СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, Номер 5, 2021

÷

Синтез и свойства неорганических соединений	
Реакционное искровое плазменное спекание SiC и SiC-HfB ₂ керамики на основе природного возобновляемого сырья	
Н. П. Шапкин, Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев, Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, А. П. Завъялов, А. А. Белов, А. С. Портнягин, А. В. Герасименко, А. Н. Драньков	575
Влияние добавки ацетилацетоната церия на синтез нанопорошка ZnO	
А.С. Мокрушин, И.А. Нагорнов, А.А. Аверин, Н.П.Симоненко, Т.Л.Симоненко, Е.П.Симоненко, В.Г.Севастьянов, Н.Т.Кузнецов	585
Синтез перовскитоподобной керамики SrTiO3 для иммобилизации радиоактивного стронция по технологии реакционного искрового плазменного спекания	
Е.К.Папынов, А.А.Белов, О.О.Шичалин, И.Ю.Буравлев, С.А.Азон, Е.А.Гридасова, Ю.А.Паротькина, В.Ю.Ягофаров, А.Н.Драньков, А.В.Голуб, И.Г.Тананаев	592
Исследование влияния мольных отношений в кристаллохимической структуре биомиметического наноструктурного гидроксиапатита на характеристики синтезированного продукта	
М. А. Трубицын, Хоанг Вьет Хунг, Л. В. Фурда, Нгуен Тхи Тхам Хонг	601
Синтез оксида $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, перспективного в качестве катодного материала современных твердооксидных топливных элементов	
Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов	610
Теоретическая неорганическая химия	
Возможности упрощенных схем изучения особенностей структурных фазовых переходов в Н-связанных сегнетоэлектриках с помощью квантово-химических расчетов	
С. П. Долин, Т. Ю. Михайлова, Н. Н. Бреславская	616
Физико-химический анализ неорганических систем	
Формы воды на поверхности и в объеме диоксида кремния	
Г. П. Панасюк, И. В. Козерожец, И. Л. Ворошилов, Ю. Д. Ивакин, В. И. Привалов, М. Н. Данчевская	623
Физикохимия растворов	
Экстракционные свойства дифенилфосфорилмочевин с алифатическими ω-азотсодержащими радикалами	
А. М. Сафиулина, А. В. Лизунов, Н. Е. Борисова, Т. В. Баулина, Е. И. Горюнов, И. Б. Горюнова, В. К. Брель	631

Неорганические материалы и наноматериалы

Получение наночастиц $\epsilon\text{-}Fe_2O_3$ в матрицах, образованных плотной упаковкой сфер диоксида кремния

А. И. Шарапаев, С. А. Кузнецова, А. Н. Норенко, А. Г. Мурадова, Н. П. Симоненко, Е. В. Юртов

Зависимость реакционной способности высокодисперсной системы Ta ₂ O ₅ —HfO ₂ —C от температуры карбонизации ксерогеля	
Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, И. А. Нагорнов, А. С. Мокрушин, М. В. Мальцева, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов	648
Формирование нанокристаллов $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ ($m = 4-9$) при термическом разложении соосажденных гидроксидов	
Н. А. Ломанова, М. В. Томкович, А. В. Осипов, В. Л. Уголков, В. В. Панчук, В. Г. Семенов, В. В. Гусаров	658
Структура, свойства и фитопротекторные функции нанопорошков диоксида титана и водных суспензий на их основе	
О. А. Шилова, Г. Г. Панова, С. В. Мякин, А. С. Коваленко, А. М. Николаев, В. П. Челибанов, И. В. Челибанов, Е. А. Ясенко, Д. Л. Корнюхин, А. М. Артемьева, А. С. Журавлева, О. Р. Удалова, А. Е. Баранчиков, Т. В. Хамова	669
Разработка функционального композитного каталитического материала на основе Pt@C для электродов твердополимерного топливного элемента <i>А. Г. Иванова, Н. Н. Губанова, О. А. Загребельный,</i> <i>Е. Л. Краснопеева, И. Ю. Кручинина, О. А. Шилова</i>	678
Влияние допантов на функциональные свойства катодных материалов с высоким содержанием лития для литий-ионных аккумуляторов Л. С. Печень, Е. В. Махонина, А. Е. Медведева, А. М. Румянцев, Ю. М. Коштял, Ю. А. Политов, А. С. Головешкин, И. Л. Еременко	682
Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы Sm ₂ O ₃ -ZrO ₂ -HfO ₂ для разработки перспективных теплозащитных покрытий <i>M M Бакрадзе O H Дорониц H W Артеменко</i>	
П. А. Стехов, П. С. Мараховский, В. Л. Столярова	695

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05: 546.02: 544.016.2:54.052

РЕАКЦИОННОЕ ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ SiC И SiC-HfB₂ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

© 2021 г. Н. П. Шапкин^{*a*, *}, Е. К. Папынов^{*a*, *b*}, О. О. Шичалин^{*a*, *b*}, И. Ю. Буравлев^{*a*, *b*}, Е. П. Симоненко^{*c*}, Н. П. Симоненко^{*c*}, А. П. Завъялов^{*d*}, А. А. Белов^{*a*, *b*}, А. С. Портнягин^{*a*, *b*}, А. В. Герасименко^{*b*}, А. Н. Драньков^{*a*, *b*}

^аДальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690090 Россия ^bИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия ^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия ^dИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия *e-mail: papynov@mail.ru

> Поступила в редакцию 25.11.2020 г. После доработки 03.12.2020 г. Принята к публикации 08.12.2020 г.

