магнитной мешалке. Оптическую плотность (D) композиций золя и растворов полиакриламида определяли на спектрофотометре марки ФЭК-56М, при длине волны 540 нм. Измере-

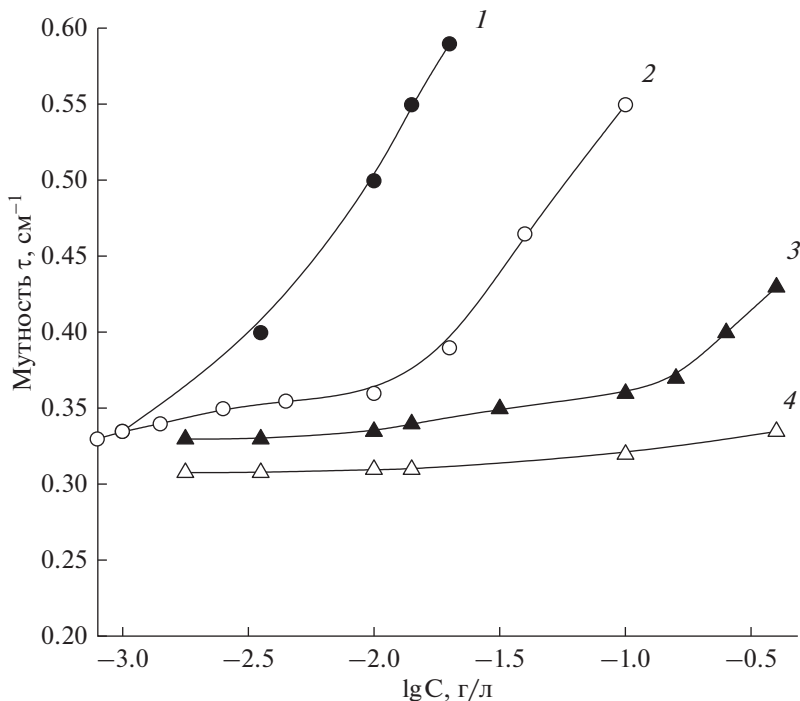


Рис. 1. Влияние концентрации полимеров на мутность золей, рН 9.5: 1 – М-1011, 2 – М-3127, 3 – М-139, 4 – М-351.

ния проводили через 5 мин после смешения компонентов раствора. Мутность системы ( $\tau$ ) рассчитывали по формуле  $\tau = \frac{2.3D}{l}$ , где  $l$  толщина кюветы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от условий, введение водорастворимых полиэлектролитов может вызвать селективную коагуляцию частиц кремнезема или образование смешанных частиц (флокуляцию). Процессы агрегации обычно сопровождаются изменением свойств дисперсной системы (рост мутности и вязкости, осаждение частиц или образование геля).

На рис. 1 представлены кривые изменения мутности золей кремнезема в зависимости от концентрации полиакриламида различных марок. В случае полимера Магнафлок М-351 (практически гомополимера, низкая степень гидролиза 0.8%), мутность золя незначительно растет вплоть до высоких концентраций полимера (кривая 4). Для гидролизованых полимеров характерен двухступенчатый вид концентрационных зависимостей. Постепенный рост мутности переходит в резкое (скачкообразное) помутнение системы после достижения определенной концентрации (критической концентрации флокуляции ККФ).

Учитывая, что вязкостные свойства смешанных систем в значительной степени определяются полимером, рассчитаны величины относительной вязкости ( $\eta_{\text{отн}}$ ) как отношение вязкости смешанной системы ( $\eta_{\text{сист}}$ ) к вязкости раствора полимера ( $\eta_{\text{полимер}}$ ). Показанные на рис. 2 зависимости  $\eta_{\text{отн}}$  от относительной концентрации полимера R (отно-



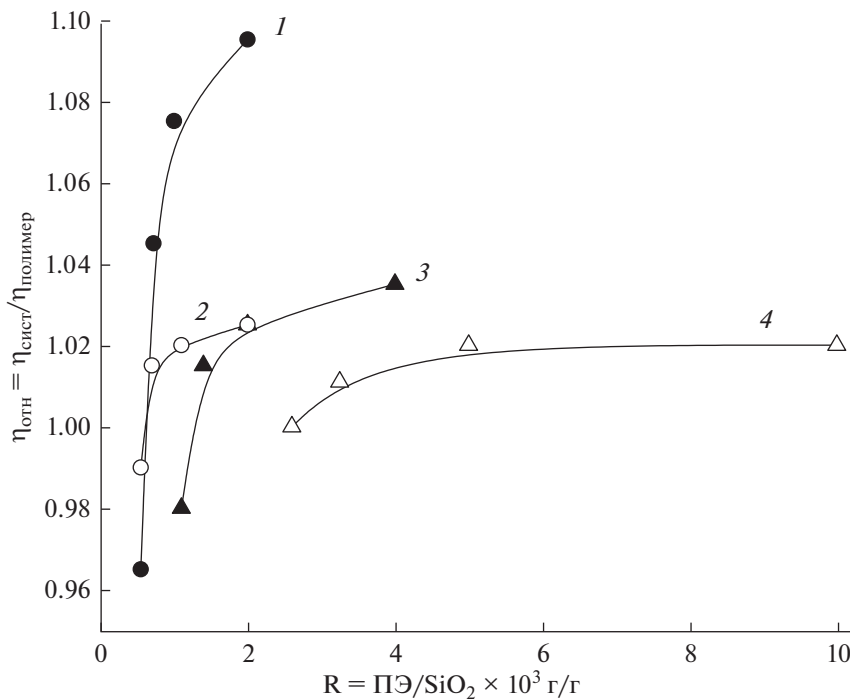
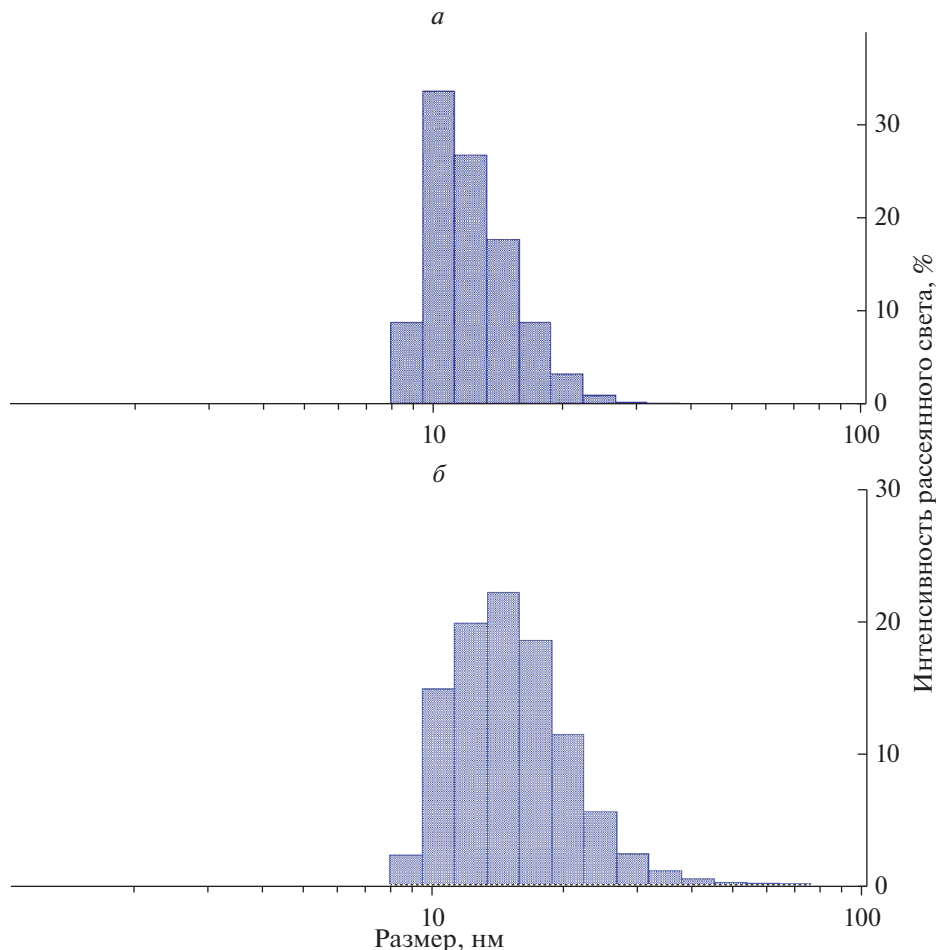


Рис. 2. Влияние соотношения  $R$  ( $\text{ПЭ}/\text{SiO}_2 \times 10^3 \text{ г/г}$ ) на относительную вязкость для полимеров: 1 – М-1011, 2 – М-3127, 3 – М-139, 4 – М-351.

шение массы полимера к массе золя (г/г)) имеют двухступенчатый характер. Относительная вязкость растет тем больше, чем выше степень гидролиза и молекулярная масса полимеров. В случае практически не гидролизованного (М-351) и мало гидролизованного (М-139) полимеров во всем исследованном диапазоне концентраций вязкость изменяется незначительно. Иными словами, в этих условиях процесс ограничивается начальной стадией, интенсивная флокуляция не происходит даже в области высоких концентраций компонентов системы. В то же время, высокомолекулярные сильно гидролизованные (анионные) полимеры М-3127 и М-1011 заметно увеличивают вязкость золя уже при небольших концентрациях. Обобщая данные вискозиметрии и турбидиметрии, можно заключить, что концентрация перехода ко второй стадии флокуляции (достижения ККФ) увеличивается в ряду полимеров:  $\text{М-351} < \text{М-139} < \text{М-3127} < \text{М-1011}$ . Важно отметить, что введение хлорида натрия способствует переходу ко второй стадии флокуляции, величина (ККФ) уменьшается.

Для изучения начальных стадий процесса флокуляции проведены исследования смесей гидрозоля кремнезема и полиакриламида М-351 методом ДРС.