Представлен оригинальный способ получения керамического материала на основе карбида кремния (SiC) и его композитной формы с добавкой диборида гафния (SiC-HfB₂) из органического сырья природного происхождения. Оригинальность способа заключается в реакционном искровом плазменном спекании порошковой шихты на основе продукта термоокислительной обработки рисовой шелухи (PШ). Формирование керамического изделия на основе SiC обеспечивается за счет реакции *in situ* взаимодействия в системе SiO₂-C, составляющей основу PШ, которое инициируется искровым плазменным разогревом. Отражены основные результаты исследования фазового образования и структурного формирования керамики, полученные с применением методов рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и растровой электронной микроскопии, а также представлены физико-механические свойства керамических материалов. Показано влияние пропорции компонентов SiC : HfB₂ на плотность, твердость и однородность в микроструктурной организации керамического композита SiC-HfB₂. Нетрадиционный способ представляет очевидную перспективу эффективного и рентабельного подхода в получении качественной керамики SiC и ее высокотемпературных композитов SiC-HfB₂ широкого практического назначения.

Ключевые слова: керамика, композиты, карбид кремния, диборид гафния, рисовая шелуха, реакционное спекание

DOI: 10.31857/S0044457X21050160

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбида кремния (SiC) чрезвычайно важна в промышленности благодаря уникальному сочетанию таких превосходных свойств, как механическая прочность, химическая устойчивость, теплопроводность, низкий коэффициент теплового расширения и стойкость к тепловому удару. Пористая керамика SiC является перспективной для высокотемпературных конструкционных материалов, акустических и тепловых изоляторов, каталитических подложек, абразивного и режущего инструмента и др. [1-3]. Высоко востребованными являются сорбционные фильтры, разделительные мембраны, сажевые фильтры с сотовыми структурами, фильтры горячего газа и расплавленного металла, которые обеспечивают разделительные процессы в технологиях очистки газов, расплавов и жидкостей от различных примесей [1, 4, 5]. Композитные формы карбидокремниевой керамики в составе с боридами, карбидами, нитридами и оксидами высокотугоплавких металлов, как, например, гафний (Hf), относятся к классу сверхвысокотемпературной керамики (UHTC), которая чрезвычайно востребована авиационной промышленностью из-за способности выдерживать аэродинамический нагрев на воздухе до температур ≥2000-2500°С ввиду термической устойчивости к окислению (в том числе воздействию атомарного кислорода), высокой теплопроводности и механической прочности и др. [6-9]. Данные композиты также очень востребованы в ядерной энергетике, включая область термоядерного синтеза, где они составляют конструкционную основу химически инертных реакторных материалов и новых форм безопасных матриц для иммобилизации высокоэнергетических радионуклидов с высокой устойчивостью к нейтронному облучению и радиационному воздействию, в том числе в условиях высоких температур [10—12].

Произволство SiC керамики и композитов на ее основе привлекает внимание исследователей из-за сложностей реализации традиционных технологий, обусловленных жесткими температурными и временными режимами процессов [1, 5]. Наряду с этим ученые активно исследуют и предлагают новые современные технологические решения с высоким прикладным потенциалом. Так, например, активно изучаются возможности технологии искрового плазменного спекания (ИПС) [13–19] для получения высококачественных SiC керамик и ее сложных композитов спеканием электроимпульсным током под давлением, что пролемонстрировано коллективом ученых из ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН [20-24]. Кроме того, обращают на себя внимание существующие модификации ИПС-процесса, к которым относится реакционное искровое плазменное спекание (Р-ИПС), реализуемое посредством химического взаимодействия компонентов спекаемой смеси с образованием соединений, отличных от исходных компонентов [25-32]. Этот способ был успешно применен ранее для синтеза SiC керамики [33] и зарекомендовал себя как перспективный с очевидными технологическими преимушествами перед тралиционным спеканием. Особенностью данного способа являлось использование синтетического аморфного продукта системы SiO₂-C, что позволило значительно снизить температуру спекания, стабилизировать рост зерна и сформировать пористый керамический каркас на основе SiC [33].

В настоящем исследовании предлагается расширить возможности указанного Р-ИПС способа получения SiC керамики за счет использования в качестве сырья природного продукта сельскохозяйственного производства – рисовой шелухи (РШ). Целесообразность использования РШ для синтеза SiC представлена в ряде исследований [34, 35], однако информация о получении чистой SiC керамики из РШ в литературе представлена ограниченно [36]. Это связано со сложностью достижения требуемой степени химического взаимодействия основных компонентов РШ для образования SiC при использовании традиционных методов получения керамических материалов. Сведения о применении для этой цели способа Р-ИПС в литературе полностью отсутствуют. В связи с этим целью настоящего исследования являлось изучение возможности реакционного синтеза SiC керамики в условиях искрового плазменного спекания по реакции in situ взаимодействия компонентов аморфной системы SiO₂-C, нарабатываемой из рисовой шелухи, в том числе с добавкой тугоплавкого соединения диборида гафния (HfB₂). Результаты исследования носят фундаментальный характер и расширяют научные знания в области изучения современных способов эффективного синтеза керамики с использованием природного возобновляемого сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза. Получение SiC керамики проводили на основе рисовой шелухи, предварительно очищенной и обожженной при температуре 300°С в атмосфере воздуха в течение 1 ч в муфельной печи Nabertherm GmbH (Германия). Р-ИПС процесс осуществляли на установке Labox-625 Sinter Land Inc. LTD (Япония) по следующей схеме. Исходную шихту помешали в графитовую пресс-форму (внешний диаметр 30 мм, внутренний диаметр 15.5 мм, высота 30 мм), предварительно подпрессовывали 20.4 МПа, затем заготовку устанавливали в камеру спекания, вакуумировали (10⁻⁵ атм), разогревали до температуры 1700, 1750 и 1800°С со средней скоростью 100 град/мин, выдерживали при максимальной температуре 5 мин под постоянным давлением прессования 24.5 МПа, затем охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Полученные образцы имели цилиндрическую форму высотой 3 мм и диаметром 15.3 мм.

Для получения композитной керамики на основе SiC-HfB₂ в исходную шихту добавляли порошок HfB₂ в количестве 20 и 40 мас. % путем механохимического перемешивания на планетарной мельнице Pulverisette 5 Fritch (Германия) при 800 об/мин в течение 10 мин в один цикл. Р-ИПС консолидацию композитного порошка проводили аналогично методике, описанной выше, при температуре 1800°С со средней скоростью разогрева 100 град/мин, выдержкой при максимальной температуре 5 мин под постоянным давлением прессования 24.5 МПа и охлаждением до комнатной температуры в течение 30 мин.

Методы исследования. Гранулометрический состав определяли на анализаторе частиц Могphology G3-ID Malvern Instruments Ltd. (Великобритания). Определение химического состава исходной шихты и полученной керамики проводили методом мокрого сожжения и золения. Идентификацию фазового состава образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия). Для расшифровки результатов РФА использовали базу данных Powder Diffraction FileTM (Soorya N Kabekkodu, 2007): № 01-073-1665 – Moissanite-3C, syn-SiC – Cubic – *a* = 4.34900 Å; № 00-039-1425 – Cristobalite, syn-SiO₂ – Tetragonal – a = b = 4.9320, c = 6.92360 Å; No 00-041-1487 – Graphite-2H,C – Hexagonal -a = b = 2.47040, c = 6.72040 Å; № 01075-1049 — Наfnium Boron — HfB₂ — Hexagonal a = b = 3.14000, c = 3.47000 Å. Структурный анализ керамики проводили на оптическом микроскопе со спектрометром комбинационного рассеяния (**KP**) Morphologi G3SE-ID Malvern (Великобритания), растровую электронную микроскопию (**PЭM**) — на приборе CrossBeam 1540 XB Carl Zeiss (Германия) с приставкой для энергодисперсионного спектрального (ЭДС) анализа Bruker (Германия).

Механическую прочность образцов цилиндрической формы определяли на разрывной машине Autograph AG-X plus 100 Shimadzu (Япония). Микротвердость (HV) по Виккерсу определяли при нагрузке 0.2 N на микротвердомере HMV-G-FA-D Shimadzu (Япония). Удельную плотность (ρ_{ya}) керамики измеряли гидростатическим взвешиванием на весах Adventurer TM OHAUS Corporation (США) в среде CCl₄.

Относительную плотность (ρ_{oth}) керамических образцов рассчитывали по отношению к теоретической плотности (ρ_{reop}) по формуле:

$$\rho_{\text{отн}} (\%) = (\rho_{\text{уд}} / \rho_{\text{теор}}) \times 100\%$$

Расчет относительной плотности от теоретической образцов керамики композитного состава проводили по формуле (ρ_{oth}):

$$\rho_{\text{oth}}(\%) = 100 / \left(\frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2}\right),$$

где ω и ρ — массовая доля и теоретическая плотность компонента соответственно.