Характерные кривые распределения размеров частиц показаны на рис. 3, 4. Результаты определения гидродинамических радиусов частиц представлены в табл. 2. Для полимера М-351 наблюдается мономодальное среднечисловое распределение молекулярных клубков по размерам в довольно узком диапазоне от 15 до 40 нм со средним значением гидродинамического диаметра 20 нм. Аналогичная мономодальная картина наблюдается и для среднеобъемного значения, которое несколько превышает сред-



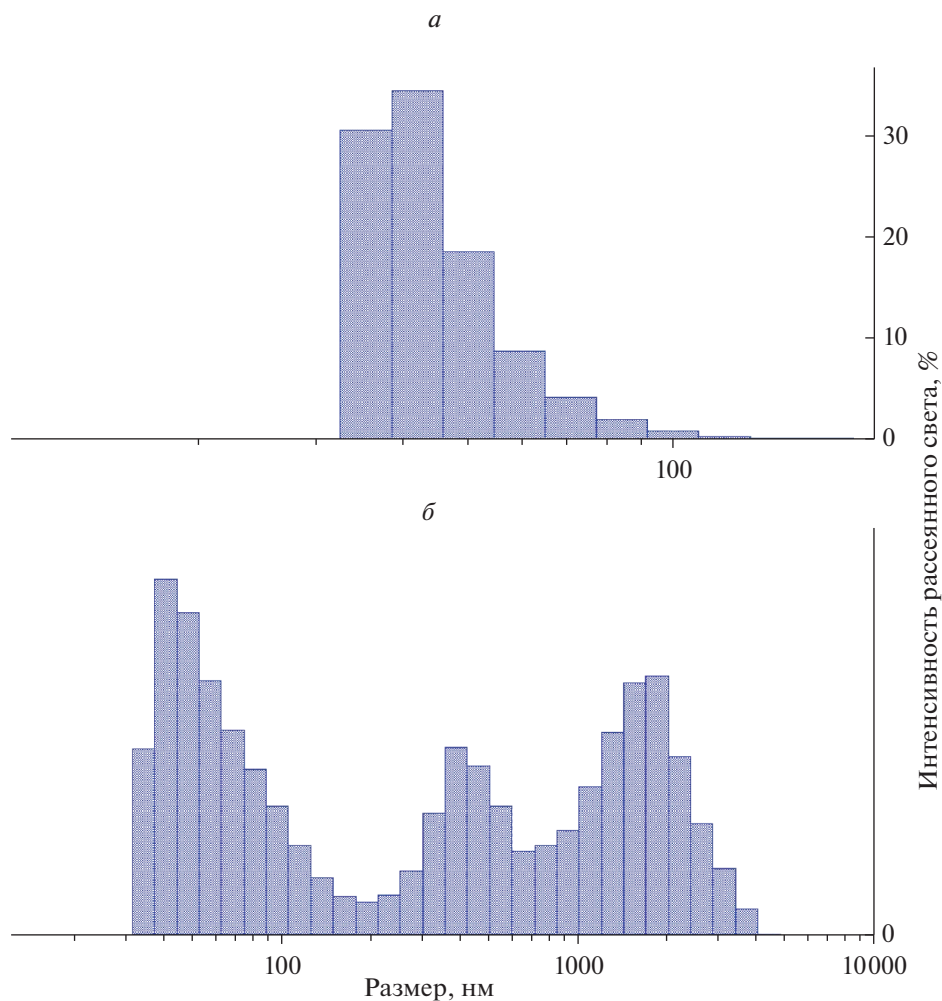
**Рис. 3.** Среднечисловое (а) и среднееобъемное (б) распределение размеров частиц в смеси Людокса ТМ-40 (65.0 г/л) и полиакриламида М-351 (1.0 г/л) при рН 9.5.

нечисловое, поскольку интенсивность рэлеевского рассеяния частиц с большим объемом превышает степень рассеяния для частиц с меньшим средним объемом.

Таким образом, максимум пика светорассеяния и среднее значение смещаются в сторону больших значений. Дзета-потенциал отрицателен и равен  $-49$  мВ, что обусловлено существованием продуктов гидролиза амидных групп (карбоксилата натрия). Средние размеры растут с ростом концентрации полимера.

Гидрозолю кремнезема также имеет мономодальное распределение, как в среднечисловом, так и в среднееобъемном выражении. Разброс значений существенно уже, чем для М-351, среднечисловое значение гидродинамического диаметра составляет 9 нм, а среднееобъемное — 11 нм. Дзета-потенциал отрицателен и равен  $-40$  мВ, что хорошо согласуется с данными по макроэлектрофорезу [1].

Смешение гидрозоля кремния с полимером при рН 9.5 не приводит к появлению бимодального распределения (см. рис. 3). Однако, следует отметить тенденцию к уменьшению среднееобъемных и среднечисловых размеров в смешанных системах



**Рис. 4.** Среднечисловое (а) и среднеобъемное (б) распределение размеров частиц в смеси Людокса ТМ-40 (65.0 г/л) и полиакриламида М-351 (3.0 г/л) при 0.3 моль/л NaCl, pH 9.5.

(табл. 2). Так, среднечисловые значения уменьшаются до 12 нм, что соответствует промежуточному положению между размерами “чистого” кремнезема и полимера. Дзета-потенциал при этом несколько уменьшается до  $-30$  мВ.

Исследованные композиции относятся к ионостабилизированным дисперсиям, в которых электростатическое отталкивание отрицательно заряженных микроклубков полиакриламида и частиц кремнезема обеспечивает агрегативную устойчивость дисперсной системы. Однако, щелочной гидрозоль кремнезема увеличивает ионную силу раствора, что уменьшает роль электростатических сил отталкивания; создаются условия для проявления сил межмолекулярного притяжения частиц кремнезема и микроклубков полиакриламида и образования первичных флокул.

Вклад электростатических сил в еще большей степени проявляется в условиях введения хлорида натрия. В присутствии 0.1 моль/л NaCl мономодальное распределение

**Таблица 2.** Средние размеры нанокompозитов в системе гидрозоль SiO<sub>2</sub> (65.0 г/л)—полиакриламид М-351

	Средние размеры частиц, нм	
	MV, среднеобъемное распределение	MN, среднечисловое распределение
М-351 (1.0 г/л)	25.1 ± 0.3	20.3 ± 0.4
М-351 (2.0 г/л)	—	32.73 ± 2.25
М-351 (1.0г/л) + NaCl (0.1 М)	24.6 ± 0.7	19 ± 1.0
Людокс ТМ-40 (65.0 г/л)	11.1 ± 0.1	8.90 ± 0.05
ЛюдоксТМ-40 (65.0 г/л) + NaCl (0.1 М)	24.1 ± 0.7	19.2 ± 0.1
Людокс ТМ-40 (65.0 г/л) + М-351 (1.0 г/л)	15.4 ± 0.2	12.10 ± 0.05
Людокс ТМ-40 (65г/л) + М-351 (1.0 г/л) + NaCl (0.3 М)	52, 390, 1540	45 ± 5.0

сохраняется как для среднечисловых, так и для среднеобъемных значений гидродинамического диаметра. Примечательно, что увеличение концентрации NaCl приводит к росту средних размеров частиц бинарных смесей, тогда как в случае самого раствора полимера радиусы частиц не изменяются.

Следует отметить, что в случае бинарных смесей, содержащих 0.3 моль/л NaCl, модальное распределение сохраняется только для среднечисловых значений. Этот факт скорее всего связан с тем, что релеевское светорассеяние частиц кремнезема в структуре микроглобул полимера практически идентично светорассеянию в водной среде.

В случае среднеобъемных значений, наблюдаются три фракции со средними значениями 52, 390 и 1540 нм. При этом мелкие частицы численно преобладают, но значительная масса дисперсной фазы уже сосредоточена в крупных частицах (см. табл. 2, рис. 4). Заметное увеличение размеров ассоциированных частиц по сравнению с размерами микроглобул исходного полимера можно рассматривать как следствие агрегации (коагуляции) первичных флокул.

Полученные результаты позволяют рассмотреть общий механизм процесса флокуляции коллоидного кремнезема полиакриламидом.

Гибкоцепные макромолекулы в водной среде находятся в состоянии статистических микроклубков (мягких коллоидов). Наряду с мицеллярными растворами поверхностно-активных веществ, такие системы относят к лиофильным (термодинамически устойчивым) дисперсиям, поверхностная энергия которых компенсируется энергией теплового движения сегментов макромолекул [18]. Увеличение анионного характера полимеров приводит к разворачиванию полимерных микроклубков, росту их межфазной поверхности и гидродинамических размеров. Гидродинамические размеры микроклубков полиакриламида по данным вискозиметрии (табл. 2) могут быть больше 100 нм, что существенно превышает диаметр частиц золя. В системе, содержащей заметно отличающиеся по размеру и форме частицы, возможна адгезия (прилипание) маленьких частиц на поверхности более крупных, в данном случае, микроглобулах полимера — гетероадагуляция. Теоретические основы гетерокоагуляции, заложенные в работах Б.В. Дерягина [19], развиты в работах других авторов [20–25].

Возможность гетероадагуляции в системе гидрозоль кремнезема—полиакриламид подтверждается совокупными исследованиями методами динамического рассеяния света, вискозиметрии и турбидиметрии. В исследуемых системах гетероадагуляция более мелких частиц золя кремнезема на поверхности микроклубков приводит к образованию первичных флокул. Этому процессу способствует увеличению ионной силы раствора при введении электролита. При увеличении концентрации компонентов си-

стемы или электролита первичные флокулы коагулируют с образованием крупных седиментационно неустойчивых агрегатов.

По данным элементного анализа одна макромолекула полимера может связывать от 18 до 150 частиц золя (в зависимости от условий). Возможность коагуляции мягких коллоидов в первой или второй потенциальной яме с позиций теории ДЛФО рассмотрены Винсентом с соавторами [26]. Процесс коагуляции сопровождается заметным увеличением мутности и вязкости системы после достижения величины критической концентрации флокуляции ККФ. Образующиеся крупные флокулы со временем оседают, происходит седиментационное разделение дисперсной системы на две фазы.

Характерно, что седиментационные осадки при разбавлении водой можно редиспергировать, что подтверждает механизм коагуляции первичных флокул во второй потенциальной яме.

Таким образом, механизм флокуляции включает стадии образования первичных флокул (ассоциатов полимерных микроклубков и частиц кремнезема) по механизму гетероадагуляции, последующую коагуляцию первичных флокул и образование вторичных флокул. Эффективность флокуляции определяется в первую очередь степенью анионного характера (степенью гидролиза амидных групп) и молекулярной массой полимера. В случае неионных полимеров и их низкой концентрации флокуляция может ограничиться первой стадией.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Флокуляция коллоидного кремнезема полиакриламидом представляет сложный коллоидно-химический процесс, включающий стадии гетероадагуляции (сорбцию) наночастиц кремнезема в поверхностных слоях полимерных микроглобул и образование первичных флокул. Рост ионной силы раствора при увеличении концентрации анионного полимера вызывает коагуляцию первичных флокул, их укрупнение и седиментацию. Интенсивность протекающих процессов увеличивается по мере роста степени гидролиза и молекулярной массы полиакриламида. В случае полиакриламида неионного типа флокуляция может ограничиться образованием первичных флокул.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 328 с.
2. Spalla O. Nanoparticle interactions with polymers and polyelectrolytes // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 7. № 3–4. P. 179–185.
3. Arnaud Zenerino, Sonia Amigoni, Elisabeth Taffin de Givenchy, Denis Josse, Frédéric Guittard. Homogeneous dispersion of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in an hydrosoluble polymeric network // *Reactive Functional Polymers.* 2013. V. 73. № 8. P. 1065–1071.
4. Ke Yang-Chuan, Wei Guang-Yao, Wang Yi. Preparation, morphology and properties of nanocomposites of polyacrylamide copolymers with monodisperse silica // *European Polymer J.* 2008. V. 44. № 8. P. 2448–2457.
5. Wisniewska M. The temperature effect on the adsorption mechanism of polyacrylamide on the silica surface and its stability // *Applied Surface Sci.* 2012. V. 258. P. 3094–3101.
6. Napper D.H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions.* Academic Press. New York, 1983. 428 p.
7. Kamibayashi M., Ogura H., Otsubo Ya. Viscosity behavior of silica suspensions flocculated by associating polymers // *J. Colloid Inter. Sci.* 2005. V. 290. P. 592–597.
8. Rivas B.L., Pereira E.D., Moreno I. Water-soluble polymer–metal ion interactions // *Villosladab Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. P. 173–208.
9. Шабанова Н.А., Силос И.В. Флокуляция щелочных гидрозолей кремнезема гидролизированным полиакриламидом // *Коллоид. журн.* 1991. Т. 53. № 2. С. 305–310.
10. Шабанова Н.А., Юй Цун-Син Т., Мусабеков К.Б. Агрегативная устойчивость смесей золя коллоидного кремнезема и полистирольного латекса // *Коллоид. журн.* 2001. Т. 63. № 5. С. 711–714.