Для расчета пористости образцов использовали формулу:

Пористость (%) = $100 - \rho_{\text{отн}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходного сырья для получения керамических образцов на основе SiC использовали продукт термоокислительного прокаливания РШ в виде аморфной смеси SiO₂-C, в том числе с добавкой HfB₂. По данным гранулометрического анализа, исходный порошок SiO₂-C характеризуется широким фракционным составом частии крупного размера от 1 до 500 мкм (рис. 1а), которые имеют макропористую структуру (рис. 1а*). Товарный порошок HfB₂ отличается более узким распределением частиц по размеру (1-10 мкм) с незначительной частью наноразмерной фракции до 0.2 мкм (рис. 1б). Средний размер частиц составляет 3 мкм, они не имеют четкой формы и формируются в агломераты (рис. 16*). На гистограммах распределения смесей порошков SiO₂-C и HfB₂, приготовленных механическим перемешиванием, видно, что размер частиц представлен диапазонами 1-20 и 20-105 мкм (рис. 1в, 1г), которые соответствуют двум исходным порошкам, что подтверждается снимками РЭМ (рис. 1в*, 1г*). Очевидно, что исходный порошок SiO₂-C подвергается измельчению при перемешивании в мельнице, и в результате размер его частиц изменяется в меньшую сторону.

Химический анализ шихты, полученной после отжига РШ в атмосфере воздуха, выявил содержание кремния – 27.2 мас. %, углерода – 42.97 мас. %; согласно расчету, остальную часть составляет кислород – 29.83 мас. %. На основании этого молярное соотношение компонентов в шихте равно 0.519Si : О : 1.919С, что соответствует существованию основной массы оксида кремния в форме кремнезема SiO₂, на 3.74% дефицитного по кислороду. Химический анализ образца керамики, полученной на основе данной шихты, выявил молярное соотношение кремния и углерода Si : 0.718C, что соответствует системе карбида кремния SiC с избытком углерода 0.718С. Данная концентрация компонентов шихты позволяет предположить следующую реакцию синтеза SiC в качестве основной:

$$\mathrm{SiO}_2 + 3\mathrm{C} = \mathrm{SiC} + 2\mathrm{CO}.$$
 (1)

Очевидно, что динамика протекания процессов химического взаимодействия в данной системе является сложной, что может приводить к избытку углерода в конечных продуктах даже при относительно равновесных условиях протекания настоящего взаимодействия [37]. В частности, при высоких температурах может наблюдаться разложение кремнезема по реакции:

$$SiO_2 \rightarrow SiO + O,$$
 (2)

где молекулярный кислород может успешно вступать в реакцию:

$$\mathrm{CO} + \mathrm{O} \to \mathrm{CO}_2^{\uparrow}.$$
 (3)

Из экспериментальных соотношений компонентов до и после спекания предположили, что реакция протекает следующим образом:

$$SiO_2 + 3.694C \rightarrow SiC + 0.718C +$$

+ 1.952CO[↑] + 0.024CO₂[↑]. (4)

В этом случае очевиден избыток углерода по сравнению с уравнением (1), что вполне согласуется с данными [37].

По данным РФА (рис. 2a) установлено, что в составе исходной шихты на основе РШ присутствует только кремнезем, а углерод находится в рентгеноаморфном состоянии. В полученных керамических образцах после Р-ИПС процесса в диапазоне температур 1700–1800°С идентифицирована фаза SiC (рис. 2a), что однозначно указывает на инициацию и протекание реакции *in situ* взаимодействия по общему уравнению (1), а на-



Рис. 1. Гранулометрический состав и РЭМ-изображения исходных порошков и их смесей: РШ после отжига (смесь SiO₂-C) (a, a*); HfB₂ (δ , δ *); смесь РШ с HfB₂ в соотношении 5 : 1 (в, в*); смесь РШ с HfB₂ в соотношении 5 : 2 (г, г*).

личие отдельной фазы избыточного графита (C) подтверждает целесообразность реакции (4).

При Р-ИПС консолидации композитной смеси порошков реакционное *in situ* взаимодействие с образованием фазы SiC протекает аналогично описанному выше уравнению (1), при этом в составе керамики присутствует фаза HfB_2 (рис. 26). Согласно данным спектроскопии КР керамических образцов SiC (рис. 3а), линии в области 790, 860 и 970 см⁻¹ соответствуют ТО- и LO-модам колебаний кристалла SiC. Полосы при 1305 и 1596 см⁻¹ отвечают G- и D-полосам углерода, образованного при отжиге исходной рисовой шелухи. Высокая интенсивность G-полосы соответ-



Рис. 2. Дифрактограммы образцов исходного порошка и керамики на его основе, полученных P-ИПС: а – керамика SiC, полученная при различной температуре; б – образцы керамики SiC-HfB₂, полученные при 1800°C при разном соотношении компонентов SiO₂-C: HfB₂ = 5 : 1 и 5 : 2.