11. Лунина М.А., Иванова М.Г., Хачатурян А.А. Гетероадагуляция частиц высокодисперсных металлов на поверхности полимерных волокон // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 6. С. 825–828.
12. Sears G.W.Jr. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide // Anal. Chem. 1956. V. 28. № 12. P. 1981–1983.
13. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1977. Т. 3. 488 с.
14. Лосев И.П., Федотова О.Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1962. 228 с.
15. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. 398 с.
16. Huggins M.L. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration // J. Amer. Chem. Soc. 1942. V. 64. № 11. P. 2716–2718.
17. Куренков В.Ф., Байбурдов Т.А., Ступенькова Л.Л. Кинетические закономерности щелочного гидролиза полиакриламида в суспензиях // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: ГТУ. 1985. С.79–84.
18. Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Образование новых поверхностей при деформации и разрушении твердых тел в поверхностно-активной среде // Коллоид. журн. 1958. Т. 20 № 5 С. 645–654.
19. Дерягин Б.В. Теория гетероагуляции, взаимодействия и слипания разнородных частиц в растворах электролитов // Коллоид. журн. 1954 Т. 16. № 6. С. 425–438.
20. Matijevich E. Interactions in mixed colloidal systems (heterocoagulation, adhesion, microflotation) // Pure Appl. Chem. A. 1981. V. 53. № 11. P. 2167–2179.
21. Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М. Исследование процесса гетероагуляции двухкомпонентных дисперсных систем, содержащих наноразмерные и субмикронные частицы различной степени гидрофильности // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 3. С. 375–388.
22. Bleier A., Matijevic E. Heterocoagulation. Part 3 Interaction of polyvinyl chloride latex with HS silica // J. Chem. Soc., Faraday trans. 1978. P. 1346–1359.
23. Wu. J., Bratko D. Prausenitz J.M. Interaction between like-charged colloidal spheres in electrolyte solutions // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1998. V. 95. P. 15169–15172.
24. Муллер В.М., Хачатурян А.А., Лунина М.А. Гетероагуляция дисперсных металлов на поверхности минеральных оксидов // Коллоид. журн. 1986. Т. XLVIII. № 6. С. 1190–1195.
25. Тарасов В.В., Кизим Н.Ф. Гетероагуляция микрочастиц: метод очистки от них водных систем и изучения процессов образования контактов частиц // Журнал Вода: Химия и технология. 2013. № 8 (62). С. 48–61.
26. Ferná'ndez-Nieves A., Ferná'ndez-Barbero A., Vincent B., De las Nieve F.J. Reversible Aggregation of Soft Particles // Langmuir. 2001. V. 17. № 6. P. 1841–1846.

---

---

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ НИКЕЛЯ И ХРОМА

© 2022 г. М. Д. Печерская<sup>1, \*</sup>, Х. Т. Буганов<sup>1</sup>, О. Н. Рузимурадов<sup>1, 2</sup>, Ш. И. Маматкулов<sup>1</sup>, О. Р. Парпиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт материаловедения, НПО Физика–Солнца,  
ул. Чингиза Айтматова, 2Б, Ташкент, 100084 Узбекистан

<sup>2</sup>Туринский политехнический университет в г. Ташкенте,  
ул. Кичик халка йули, 17, Ташкент, 100095 Узбекистан

\*e-mail: mariya.pecherskaya@yahoo.com

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Изменение ширины запрещенной зоны и плотности электронных состояний диоксида титана при допировании переходными металлами Ni, Cr и содопировании Ni/Cr–TiO<sub>2</sub> были изучены методом функционала плотности в приближении LDA + U. Показано, что при допировании TiO<sub>2</sub> в запрещенной зоне возникают локальные уровни примесных состояний хрома и никеля. Учет параметров кулоновского и обменного взаимодействий позволил нам получить значения запрещенной зоны 3.14 эВ для анатаза, 2.93 эВ для структуры TiO<sub>2</sub>, допированного атомами никеля, 2.96 эВ для структуры TiO<sub>2</sub>, допированного атомами хрома и 2.88 эВ для структуры TiO<sub>2</sub>, содопированного атомами никеля и хрома, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями 3.20, 2.86, 2.98 и 2.45 эВ соответственно.

**Ключевые слова:** диоксид титана, (со)допирование, LDA + U метод, ширина запрещенной зоны, электронные характеристики

**DOI:** 10.31857/S0132665122040102

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальным физическим и химическим свойствам, диоксид титана находит множество применений во многих областях, включая медицину, охрану окружающей среды, хранение и конверсию энергии. Широкое распространение в промышленности диоксид титана получил благодаря относительно низкой стоимости, химической стабильности и нетоксичности для живых организмов. Диоксид титана с термоустойчивой фазой анатаза – может быть использован для создания газовых сенсоров; в медицине в качестве биосовместимых и антибактериальных покрытий; используется также в качестве носителя фотокатализаторов в процессах окисления галогенорганических соединений и восстановления оксидов азота [1, 2]. Однако для использования TiO<sub>2</sub> в качестве фотокатализатора существует ряд ограничений, а именно большая ширина запрещенной зоны (3.2 эВ для анатаза, 3.0 эВ для рутила и 3.4 эВ для брукита), вследствие чего он неактивен в видимой области спектра; высокая скорость рекомбинации фотовозбужденных электронно-дырочных пар и низкая эффективность переноса заряда на поверхность [3–5]. Высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных пар приводит к низкому квантовому выходу и скорости фотоокис-

ления. Слабая эффективность разделения фотоносителей приводит к низкой фотокаталитической активности. Полупроводники на основе диоксида титана и другие (например, ZnO, CdS и SiC) подвержены фото-коррозии, которая тоже уменьшает их фотокаталитическую активность [6–8]. Равным образом активность снижается из-за плохой фазовой и структурной стабильности сплавов и низкой растворимости примесных ионов в решетке TiO<sub>2</sub>. Все эти ограничения оказывают большое влияние на широкое практическое применение. Стоит отметить, что ширина запрещенной зоны диоксида титана значительно варьируется в зависимости от многих факторов: способа их получения, фазового состояния, легирования примесями, толщины используемого слоя, внешних условий и т.д.

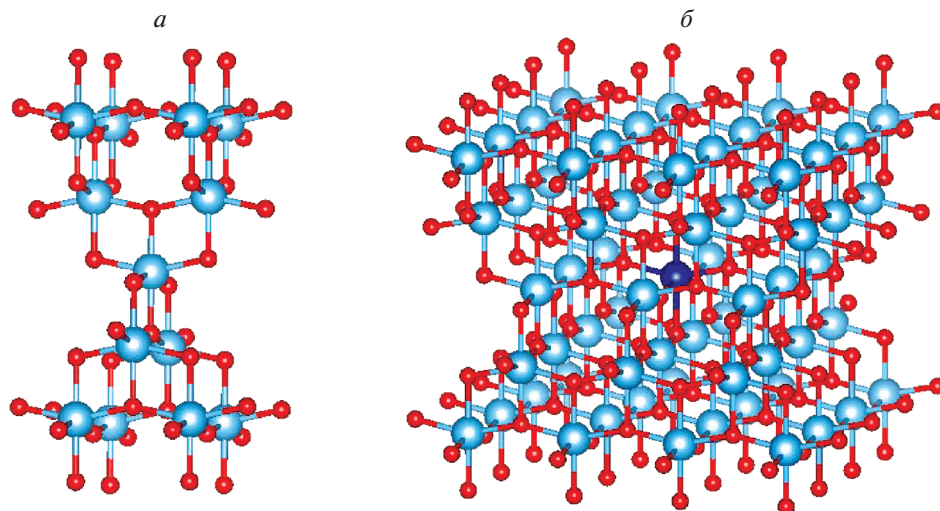
Благодаря уникальной электронной конфигурации и спектральным характеристикам, допирование диоксида титана переходными металлами является одним из эффективных методов для расширения спектрального диапазона TiO<sub>2</sub> в видимой области, который либо инициирует появления локализованных уровней в запрещенной зоне или меняет конфигурацию валентной зоны и зоны проводимости. Например, в работе [9] показано, что локализованные уровни при допировании кобальтом появляются около валентной зоны, а в случае допирования атомами V, Mn, Fe и Ni уровни находятся посередине запрещенной зоны. Yu с соавторами [10] в своих работах показали, что наностержни диоксида титана с железом сужают ширину запрещенной зоны. Ноу с соавторами [11] показали, что при допировании серебром диоксида титана анатазной формы, в запрещенной зоне появляются новые заполненные локализованные уровни. Однако, в большинстве случаев, допирование приводит просто к появлению локальных уровней и незначительному сужению ширины запрещенной зоны. Даже если локальные состояния в запрещенной зоне полностью заняты, из-за малой интенсивности переходы между локализованными состояниями и зонами проводимости/валентности менее эффективны, чем межзонные переходы.

В данной работе нами изучены электронные свойства диоксида титана анатазной формы, допированного атомами никеля и хрома. Также изучено влияние переходных металлов на структурные свойства и морфологию анатазной фазы TiO<sub>2</sub> с использованием теории функционала плотности (LDA + U) [12]. Используя метод ультрамягких псевдопотенциалов типа Вандербиля проанализировали влияния переходных металлов на электронные свойства диоксида титана. Данные исследования важны для понимания механизма реакции и оптимизация производительности фотокатализаторов диоксида титана, которые активны под воздействием видимого света.

**Детали компьютерных расчетов и модельных систем.** Расчеты электронной структуры стехиометрического диоксида титана и ее фаз были выполнены в рамках теории функционала локальной плотности LDA [12], учитывающего одноатомные кулоновские корреляции и обмен с использованием программного пакета Quantum Espresso [13, 14]. Волновые функции были разложены на плоские волны с радиусом обрезания 400 эВ. Для оптимизации геометрии и расчета электронной структуры был использован метод Монкхорст–Пака с размером сетки  $6 \times 6 \times 6$ . Параметр  $k$ -путь был выбран относительно пространственной группы  $I4_1/amd$ , которая содержит следующие точки высокой симметрии:  $G$  точка  $k = [000]$ ,  $X$  точка  $k = [01/20]$ ,  $Z$  точка  $k = [01/20]$ ,  $M$  точка  $k = [1/21/20]$ ,  $R$  точка  $k = [01/21/2]$ ,  $A$  точка  $k = [1/21/21/2]$  [15].

Обменно-корреляционные функции были рассчитаны с использованием Перью–Бурке–Эрнзерхоф (PBE). В расчетах использовали супер-ячейку, состоящую из 72 атомов кислорода и 36 атомов титана, полученной путем  $(3 \times 3 \times 1)$  трансляции единичной ячейки анатаза с последующей заменой одного атома титана на атом хрома или никеля (рис. 1). Позиции атомов и параметры ячейки были оптимизированы до тех пор, пока величины остаточных сил не становились меньше, чем 0.01 эВ/А. Основной погрешностью расчетов полупроводников методами теории функционала





**Рис. 1.** Схема расположения атомов в тетрагональной элементарной ячейке  $\text{TiO}_2$  для структур анатаза (*a*) и супер ячейка анатаза (*б*), полученная путем  $3 \times 3 \times 1$  трансляции элементарной ячейки в трех направлениях примитивных векторов трансляции с последующей заменой одного атома титана на атом хрома или никеля.

электронной плотности является широко известное занижение значения ширины запрещенной зоны. Для компенсации этой погрешности нами был использован метод введения одноцентровых поправок хаббардовского вида к кулоновским и обменным взаимодействиям в атомах (LDA + U). Эта поправка в основном действует для локализованных электронных уровней *d* и *f* [16]. Согласно литературным данным [17], для атома титана использовали величины  $U, J = 8$  и  $0.2$  эВ, приводящие к согласию расчетной ширины запрещенной зоны в чистом анатазе с экспериментальными данными,  $3.20\text{--}3.42$  эВ [18, 19]. Для чистого  $\text{TiO}_2$  проводились спин-неполяризованный LDA + U-расчеты, а для соединений  $\text{Ti}_{34}\text{Cr}_2\text{O}_{72}$ ,  $\text{Ti}_{34}\text{Ni}_2\text{O}_{72}$  выполнены спин-поляризованные LSDA + U-расчеты с учетом ферромагнитного упорядочения атомов хрома и никеля для структуры диоксида титана с параметрами тетрагональной объемно центрированной решетки  $a = b = 3.7845 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.5143 \text{ \AA}$  [20].

Валентные электроны, включенные в расчеты для кислорода  $2s^2 2p^4$  (2– ион радиус 126 пм), титана  $3d^2 4s^2$  (4+ ион радиус 56 пм), Cr  $3d^5 4s^1$  (радиус 3+ иона 63 пм), Ni  $3d^8 4s^2$  (радиус 2+ иона 69 пм). Концентрация никеля и хрома в составе диоксида титана составила 4.6 и 3.5% м.д. соответственно.

**Структурные параметры.** Оптимизированные структурные параметры анатазной фазы  $\text{TiO}_2$ , допированного переходными металлами Ni, Cr и содопированного Ni/Cr– $\text{TiO}_2$  были рассчитаны до расчетов электронных структур для определения параметров решетки с наименьшей энергией. В табл. 1 приведены структурные параметры *a* и *c*, рассчитанные по рентгенограммам и методом LDA + U, вместе с предыдущими экспериментальными результатами [21–23].

Структурные параметры кристаллической решетки, рассчитанные по рентгенограммам приготовленных образцов, показали, что параметр кристаллической решетки (*c*) образцов уменьшался при допировании переходных металлов. Полученные па-

**Таблица 1.** Оптимизированные структурные параметры для анатазной фазы  $\text{TiO}_2$  методом LDA + U по сравнению с данными РФА и с предыдущими экспериментальными результатами [21–23]

Эксперимент	LDA + U метод		Литература		
	результат	откл., %	результат	откл., %	
$\text{TiO}_2$					
$a/\text{Å}$	786	3.857	1.86	3.782	1.96
$c/\text{Å}$	508	9.565	0.60	9.502	0.66
$\text{Ni/TiO}_2$					
$a/\text{Å}$	787	3.734	1.40	3.744	0.27
$c/\text{Å}$	504	9.332	1.83	9.420	0.94
$\text{Cr/TiO}_2$					
$a/\text{Å}$	786	3.933	3.81	3.789	3.73
$c/\text{Å}$	509	9.863	3.65	9.450	4.28
$\text{Ni/Cr-TiO}_2$					
$a/\text{Å}$	791	3.839	1.26	—	—
$c/\text{Å}$	512	9.512	0.00	—	—

**Таблица 2.** Ширина запрещенной зоны

		$\text{Ni/TiO}_2$	$\text{Cr/TiO}_2$	$\text{Ni/Cr-TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Величина запрещенной зоны $E_g$ , эВ	LDA + U метод	2.93	2.96	2.88	3.14
	Эксперимент [18, 24–26]	2.86	2.98	2.45	3.20

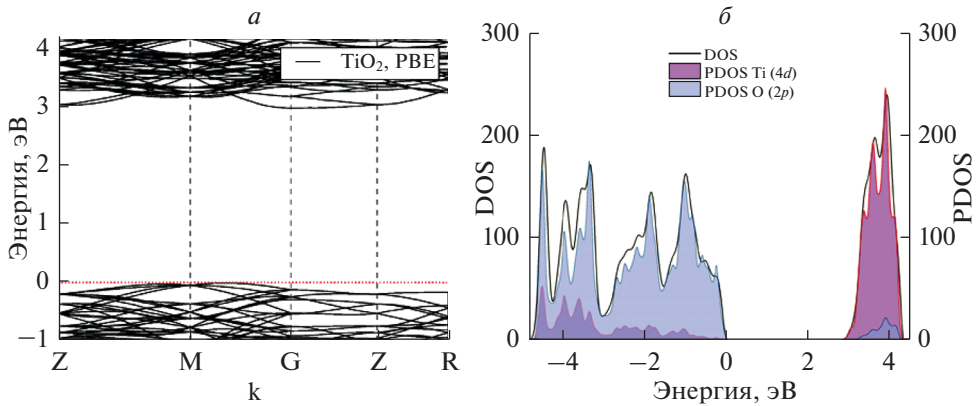
аметры решетки хорошо согласуются с экспериментальными данными, а отклонение составляет менее 3.81% по оси  $a$  или 3.65% по оси  $c$ .

## ОБСУЖДЕНИЯ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

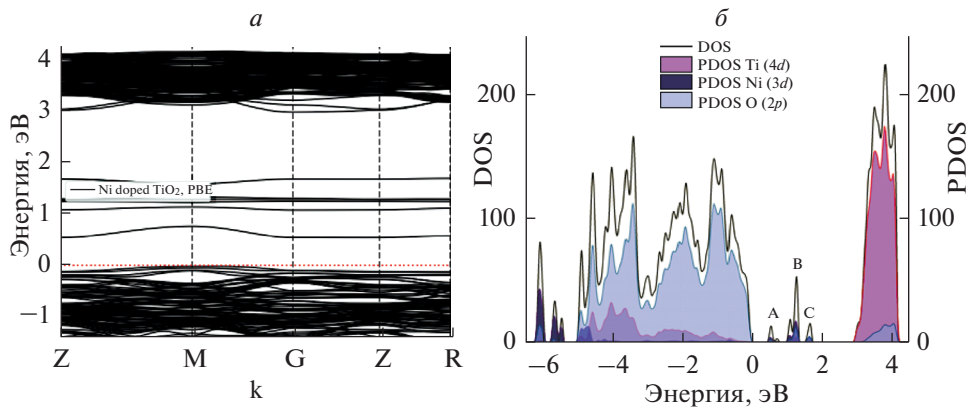
Для изучения эффекта допирования  $3d$  металлов на электронные свойства  $\text{TiO}_2$ , мы провели расчеты ширины запрещенной зоны и плотности электронных состояний систем  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ni/TiO}_2$ ,  $\text{Cr/TiO}_2$  и  $\text{Ni/Cr-TiO}_2$ . Учет параметров кулоновского и обменного взаимодействий позволил нам получить значения запрещенной зоны 3.14 эВ для анатазной фазы  $\text{TiO}_2$ , 2.93 эВ для структуры  $\text{TiO}_2$ , допированного атомами никеля, 2.96 эВ для структуры  $\text{TiO}_2$ , допированного атомами хрома и 2.88 эВ для структуры  $\text{TiO}_2$ , допированного никелем и хромом (табл. 2, рис. 2–5), что хорошо согласуются экспериментальными значениями 3.20, 2.86, 2.98 и 2.45 эВ соответственно [18, 24–26].

Верхние уровни валентной зоны  $\text{TiO}_2$  могут быть разложены на три основные области: в нижней – связывающие состояния  $\sigma$ , формируемые связями O р $\sigma$ ; в средней – связывающие состояния  $\pi$ ; и в верхней – антисвязывающие O р $\pi$  состояния, где гибридизация с  $d$  электронами Ti незначительна. Можно отметить, что  $\sigma$  связи оказывают значительно большее влияние на связывающие состояния, нежели  $\pi$  связи.

В чистом диоксиде титана валентная зона образуется из гибридных  $3d$  электронных состояний титана и  $2p$  состояний кислорода, а проводящая зона состоит только из  $3d$  состояний Ti (рис. 2). Поэтому возбужденный электрон переходит из  $2p$  состояния к



**Рис. 2.** Электронная структура и плотность электронных состояний чистого  $\text{TiO}_2$  с шириной запрещенной зоны 3.14 эВ. Валентная зона  $\text{TiO}_2$  состоит из гибрида  $2p$  и  $4d$  электронных состояний атома кислорода и титана, а зона проводимости образуется в основном из  $4d$  орбитальных уровней титана.