Рис. 3. Спектры КР образцов керамики, полученных Р-ИПС: а – керамика SiC, полученная при различной температуре; 6 – керамика SiC-HfB₂, полученная при 1800°С и соотношении исходных компонентов SiO₂-C: HfB₂ = 5:1; 5:2.

ствует высокой дефектности углеродной фазы. С увеличением температуры спекания интенсивность полос SiC возрастает, в то время как интенсивность полос углерода убывает, свидетельствуя об увеличении степени прохождения твердофазной реакции между оксидом кремния и сажей из рисовой шелухи.

В спектрах КР образцов композитной керамики SiC-HfB₂ выявлены только полосы SiC и углерода (рис. 36), так как колебания решетки HfB₂ в рамановском спектре не активны.

Морфология поверхности также указывает на неоднородность состава полученных образцов керамики (рис. 4). На микрофотографии поверхности керамики отчетливо видны области распределения SiC (светлые) и избыточного углерода (темные), что также подтверждают данные КРспектроскопии (врезка на рис. 4).

Результаты микроскопических исследований морфологии поверхности скола образца керамики указывают на то, что области SiC в ее объеме имеют зернистую структуру (рис. 5г). Плотноупакованная структура сформирована зернами размером около 1 мкм. Непрореагировавший углерод сформирован отдельными (иногда пористыми) агломератами (рис. 5б) размером ~50 мкм. На границе контакта свободного углерода и зерен SiC структура керамики более рыхлая, что указывает на низкую степень консолидации керамики в этой области (рис. 5в).



Рис. 4. Микрофотография поверхности керамики SiC, полученной Р-ИПС, и спектр КР темной и светлой областей на ее поверхности.

По данным РЭМ, структура композитных образцов SiC-HfB₂ более пористая (рис. 6) и присутствуют крупные области неагломерированных частиц, что обусловлено сложностью спекания порошка в присутствии высокотемпературной добавки HfB₂. Размер зерна составляет 1-5 мкм. Отмечено наличие нескольких фаз в объеме керамики. Распределение HfB₂ в составе образцов относительно равномерное, по данным ЭДС по отношению к Hf, количество которого возрастает при увеличении содержания добавки в составе образца (рис. 7).

Установлено, что физико-механические характеристики образцов керамики изменяются прямо пропорционально температуре Р-ИПС и повышаются с ее ростом (табл. 1). Максимальная величина предела прочности высокотемпературного образца SiC при сжатии составила 395 МПа при относительной плотности 97.4%. Относительно высокие характеристики свидетельствуют о формировании в образце цельного каркаса карбида кремния и существовании углерода именно в форме включений в общий объем, а также с учетом высокотемпературной добавки HfB₂, которая обеспечивает повышение плотности и механической прочности образцов. Согласно данным элементного анализа керамики SiC, представленным выше, молярное соотношение C : SiC в образце равно 0.718, массовая концентрация SiC составляет 82.3%. Учитывая теоретическую плотность SiC (3.217 г/см^3) и плотность графита (1.5 г/см^3), можно рассчитать плотность керамического композита SiC, которая равна 2.8328 г/см³. Это значение теоретической плотности учитывали при расчете относительной плотности полученных образцов SiC (табл. 1) по формуле (1). Относительную плотность керамических композитов SiC-HfB₂ рассчитывали по формуле (2) с учетом величины теоретической плотности HfB₂, равной 10.5 г/см³.

Расчетное значение пористости образцов керамики, полученное по формуле (3), не превышает 10.3% для SiC и 12.3% для композита SiC-HfB₂ (табл. 1), которое в основном приходится на непрореагировавший углерод, представленный в виде пористых агломератов, как было выявлено на РЭМ-снимках (рис. 5).

Добавка HfB_2 в состав спекаемой смеси РШ приводит к увеличению твердости синтезируемого материала в 4—5 раз (табл. 1, рис. 8). Изменение пропорции компонентов смеси в сторону увели-



Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности образца керамики SiC, полученного Р-ИПС при температуре 1800°С: а – поверхность поперечного среза; б – область углерода; в – область контакта зерна SiC с углеродом; г – область сформированного SiC.

чения концентрации HfB_2 способствует повышению твердости образца. Это обусловлено повышением однородности в микроструктурной организации керамики SiC-HfB₂, о чем свидетельствует снижение дисперсии в значениях микротвердости, представленной на диаграмме размаха (рис. 8, образцы 4 и 5), а также повышение плотности (табл. 1), в том числе подтвержденное РЭМ-изображениями (рис. 6в, 6г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования впервые реализован способ получения керамики SiC и композитов SiC-HfB₂ путем реакционного искрового плазменного спекания на основе возобновляемого природного сырья — рисовой шелухи. С помощью РФА и КР-спектроскопии изучен процесс образования кристаллической фазы SiC в условиях искрового плазменного разогрева по реакции

Таблиц	а 1. Физико-механические х	характеристик	и образцов	керамики, г	юлученных сп	особом	Р-ИПС
No	Наименование образца	tp unc. °C	$0 \Gamma/cM^3$	0%	σ МПа	HV	Пористост