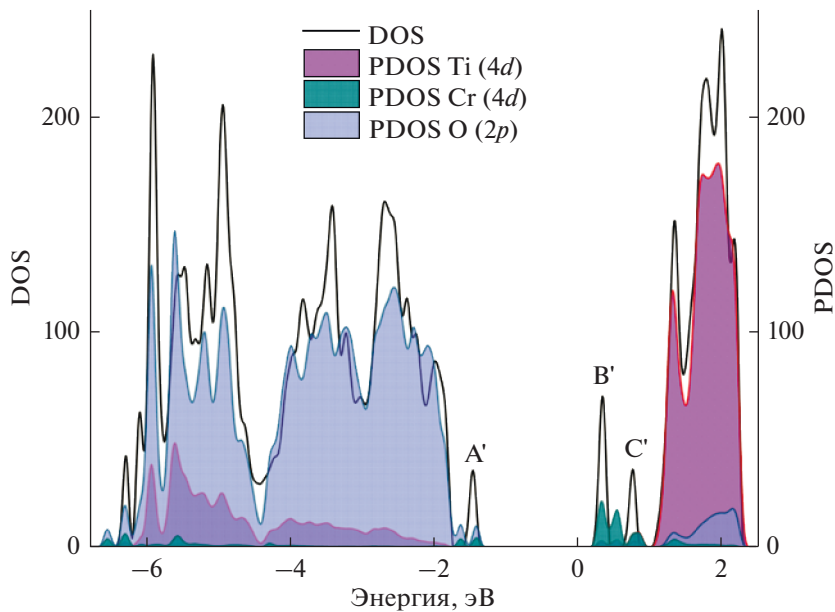


**Рис. 3.** Плотность состояний никель допированного оксида титана анатазной фазы, полученный LDA + U методом. Ширина запрещенной зоны сузилась до 2.9 эВ, и образовались локальные электронные уровни в запрещенной зоне. Поправка для никеля хаббардовского вида к кулоновским и обменным взаимодействиям в атомах (LDA + U) составил  $U = 7$  эВ. Локальные уровни в запрещенной зоне образовались благодаря  $3d$  состояний никеля и  $2p$  орбитальям кислорода.

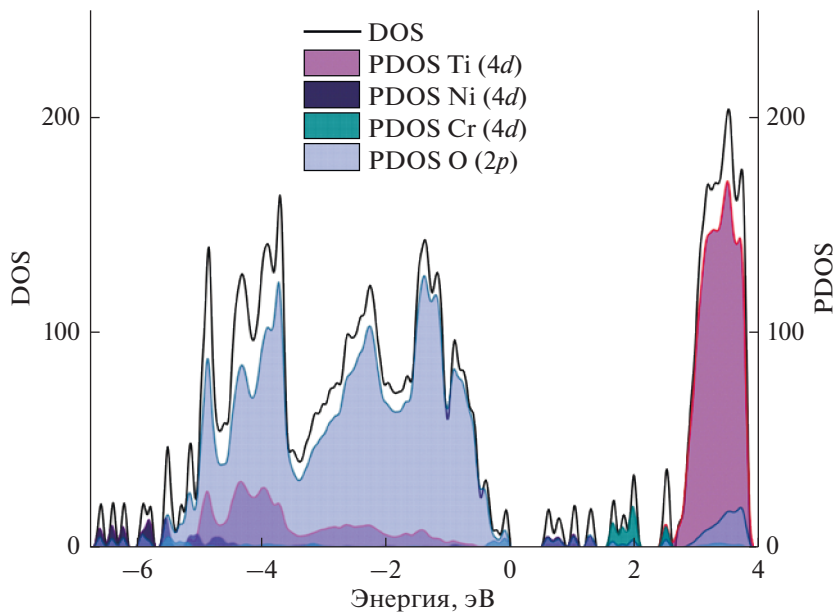
$3d$  состоянию. Такая нечетность орбитальных состояний дырки и свободного электрона приводит к увеличению времени  $h^+$ ,  $e^-$  рекомбинации.

**Диоксид титана, легированный никелем.** Предполагалось, что атомы Ni, занимающие позицию атомов титана, приобретают их радиус.

Верхний уровень валентной зоны находится в точке  $M$ , вблизи уровня Ферми (рис. 3). В середине запрещенной зоны появляются 3 примесных уровня А, В и С. Нижний уровень зоны проводимости энергией 2.93 эВ находится в точке  $G$ . Ширина запрещенной зоны сузилась независимо от появления примесных уровней до  $E = 2.93$  эВ. Локальные уровни находятся на 0.5 эВ выше, чем уровень Ферми и ниже, чем 1.1 эВ со



**Рис. 4.** Полная и парциальные плотности состояний для  $\text{TiCrO}_2$  в диапазоне энергий основных состояний по результатам LDA + U расчетов.



**Рис. 5.** Плотность состояний никель и хром допированного оксида титана анатазной фазы, полученный LDA + U методом. Ширина запрещенной зоны сузилась до 2.88 эВ, и образовались несколько локальных электронных уровней в запрещенной зоне.

дна зоны проводимости. Электроны могут перейти из валентной зоны на примесный уровень, и затем переходят на зону проводимости, что объясняет увеличение фотокаталитической активности системы. Валентная зона диоксида титана и никеля состоит из  $2p$  орбиталей атомов кислорода и зоны проводимости из  $3d$  электронных орбиталей атомов титана. Локальные вакантные уровни А, В и С появляются благодаря  $3d$  электронным уровням атома никеля и  $2p$  орбитальных состояний кислорода.

**Электронная структура диоксид титана, допированного атомами хрома.** Главная особенность электронной структуры фазы  $\text{TiO}_2\text{-Cr}$  – это наличие трех  $A'$ -,  $B'$ - и  $C'$ -полос в области запрещенной зоны, состоящих в основном из  $2p$ -состояний атомов кислорода и  $4d$ -состояний хрома (рис. 4). В частности, полоса заполненных состояний  $A'$  у потолка валентной зоны определяется  $2p$ -орбиталями атомов кислорода,  $4d$ -состояниями атомов хрома. Вакантные полосы  $B'$ ,  $C'$  находятся под уровнем Ферми 0.2 эВ и состоят в основном из  $4d$ -состояний атомов хрома. Эти уровни могут уменьшить энергию, необходимую для перехода электрона, уменьшить порог фотовозбуждения, и тем самым расширить спектр оптического поглощения без снижения энергии электронов или дырок. Электроны в валентной зоне могут быть возбуждены к локальным уровням в запрещенной зоне, а затем переходят в зону проводимости из-за взаимодействия с фотонами видимого света. Ширина запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  при допировании хромом составляет 2.9 эВ.

**Диоксид титана, содопированный никелем и хромом.** Расчеты электронных состояний  $\text{Ni/Cr-TiO}_2$  показали, что локальные уровни расположены над валентной зоной и частично перекрываются с НОМО. Такие локальные уровни могут действовать как центры захвата фотовозбужденных дырок, что также может снизить скорость рекомбинации носителей заряда [27]. Дырки, образовавшиеся в валентной зоне, создают анодный фототок. Локальные уровни, лежащие ниже LUMO, образуют новую полосу проводимости, что обуславливает увеличения фоточувствительности  $\text{Ni/Cr-TiO}_2$  в видимой области излучений. По результатам расчетов (рис. 5) ширина запрещенной зоны  $\text{Ni/Cr-TiO}_2$  системы составляет 2.88 эВ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкая скорость фотохимических процессов, инициируемых оксидами титана, препятствует широкому применению материалов данного типа. Таким образом, существует необходимость повышения эффективности фотокатализаторов на основе диоксида титана; одним из методов достижения данной цели является получение смешанных оксидов. В данной работе были изучены электронные свойства анатазной формы диоксида титана, допированного атомами никеля, хрома и содопированного никеля и хрома. Расчеты электронной структуры стехиометрического диоксида титана и фаз на его основе были выполнены в рамках теории функционала локальной плотности методом LDA + U. По результатам расчетов можно сделать следующие выводы:

Учет параметров кулоновского и обменного взаимодействий позволил нам получить значения запрещенной зоны 3.14 эВ для анатаза, 2.93 эВ для структуры  $\text{TiO}_2$ , допированного атомами никеля и 2.96 эВ для структуры  $\text{TiO}_2$ , допированного атомами хрома, что хорошо согласуются с экспериментальными значениями 2.86 и 2.98 эВ соответственно.

В запрещенной зоне диоксида титана, допированного никелем образуются три вакантных локальных уровня, состоящие из гибрида  $3d$  электронных уровней атома никеля и  $2p$  орбитальных состояний кислорода, которые могут быть центрами захвата фото-возбужденных дырок, и может снизить скорость рекомбинации носителей заряда.

В случае допирования атомом хрома, в запрещенной зоне системы Cr/TiO<sub>2</sub> появляется 3 полосы локальных уровней, состоящих в основном из 3d электронных состояний хрома: один заполненный ниже уровня Ферми и 2 вакантных состояний выше уровня Ферми.

Локальные уровни, образовавшиеся ниже LUMO, могут действовать как дополнительная полоса проводимости, что обуславливает увеличения фоточувствительности Ni/Cr–TiO<sub>2</sub> в видимой области излучений.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет грантов Министерства инновационного развития Республики Узбекистан № ФЗ-201906066 и № ФЗ-2020092325.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park M.C., Yoon W.H., Lee D.H., Myoung J.M., Bae S.H., Lee S.Y., Yun I. Effect of misfit strain on properties of TiO<sub>2</sub> films grown by pulsed laser deposition // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002. V. 696. № 3. P. 25.
2. Khezerlou A., Alizadeh-Sani M., Azizi-Lalabadi M., Ehsani A. Nanoparticles and their antimicrobial properties against pathogens including bacteria, fungi, parasites and viruses // *Microb. Pathog.* 2018. V. 123. P. 505–526.
3. Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A.J. Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2000. V. 61. № 11. P. 7459–7465.
4. Amtout A., Leonelli R. Optical properties of rutile near its fundamental band gap // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1995. V. 51. № 11. P. 6842–6851.
5. Koelsch M., Cassaignon S., Minh C.T.T., Guillemoles J.F., Jolivet J.P. Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium // *Thin Solid Films.* 2004. V. 451. P. 86–92.
6. Daskalaki V.M., Antoniadou M., Puma G.L., Kondarides D.I., Lianos P. Solar light-responsive Pt/CdS/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 7200–7205.
7. Grätzel M. Photoelectrochemical cells // *Nature.* 2001. V. 414. P. 338–344.
8. Hernández-Alonso M.D., Fresno F., Suárez S., Coronado J.M. Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: challenges and opportunities // *Energy Environ. Sci.* 2009. V. 2. P. 1231–1257.
9. Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H., Asai K. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations // *J. Phys. Chem. Solids.* 2002. V. 63. P. 1909–1920.
10. Yu J., Xiang Q., Zhou M. Preparation, characterization and visible-light driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. V. 90. P. 595–602.
11. Hou X.G., Liu A.D., Huang M.D., Liao B., Wu X.L. First-principles band calculations on electronic structures of Ag-doped rutile and anatase TiO<sub>2</sub> // *Chin. Phys. Lett.* 2009. V. 26. № 7. P. 077106.
12. Himmetoglu B., Floris A., De Gironcoli S., Cococcioni M. Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA + U description of correlated systems // *International Journal of Quantum Chemistry.* 2014. V. 114. P. 14–49.
13. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougousis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Alexander S., Umari P., Wentzovitch R.M. Quantum ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. № 39. P. 395502.
14. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio A. R., Ferretti Jr. A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-K., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncè S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2017. V. 29. P. 465901.
15. Nguyen T.T., Nam T.V., Bach T.C. Influences of metallic doping on anatase crystalline titanium dioxide: From electronic structure aspects to efficiency of TiO<sub>2</sub>-based dye sensitized solar cell (DSSC) // *Material Chem. Phys.* 2014. V. 144. P. 114–121.

16. *Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P.* Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. № 3. P. 1505–1509.
17. *Zhu T., Gao S.P.* The stability, electronic structure, and optical property of TiO<sub>2</sub> polymorphs // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 11385–11396.
18. *Duzhko V., Timoshenko V.Y., Koch F., Dittrich T.* Photovoltage in nanocrystalline porous TiO<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 075204.
19. *Tang H., Lévy F., Berger H., Schmid P.E.* Urbach tail of anatase TiO<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. № 11. P. 7771–7774.
20. *Howard C.J., Sabina T.M., Dickson F.* Structural and thermal parameters for rutile and anatase // *Acta Cryst. B.* 1991. V. 47. P. 462–468.
21. *Burdett J.K., Hughbanks T., Miller G.J., Richardson J.W., Smith Jr., Smith J.V.* Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 3639–3646.
22. *Karthik K., Kesava Pandian S., Victor Jaya N.* Effect of nickel doping on structural, optical and electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol–gel method // *Applied Surface Science.* 2010. V. 256. P. 6829–6833.
23. *Ramezani M., Aghabozorg H.R., Sakhaie F.* Preparation and characterization of chromium doped titania hollow nano-spheres // *J. Sci. I. A. U.* 2009. V. 19. № 72. P. 77–84.
24. *Soni P., Murty V.V.S., Kushwaha K.K.* The effect of Ni<sup>2+</sup> ions on energy band gap of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for solar cell applications // *Journal of Nanoscience, Nanoengineering & Applications.* 2018. V. 8. № 2. P. 69–74.
25. *Hasan A.H., Hasan F.A.* Synthesis of Cr doped TiO<sub>2</sub> using sol-gel technique and calculation of its photocatalytic Activity // *Indian Journal of Natural Sciences.* 2018. V. 9. № 51. P. 15242–15249.
26. *Shaban M., Ahmed A.M., Shehata N., Betiha M.A., Rabie A.M.* Ni-doped and Ni/Cr co-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes for enhancement of photocatalytic degradation of methylene blue // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2019. V. 555. P. 31–41.
27. *Griffith J.S., Orgel L.E.* Ligand Field Theory // *Q. Rev. Chem. Soc.* 1957. V. 11. P. 381–383.

---

---

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ 3D ПЕЧАТИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. М. В. Тимошенко<sup>1, \*</sup>, К. С. Кошева<sup>2</sup>, С. В. Балабанов<sup>1</sup>, М. М. Сычев<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

*\*e-mail: timoshe-mikhail@mail.ru*

Поступила в редакцию 07.02.2022 г.

После доработки 07.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

В данной работе разработан термоэластопласт на основе бутадиен-стирольного каучука для 3D печати по технологии послойного наплавления материала (Fused deposition modeling (FDM)). Исследовано влияние интенсивности потока и направления печати на физико-механические характеристики материала. Проведен сравнительный анализ 3D печатных изделий и изделий, выполненных термопрессованием. Разработанный материал показывает прирост прочности при изготовлении по технологии послойного наплавления материала на 18% по сравнению с литым образцом, а также прирост прочности на 25% и удлинение на 50% при повышении интенсивности печати.

**Ключевые слова:** термоэластопласт, 3D печать, FDM, ТЭП, бутадиен-стирольный каучук, физико-механические характеристики

**DOI:** 10.31857/S0132665122040138

### ВВЕДЕНИЕ

Аддитивное производство, в отличие от обычных технологий, таких как литье под давлением или экструзия, включает послойное конструирование, так что при последующем добавлении нескольких слоев получается 3D-структура. По сравнению с вышеупомянутыми методами, 3D печать позволяет изготавливать очень сложные конструкции, за более короткий промежуток времени и с явным сокращением отходов материалов. Самой популярной технологией печати является послойное наплавление материала (FDM), состоящее из экструзии материала, из-за его экономической эффективности, широкого спектра доступных материалов и способности изготавливать детали с хорошими механическими свойствами [1]. Сокращение времени и снижение производственных затрат являются другими дополнительными преимуществами, предоставляемыми этой технологией. Среди материалов, используемых для печати, в дополнение к металлам и керамике, стали центром интереса для широкого спектра применений полимеры. Универсальность и широкий спектр свойств, которые могут быть достигнуты с помощью полимеров, сделали их наиболее часто используемыми материалами для FDM печати. Однако исследования с использованием полимеров в основном ограничивались использованием определенных товарных и высокоэффективных термопластов [2]. Термопласты на основе ABS и PLA были основными мате-



риалами для 3D печати с момента появления технологии FDM [3]. В результате большинство исследований в литературе было сосредоточено на этих материалах, оценивающих механическое поведение деталей, изготовленных из FDM, в отношении параметров печати (таких как высота слоя, % заполнения, ориентация детали на слое, температура слоя и сопла, или рисунок) [4–8].

Сегодня, кроме популярных материалов, в 3D печати используются термоэластопласты (ТЭП) для оценки механических свойств в зависимости от параметров 3D-печати, таких как: плотность заполнения и тип рисунка заполнения [9].

Также было исследовано использование ТЭП с FDM печатью, которые позволяют изготавливать 3D детали с новыми свойствами [10]. Термопластичные эластомеры представляют большой интерес из-за их способности растягиваться до умеренного удлинения и возвращаться к своей почти первоначальной форме, способности поглощать энергию [11–13] и демпфирующей способности [14, 15]. Стоит отметить, что детали из термопластичного эластомера также могут быть изготовлены по технологии селективного лазерного спекания (SLS). Однако SLS имеет некоторые недостатки по сравнению с FDM, такие как более высокая стоимость, низкая пригодность для вторичной переработки, более сложная технологичность или конструктивные ограничения (например, в случае конструкции деталей, требующих закрытых полостей) [16]. В отличие от PLA и ABS, немногие исследования были сосредоточены на оценке 3D-печатных деталей с использованием термопластичных эластомеров [17–20].

Влияние различных направлений 3D печати на точность трехмерных объектов очень высоко.

Более высокий процент заполнения при 3D-печати приводит к увеличению массы и прочности печатаемых компонентов [21]. Процент заполнения 100% эквивалентен сплошной печати. Однако мы можем увеличить поток печати до 110% от заполнения, возможно это позволит заполнить пустые области пересечения слоев.

При рассмотрении направления печати следует отметить, что максимальная прочность достигается при совпадении направления печати и прилагаемого напряжения при разрыве. В этом случае для образцов, изготовленных из АБС-пластика, величина прочности составляет 80% от прочности литого изделия. Использование ориентаций нити расплава  $45^\circ$  и  $90^\circ$  приводит к снижению прочности на 45–55%. Более выгодно использовать ориентации  $[+45^\circ/-45^\circ]$  или  $[0^\circ/90^\circ]$ , в этом случае уменьшение прочности составляет 10–15%. Кроме того, такие ориентации способствуют повышению ударной вязкости материала [22].

Результаты [23] позволяют точно интерпретировать то, что определяет изменения морфологии и механических свойств смесей. Ударная вязкость, относительное удлинение при разрыве и анизотропия механических свойств образцов были различны при различных направлениях печати. Оптимальные свойства при растяжении смеси, содержащей 40 мас. % образцов SEBS, были получены при угле раstra  $+45^\circ/-45^\circ$  и толщине слоя 0.05 мм.

Можно сделать вывод о том, что ориентация слоев вносит существенный вклад в физико-механические характеристики изделий, изготовленных по FDM технологии, формирование более высокой поверхности контакта разных слоев обеспечивает большее сцепление слоев и, следовательно, большую прочность изделия.

Также следует отметить, что ориентация молекул термопластичного материала, благодаря которой происходит структурирование материала, влияет на прочностные характеристики. Процесс получения филамента – экструдирование через тонкое отверстие фильеры, а также процесс 3D печати – продавливания нити через сопло – оказывают ориентирующее действие на изготавливаемый материал. При двумерной вытяжке предел прочности материала на растяжение в продольном и поперечном направлениях вследствие эффекта ориентации увеличивается [24]. Образцы, изготовленные методом 3D печати, вследствие этого эффекта могут иметь на 10–15% выше

напряжение при одинаковом растяжении в сравнении со сплошными образцами, выполненными экструзионным методом [25].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработка материала для 3D печати на основе ТЭП является актуальной задачей для дальнейшего развития отрасли, поскольку позволит расширить сферу применения изделий, изготавливаемых данным методом. К тому же, данный материал можно модифицировать, что позволит создавать из него изделия с полезными уникальными свойствами.

Отбор производился по перерабатываемости и стойкости исходного сырья к влиянию УФ излучения. При производстве деталей, эксплуатация которых возможна вне помещений, для стирольных композитов следует производить оценку УФ стабильности материала, что позволит выбрать материал с увеличенным сроком эксплуатации таких деталей. Были выбраны три марки каучука: SEBS Globalprene 7551, SEBS Europrene Sol 2316, SBS LG 501. Испытания проб на УФ стабильность проводились лампой ОУФК-320/400-03 “Солнышко” с длиной волны 300 нм. Испытания проводились непрерывно, их длительность составила 14 дней. В результате испытания выяснено, что наиболее стойкими к влиянию УФ лучей являются бутадиен-стирольный каучук марки SEBS Globalprene 7551 и SEBS Europrene Sol 2316. Каучук марки SBS LG 501 под влиянием излучения подвергся деструкции, пожелтел и стал маслянистым, в то время, как остальные остались без видимых внешних изменений. Перерабатываемость оценивалась по поверхности плоской ленты шириной 15 и толщиной 1 мм, основное требование к материалу – гладкая поверхность и отсутствие включений. Все 3 марки каучука не имели включений на поверхности ленты, однако марка SEBS Europrene Sol 2316 имела шероховатую поверхность, которая может негативно повлиять на стабильность диаметра филамента и, следовательно, на качество 3D печати.

Среди всех технологий аддитивного производства, FDM технология играет доминирующую роль во всех отраслях промышленности, от мелких до крупных, благодаря своей низкой стоимости и простоте эксплуатации даже непрофессионалами [26]. FDM печать – это процесс, при котором нить круглого поперечного сечения заданного диаметра, самый распространенный диаметр филамента 1.75 мм, проталкивается в горячее сопло с помощью питателя с определенной скоростью, и расплавленный материал выходит из сопла, которое следует по определенной траектории для создания образца слой за слоем. Параметры пути и процесса (шаблоны печати, плотность заполнения, угол заполнения, температура сопла, скорость печати и т.д.) могут задаваться и контролироваться программным обеспечением под названием “Cura” с использованием 3D-модели CAD [27].

Подбор текучести компаунда проводился путем использования различных массовых соотношений компонентов. Было протестировано 4 различных материала с содержанием каучука от 42 до 45% с текучестью 2, 4, 9 и 13 г/10 мин. Стабильно ровное изготовление филамента с наименьшим количеством дефектов и отклонений в диаметре наблюдалась при текучести компаунда в диапазоне от 4 до 9 г/10 мин с нагрузкой поршня 5 кг при температуре 190°C.