JNº	Наименование образца	<i>t</i> _{P-ИПС} , °С	ρ _{уд} , г/см ³	ρ _{отн} , %	σ _{cж} , MΠa	ΗV	Пористость, %
1	SiC-1700	1700	2.54	89.6	306	41	10.3
2	SiC-1750	1750	2.61	92.1	335	47	7.9
3	SiC-1800	1800	2.76	97.4	395	54	2.6
4	$SiC-HfB_2(5:1)$	1800	3.15	94.9	469	145	5.1
5	$SiC-HfB_2(5:2)$	1800	3.51	87.7	528	171	12.3

Примечание. ρ_{yg} — удельная плотность; ρ_{oth} — относительная плотность, рассчитанная относительно теоретической плотности по формулам (1) и (2); σ_{cw} — прочность при сжатии; HV — микротвердость.



Рис. 6. РЭМ-изображения поверхности образцов композитной керамики SiC-HfB₂, полученной Р-ИПС при 1800°С и различном соотношении исходных компонентов: SiO₂-C : HfB₂ = 5 : 1 (a, a*); 5 : 2 (б, б*).



Рис. 7. ЭДС-анализ распределения элементов по поверхности образцов SiC-HfB₂ композитной керамики, полученной Р-ИПС при 1800°С и различном соотношении исходных компонентов: SiO₂-C : HfB₂ = 5 : 1 (a); 5 : 2 (б).

in situ взаимодействия компонентов системы SiO₂-C, нарабатываемой из РШ термокислительной обработкой. Выявлено, что глубина химиче-

ской реакции образования фазы SiC зависит от количества свободного углерода в системе SiO₂-C. В ходе микроскопических исследований установле-



Рис. 8. Дисперсия значений микротвердости керамических образцов, полученных Р-ИПС при различных температурах: $1 - 1700^{\circ}$ С; $2 - 1750^{\circ}$ С; $3 - 1800^{\circ}$ С; $4 - SiO_2$ -С: HfB₂ = 5: 1; $5 - SiO_2$ -С: HfB₂ = 5: 2.

но, что неоднородность структуры керамики обусловлена избытком непрореагировавшего углерода, который формирует крупные пористые агломераты размером ~50 мкм в объеме организованных кристаллитов SiC со средним размером 1 мкм. Установлено, что SiC керамика, полученная при температуре 1800°С, имеет относительную плотность 97.4% и предел прочности при сжатии 395 МПа. Показано, что представленный способ обеспечивает формирование композитной керамики SiC-HfB₂ с более высокими показателями плотности и механической прочности в пределах 87.7-94.9% и 528 МПа соответственно по сравнению с некомпозитными образцами (в зависимости от содержания добавки). Выявлено, что изменение пропорции компонентов в составе стартовой смеси в сторону увеличения HfB₂ приводит к увеличению твердости композитной керамики SiC-HfB₂ за счет повышения однородности в микроструктурной организации синтезируемого материала. Результаты подтверждают высокую перспективу эффективного и рентабельного получения керамических форм SiC, в том числе композитов на его основе, оригинальным способом Р-ИПС и указывают на необходимость дальнейшего широкого фундаментального исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 00657-2020-0006).

Рентгенофазовый анализ образцов проведен в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (тема № 0205-2021-0001).

В исследовании использовано оборудование междисциплинарного ЦКП в области нанотехнологий и новых функциональных материалов (ДВФУ, Россия, Владивосток).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Eom J.-H., Kim Y.-W., Raju S.* // Integr. Med. Res. 2013. V. 1. № 3. P. 220. https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.07.003
- Simonenko E.P., Derbenev A.V., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. https://doi.org/10.1134/S0036023617070221
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Zharkov M.A. et al. // J. Mater. Sci. 2014. V. 50. № 2. P. 733. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8633-1
- 4. *Das D., Nijhuma K., Gabriel A.M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 5. P. 2163. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.034
- Shcherban N.D. // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 50. № 2016. P. 15. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.002
- 6. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1772. https://doi.org/10.1134/S003602361814005X
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1697. https://doi.org/10.1134/S0036023619140079
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1681. https://doi.org/10.1134/S0036023619130084
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 606. https://doi.org/10.1134/S0036023620040191
- Koyanagi T., Katoh Y., Nozawa T. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 511. P. 544. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.06.017
- 11. *Katoh Y., Snead L.L., Szlufarska I. et al.* // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2012. V. 16. № 3. P. 143. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.03.005
- Katoh Y., Snead L.L. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 526. P. 151849. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151849

 Tokita M. // Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications, in: S. Somiya (Ed.), Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop., 2nd ed., Elsevier Inc., 2013: pp. 1149–1178. https://doi.org/10.1016/B978-012654640-8/50007-9

- 14. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y. et al.* // Nanotechnologies Russ. 2017. V. 12. № 1–2. P. 49. https://doi.org/10.1134/S1995078017010086
- Hu Z.-Y., Zhang Z.-H., Cheng X.-W. et al. // Mater. Des. 2020. V. 191. P. 108662. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662
- 16. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 36. P. 20345. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.231
- 17. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Химия, 1970. 472 с.
- Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 16. P. 19879. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.249
- Papynov E.K., Shichalin O.O., Medkov M.A. et al. // Glass. Phys. Chem. 2018. V. 44. № 6. P. 632. https://doi.org/10.1134/S1087659618060159
- Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 11. P. 1269. https://doi.org/10.1134/S003602361311017X
- Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1361.
- Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 11. P. 1298. https://doi.org/10.1134/S0036023614110217
- Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1203. https://doi.org/10.1134/S003602361610017X
- 24. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 4. P. 421. https://doi.org/10.1134/S0036023618040186
- Dudina D.V., Mukherjee A.K. // J. Nanomater. 2013. V. 2013. https://doi.org/10.1155/2013/625218

- 26. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 263. https://doi.org/10.1134/S0036023620020138
- 27. *Shao G., Zhao X., Wang H. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2016. V. 60. P. 104. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.07.011
- Guo Q., Li J., Shen Q. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2012.
 V. 558. P. 186. https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.109
- 29. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al.* // Vacuum. 2020. V. 180. P. 109628. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109628
- Wang L., Zhang J., Jiang W. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 39. P. 103. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.017
- 31. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Skurikhina Y.E. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 11. P. 13838. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.081
- Licheri R., Musa C., Orrù R. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 663. P. 351. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.096
- 33. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 82. № 3. P. 748. https://doi.org/10.1007/s10971-017-4367-2
- 34. *Rodríguez-Lugo V., Rubio E., Gómez I. et al.* // Int. J. Environ. Pollut. 2002. V. 18. № 4. P. 378. https://doi.org/10.1504/IJEP.2002.003734
- 35. Sun L., Gong K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. № 25. P. 5861. https://doi.org/10.1021/ie010284b
- 36. *Hossain S.K.S., Mathur L., Roy P.K.* // J. Asian Ceram. Soc. 2018. V. 6. № 4. P. 299. https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1539210
- Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартинцкая Т.Б. и др. // Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985. 530 с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.47

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЦЕРИЯ НА СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА ZnO

© 2021 г. А. С. Мокрушин^{*a*, *}, И. А. Нагорнов^{*a*, *b*}, А. А. Аверин^{*c*}, Н. П. Симоненко^{*a*}, Т. Л. Симоненко^{*a*}, Е. П. Симоненко^{*a*}, В. Г. Севастьянов^{*a*}, Н. Т. Кузнецов^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^сИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: artyom.nano@gmail.com Поступила в редакцию 02.12.2020 г. После доработки 14.12.2020 г. Принята к публикации 15.12.2020 г.

Изучено влияние добавки ацетилацетоната церия при получении сольвотермальным методом нанопорошка оксида цинка, перспективного в качестве рецепторного материала для химической газовой сенсорики. Полученные продукты охарактеризованы методами ДСК/ТГА, РФА, Раман-спектроскопии, СЭМ и ПЭМ. Установлено, что при увеличении содержания добавки ацетилацетоната церия на кривых ДСК наблюдается смещение максимума экзоэффекта в сторону низких температур (с 323 до 277°С). Полученные порошки ZnO имеют гексагональную кристаллическую структуру типа вюрцита, церийсодержащие фазы не наблюдаются. С применением полнопрофильного анализа рассчитаны параметры кристаллических решеток нанопорошков ZnO. Показано, что по мере повышения концентрации [Ce(O₂C₅H₇)₇] происходят заметные изменения микроструктуры продуктов.

Ключевые слова: оксид цинка, ацетиацетонат церия, РФА, Раман-спектроскопия **DOI:** 10.31857/S0044457X21050111

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является широкозонным полупроводником *n*-типа ($E_{g} \sim 3.3 \text{ эB}$) с высокой энергией связи экситона (~60 мэВ) и стабильной гексагональной кристаллической решеткой типа вюрцита (пр. гр. *P*6₃*mc*) [1]. Известно, что ZnO обладает уникальным набором электрофизических и оптических свойств (оптически прозрачный в видимой области спектра, склонен к люминесценции в УФ-области при комнатной температуре [2] и др.), что позволяет использовать его в различных высокотехнологичных областях науки и техники: в оптоэлектронных устройствах (LEDсветодиоды, лазерные диоды, солнечные элементы, фотодетекторы), устройствах аккумулирования энергии (наногенераторы), электронных устройствах (транзисторы), катализаторах, в качестве активного элемента в солнцезащитных фильтрах, биосенсорах [3-7]. Помимо этого, оксил шинка является одним из базовых рецепторных наноматериалов в составе хеморезистивных газовых сенсоров [8, 9].