Состав данного компаунда приведен в табл. 1, характеристики наиболее подходящего компаунда в приведены в табл. 2.

Для изготовления филамента использовался одношнековый экструдер с тянущим устройством максимальной производительностью 2.5 кг в час с диаметром отверстия фильеры 1.9 мм и тремя зонами нагревания. Охлаждение готового изделия воздушное, длиной 1 м. Рабочими параметрами являлись производительность, скорость тянущего элемента, температура на зонах.

Температура выбиралась из диапазона от 140 до 190°C, производительность от 0.5 до 2.5 кг/ч, и скоростью намотчика от 1 до 20 оборотов в мин. Наиболее подходящими

**Таблица 1.** Состав компаунда

Наименование сырья	мас. %
SEBS Globalprene 7551	44
Полипропилен PP H030 GP	38
Масло базовое VHVI-4	18

**Таблица 2.** Характеристики компаунда

Наименование характеристики	Методика испытания	Фактическое значение
Твердость Шор А, усл. ед.	ISO 868:2003	93
Плотность, г/см <sup>3</sup>	ISO 2781:2008	0.92
Показатель текучести расплава 190°C 5 кг, г/10 мин	ISO 1133-1:2011	9

температурами для равномерной экструзии является 160, 165, 170°C от питателя к фильере соответственно. При меньших температурах наблюдается турбулентное течение расплава с пульсациями в диаметре, а при более высоких наблюдается сильное уменьшение вязкости материала, которое приводит к быстрому течению материала и существенному уменьшению диаметра филамента. Значение производительности выбиралось попарно со скоростью намотки, таким образом была рассмотрена производительность с шагом 0.5 кг и шагом намотчика 2–2.5 единицы, с фиксацией диаметра в диапазоне от 1.70 до 1.77 мм. Диаметр 1.77 мм взят за максимум, т.к. прохождение филамента толще этого значения может вызвать закупоривание входного отверстия и остановку печати. Таким образом, диапазон с наименьшим разбегом значений был получен при производительности 1 кг/ч и скоростью намотчика 4 оборота в мин, максимальное отклонение от диаметра 1.74 мм составило  $\pm 0.03$  мм, что является допустимым значением для 3D печати.

Для проведения испытаний печатали стандартные лопатки второго типоразмера по ISO37-2013<sup>1</sup>.

Для 3D-печати был использован принтер “Flying bear ghost 5” работающий по FDM-технологии, используемый диаметр сопла 0.4 мм. Затем были подобраны параметры печати 3D-принтера, при которых каждый слой печатается равномерно, имеет хорошую межслойную адгезию, а также адгезию к поверхности столика: температура сопла 220°C, температура столика 90°C, скорость печати 20 мм/с, откат прутка в экструдере 6 мм/с. На 3D-принтере были изготовлены лопатки второго типоразмера, выполненные по ISO37-2013.

На первом этапе управляющие программы для печати (g-code) лопатки были сгенерированы в программе “Cuga” (рис. 1) с различным направлением печати относительно приложению нагрузки при испытании на разрыв и чередованием слоев [0°, 90°] и [45°, –45°] (рис. 2). Данные направления выбраны исходя из результатов приведенного литературного обзора, именно эти направления показывают хорошее взаимодействие между различными слоями изделия, а следовательно, хорошие результаты по физико-механическим характеристикам таким как прочность и относительное удлинение.

На втором этапе были изготовлены лопатки с интенсивностью потока 100 и 110% для каждого направления печати. Такой поток был выбран с целью заполнения пустот

<sup>1</sup> ISO 37-2013 Резина или термопластик. Определение упругопрочностных свойств при растяжении. Введ. 2016-01-01 М. 2014. 28с.

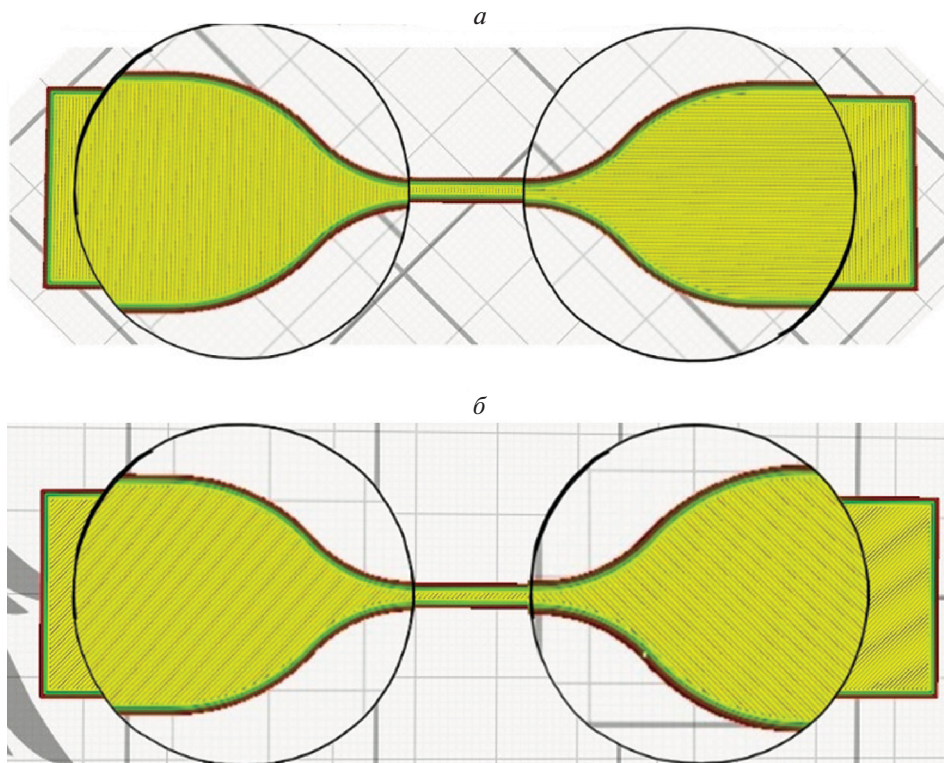


Рис. 1. Рендер лопаток: направление  $[0, 90]$  (а), направление  $[45, -45]$  (б).

между различными слоями изделия, и тем самым повысить плотность изделия. Далее были напечатаны по 5 лопаток каждой интенсивности потока.

Лопатки были испытаны на разрывной машине LAB-KITS WDW-2 (рис. 3) с максимальной силой разрыва 2000Н, ход активного захвата 500 мм/мин при температуре окружающей среды  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  по ISO37-2013.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам испытаний были получены деформационные кривые образцов при растяжении. Установлено, что прочность при растяжении для лопаток, выполненных методом термопрессования, составила 12.3 МПа при удлинении на 850%, а лопаток, выполненных по FDM-технологии с перпендикулярным нанесением слоев  $[0^\circ, 90^\circ]$  11.5 МПа с удлинением 720% и 14.6 МПа с удлинением 800% для интенсивности 100 и 110% соответственно, и для слоев  $[45^\circ, -45^\circ]$  10.1 МПа при удлинении 640% и 12.5 МПа при удлинении 750% для интенсивности 100 и 110% соответственно (табл. 3). По мере растяжения образцов, виден резкий скачок напряжения до удлинения образца на 35–40%, данная точка является пределом текучести материала, затем наблюдается плавное нарастание напряжения вплоть до разрыва образцов.

На рис. 4 представлены зависимости напряжения от относительного удлинения образцов различного направления печати при различной интенсивности печати в сравнении с отпрессованными образцами. При анализе деформационных кривых можно прийти к выводу о том, что при одинаковой интенсивности печати наблюдается большее удлинение и условная прочность у образца с направлением печати  $[0^\circ, 90^\circ]$  по

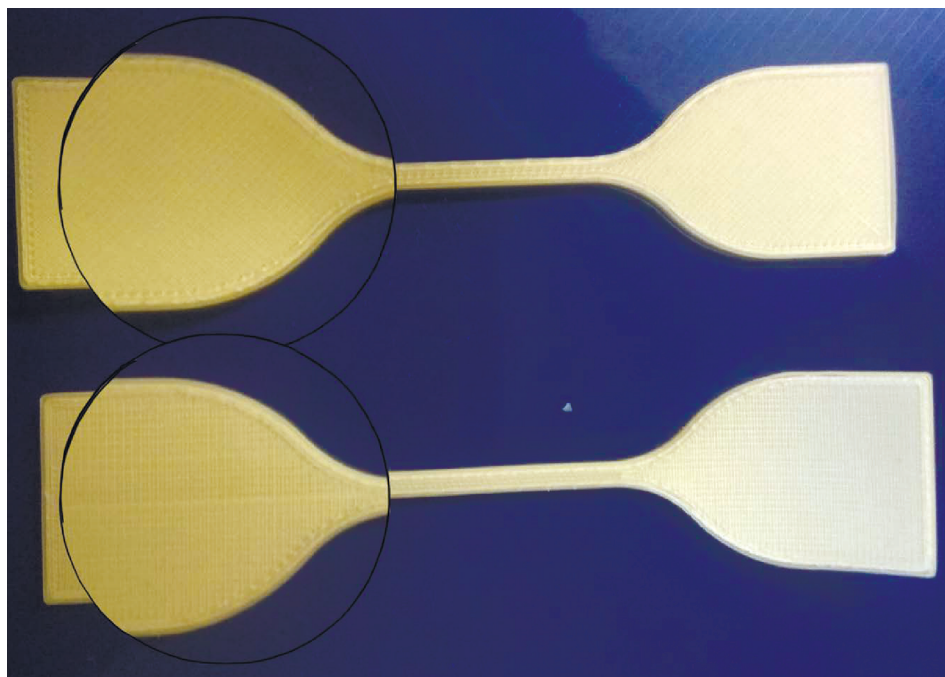


Рис. 2. Фотография лопаток с различным направлением печати.

сравнению с образками  $[45^\circ, -45^\circ]$ , ввиду того, что при печати под углом  $45^\circ$  при большом растяжении образца наблюдается разделение единого состояния лопатки на отдельные разрозненные слои, в которых прочность сводится к неравномерности печати, а именно к прочности самого тонкого слоя после разрыва которого порвутся и все остальные разрозненные слои.

При рассмотрении кривых с одинаковым направлением печати и разной интенсивностью печати можно отметить скачек в прочности материала на всем протяжении деформации. Данный скачек обусловлен большим заполнением пустот, как в пределах одного слоя, так и межслойных. Отсутствие деформации изделия при изготовлении с повышенной интенсивностью имеет место из-за хорошей текучести материала, что позволяет излишкам материала равномерно заполнять пустоты, образованные предыдущим слоем. Повышенная площадь контакта слоев, а также уменьшение количества пустот ведет к повышению плотности изделия, а также прочности испытываемых образцов.

Таблица 3. Физико-механические характеристики исследованных образцов

	Относительное удлинение, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Напряжение при 100% растяжении, МПа	Условная прочность, МПа
Термопрессование	850	0.92	$4.0 \pm 0.2$	$12.3 \pm 0.2$
3D Infill 100% [45; -45]	640	0.84	$4.5 \pm 0.2$	$10.1 \pm 0.2$
3D Infill 110% [45; -45]	750	0.87	$5.1 \pm 0.2$	$12.5 \pm 0.2$
3D Infill 100% [0; -90]	720	0.84	$4.5 \pm 0.2$	$11.5 \pm 0.2$
3D Infill 110% [0; 90]	800	0.87	$4.8 \pm 0.2$	$14.6 \pm 0.2$



Рис. 3. Проведение испытаний лопаток на разрыв.

Из рис. 4 видно, что относительное удлинение литого образца выше, чем у образцов, выполненных по FDM технологии, это обусловлено тем, что материал не имеет воздушных областей по всей толщине материала и плотность изделия равна плотности материала.

Отметим, что предел текучести и прочность для прессованного образца ниже по всей длине деформационной кривой. Такой результат в большей степени получен благодаря ориентированию молекул материала, продавливанию через тонкое, 1.9 мм отверстие фильеры экструдера в момент получения филамента, и повторному продавливанию материала через более тонкое 0.4 мм отверстие сопла 3D принтера в момент печати изделий. При двумерной вытяжке предел прочности материала на растяжение в продольном и поперечном направлениях в следствие эффекта ориентации увеличивается [24].



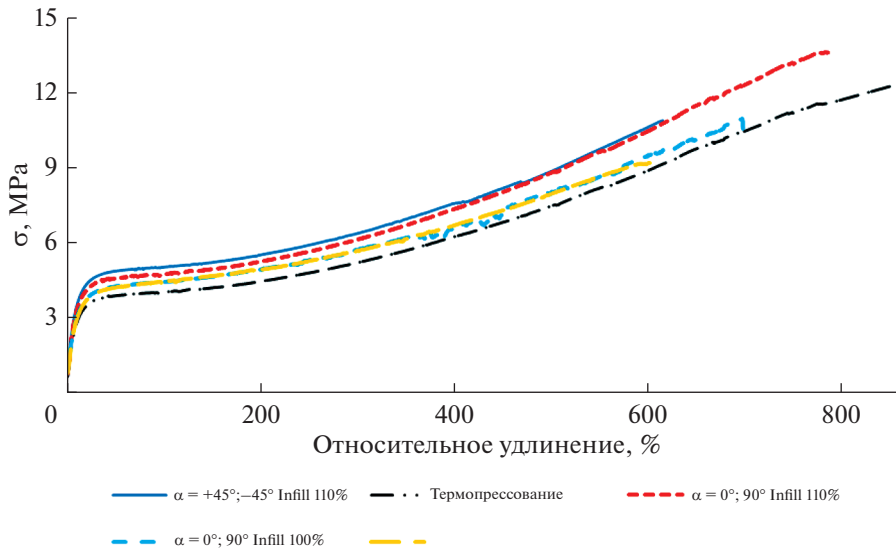


Рис. 4. Деформационные кривые различной интенсивности заполнения и различного направления печати в сравнении с отпрессованным вариантом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований, стоит отметить, что образцы, выполненные методом 3D печати, имеют прочность на 18% превосходящую термопрессованные образцы за счет эффекта ориентации молекул, а также выдерживаемое напряжение порядка 15% на всем протяжении деформационной кривой. Можно сделать вывод о том, что при одинаковом воздействии на изделие, образец выполненный по технологии FDM будет меньше деформироваться, что продлевает срок его службы.

При сравнении направления печати для ТЭП, лучшим вариантом оказалось расположение слоев с чередованием перпендикулярного и параллельного слоев относительно нагрузке, такие изделия выдерживают напряжение более чем на 15% превосходящее по прочности и на 50% превосходящее по удлинению.

При сравнении интенсивности печати по результатам исследования был замечен прирост прочности изделия более чем на 25 при 110% интенсивности, это обусловлено тем, что при таком заполнении уменьшается количество воздушных полостей между соседними слоями изделия, и, следовательно, повышением плотности образца.

Прослеживается четкая зависимость плотности 3D печатных образцов от относительного удлинения и прочности при растяжении, чем сильнее сгруппированы слои (уплотнены), тем выше механические характеристики этого изделия.

Таким образом, несмотря на меньшую плотность образец, изготовленный по FDM технологии из ТЭП, превосходит по прочности образцы, выполненные термопрессованием и может быть рассмотрен в аддитивных технологиях как перспективный материал для различных отраслей промышленности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dal H., Gultekin O., Acikgoz K. An extended eight-chain model for hyperelastic and finite viscoelastic response of rubberlike materials: Theory, experiments and numerical aspects // J. Mech. Phys. Solids. 2020. V. 145. P. 104159.

2. León M., Marcos-Fernández Á., Rodríguez-Hernández J. Impresión 3D con materiales elásticos // Rev. Plast. Mod. 2019. V. 118. P. 5–15.
3. Bakır A.A., Neshani R., Özerinç S. Mechanical Properties of 3D-Printed Elastomers Produced by Fused Deposition Modeling. In Fused Deposition Modeling Based 3D Printing // Springer: Cham, Switzerland. 2021. P. 107–130.
4. Rodríguez-Panes A., Claver J., Camacho A.M. The Influence of Manufacturing Parameters on the Mechanical Behaviour of PLA and ABS Pieces Manufactured by FDM: A Comparative Analysis // Materials. 2018. V. 11. P. 1333.
5. Chadha A., Haq M.I.U., Raina A., Singh R.R., Penumarti N.B., Bishnoi M.S. Effect of fused deposition modelling process parameters on mechanical properties of 3D printed parts // World J. Eng. 2019. V. 16. P. 550–559.
6. Wang S., Ma Y., Deng Z., Zhang S., Cai J. Effects of fused deposition modeling process parameters on tensile, dynamic mechanical properties of 3D printed polylactic acid materials // Polym. Test. 2020. V. 86. P. 106483.
7. Valerga A.P., Batista M., Salguero J., Girot F. Influence of PLA Filament Conditions on Characteristics of FDM Parts // Materials. 2018. V. 11. P. 1322.
8. Valean C., Marsavina L., Marghitas M., Linul E., Razavi J., Berto F. Effect of manufacturing parameters on tensile properties of FDM printed specimens // Procedia Struct. Integr. 2020. V. 26. P. 313–320.
9. León-Calero M., Reyburn Valés S.C., Marcos-Fernández Á., Rodríguez-Hernández J. 3D Printing of Thermoplastic Elastomers: Role of the Chemical Composition and Printing Parameters in the Production of Parts with Controlled Energy Absorption and Damping Capacity // Polymers. 2021. V. 13. P. 3551.
10. Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychev M.M., Nikiforov D.I. Application of thermoplastic elastomer for 3d printing by fused deposition modeling(FDM) // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. № 5. P. 502–504.
11. Lee H., Eom R.-I., Lee Y. Evaluation of the Mechanical Properties of Porous Thermoplastic Polyurethane Obtained by 3D Printing for Protective Gear // Adv. Mater. Sci. Eng. 2019. P. 1–10.
12. Bates S.R., Farrow I.R., Trask R.S. 3D printed polyurethane honeycombs for repeated tailored energy absorption // Mater. Des. 2016. V. 112. P. 172–183.
13. Duan S., Tao Y., Lei H., Wen W., Liang J., Fang D. Enhanced out-of-plane compressive strength and energy absorption of 3D printed square and hexagonal honeycombs with variable-thickness cell edges // Extrem. Mech. Lett. 2018. V. 18. P. 9–18.
14. Ge C., Cormier D., Rice B. Damping and cushioning characteristics of Polyjet 3D printed photopolymer with Kelvin model // J. Cell. Plast. 2021. V. 57. P. 517–534.
15. Ge C., Priyadarshini L., Cormier D., Pan L., Tuber J. A preliminary study of cushion properties of a 3D printed thermoplastic polyurethane Kelvin foam // Packag. Technol. Sci. 2018. V. 31. P. 361–368.
16. Daabakhsh S., Verbelen L., Vandeputte T., Strobbe D., Van Puyvelde P., Kruth J.-P. Effect of Powder Size and Shape on the SL $\dot{S}$  Processability and Mechanical Properties of a TPU Elastomer // Phys. Procedia. 2016. V. 83. P. 971–980.
17. Płatek P., Rajkowski K., Cieplak K., Sarzynski M., Małachowski J., Wozniak R., Janiszewski J. Deformation Process of 3D Printed Structures Made from Flexible Material with Different Values of Relative Density // Polymers. 2020. V. 12. P. 2120.
18. Singh S., Singh R. Mechanical characterization and comparison of additive manufactured ABS, Polyflex<sup>TM</sup> and ABS/Polyflex<sup>TM</sup> blended functional prototypes // Rapid Prototyp. J. 2020. V. 26. P. 225–237.
19. Yarwindran M., Saaban N.A., Ibrahim M., Periyasamy R. Thermoplastic elastomer infill pattern impact on mechanical properties 3D printed customized orthotic insole // ARPJ. Eng. Appl. Sci. 2016. V. 11. P. 6519–6524.
20. Cakar S., Ehrmann A. 3D Printing with Flexible Materials—Mechanical Properties and Material Fatigue // Macromol. Symp. 2021. V. 395. P. 2000203.
21. Liu C.-H., Chen Y., Yang S.-Y. Quantification of hyperelastic material parameters for a 3D-Printed thermoplastic elastomer with different infill percentages // Materials Today Communications. 2021. V. 26. P. 101895.
22. Fatimatuzahraa A.W., Farahaina B., Yusoff W.A.Y. The effect of employing different raster orientations on the mechanical properties and microstructure of Fused Deposition Modeling parts // 2011 IEEE Symposium on Business, Engineering and Industrial Applications (ISBEIA). 2011. P. 22–27.
23. Sayanjali M., Rezadoust, A.M., Abbassi Sourki F. Tailoring physico-mechanical properties and rheological behavior of ABS filaments for FDM via blending with SEBS TPE // Rapid Prototyping Journal. 2020. V. 26. № 10. P. 1687–1700.
24. Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов. М. Госхимиздат. 1962. 747с.
25. Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychev M.M., Nikiforov D.I. Thermoplastic Elastomer for 3D Printing by Fused Deposition Modeling // Polym. Sci. Ser. A. 2021. V. 63. P. 652–656.
26. Schirmeistera C.G., Heesa T., Lichtb E.H., Mühlhaupt R. 3D printing of high density polyethylene by fused filament fabrication // Additive Manufacturing. 2019. V. 28. P. 152–159.
27. Shaik Y.P., Jens S., Ram Chowdary T. Impact of 3d printing patterns and post consolidation pressure on mechanical properties of FDM 3D printed samples // Am. Res. J. 2021. V. 2. P. 1–10.