Оксиды церия, как известно, являются нестехиометрическими по кислороду соединениями

[10] с полупроводниковыми свойствами (СеО₂ – полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны ~3.2-3.4 эВ [11]), что позволяет их использовать в различных областях [12-14]. Оксид церия часто применяется в качестве допанта, а наноструктуры ZnO/CeO₂ в последнее время привлекают повышенное внимание ученых и исследователей. Наноматериалы ZnO/CeO₂ широко используются в катализе, например, для реформинга метанола и синтетического биогаза, очистки сточных вод от хлорсодержащих соединений, в реакциях дегидрирования спирта и других [15-21]. Близкие значения ширины запрещенной зоны ZnO и CeO₂ позволяют успешно применять наноструктуры ZnO/CeO2 в фотокатализе, например, для деструкции родамина-Б, метилового оранжевого, фенола и других [22-30]. Синергия различных свойств способствует использованию структур ZnO/CeO₂ в качестве антибактериальных материалов против кишечной палочки (Escherichia coli) или золотистого стафилококка (Staphylococcus aureus) [31, 32], противокоррозионных соединений [33], в составе резистивной оперативной памяти (RRAM) [34], суперконденсаторов [35], устройств хранения водорода [36], химических газовых сенсоров и биосенсоров [37–43] и др.

Для синтеза нанокомпозитов ZnO/CeO₂ применяют различные методики и комплексные подходы. В работе [44] предложена механохимическая активация соответствующих оксидов, в [45] авторы использовали микроволновое горение и электрофоретическое осаждение, в [46] получены нановискеры методом электроспиннинга, а в [23] – пленки ZnO/CeO₂ методом спрей-пиролиза. Достаточно распространенными являются различные жилкофазные метолы. Так. с применением гидротермального синтеза [22] получены фотокаталитически активные наностержни, методом соосаждения – агрегированные сферические наночастицы для катализа [16], а в [47] сольвотермальным методом – фотолюминесцентные газочувствительные нанокомпозиты ZnO/CeO2. Встречаются в литературе и весьма специфичные подходы, например, в [48] использован биоморфинг для получения наностержней ZnO/CeO₂ при помощи банановых "псевдостеблей", как назвали их авторы. Тем не менее поиск и разработка новых методов синтеза различных полупроводниковых оксидных наноматериалов остаются актуальными.

Настоящая работа посвящена изучению влияния добавки ацетилацетоната церия на микроструктуру и фазовый состав при сольвотермальном синтезе нанопорошков оксида цинка в среде этиленгликоля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали этиленгликоль (ТК Спектр-Хим, ч. д. а.). Гидрат ацетилацетоната цинка, необходимый для получения ZnO, синтезировали путем взаимодействия водного раствора нитрата цинка (Zn(NO₃)₂ · xH₂O, Химмед, х. ч.), ацетилацетона (C₅H₈O₂, Химмед, ч.) и 5%-ного раствора гидрата аммиака (NH₃ · H₂O, Экос-1, ос. ч.). Полученный продукт подвергали перекристаллизации из ацетилацетона, затем сушили до постоянной массы. Ацетилацетонат церия синтезировали по аналогичной методике из нитрата церия (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, Lanhit, х. ч.)

Синтез высокодисперсных порошков ZnO проводили сольвотермальным методом. Порошки прекурсоров (гидрат ацетилацетоната цинка и ацетилацетонат церия) растворяли в этиленгликоле в необходимом мольном соотношении, выдерживая суммарную концентрацию металлов на уровне 0.2 моль/л. Ацетилацетонат церия добавляли исходя из соотношения оксидов (ZnO)_{1 – x}(CeO₂)_x, где x = 0, 0.01, 0.03, 0.05 (далее Z, ZC1, ZC3, ZC5 соответственно). После полного растворения порошков раствор подвергали термической обработке (145°C, 6 ч) в глицериновой бане с обратным холодильником. Твердые продукты синтеза отделяли от маточного раствора центрифугированием (3500 об/мин, 2 ч), затем трижды промывали раствором этанола (95 об. %) и снова центрифугировали в тех же условиях. Полученные оксиды сушили при 100°С на воздухе в течение 3 ч.

Анализ термического поведения порошков проводили с использованием совмещенного DSC/DTA/TG-анализатора SDT-Q600 (TAInstruments) в Al₂O₃-тиглях в токе воздуха (250 мл/мин) при температурах 20–1000°C, скорость нагрева 10 град/мин.

Рентгенограммы оксидных порошков и покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов 20 5°-80° с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с. Средний размер кристаллитов, а также параметры кристаллических решеток, полученных порошков рассчитывали с применением полнопрофильного анализа в TOPAS Software.

Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss) и просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W (ускоряющее напряжение 80 кВ). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц проводили с помощью ПО ImageJ [49].

Раман-спектры записывали на спектрометре комбинационного рассеяния inVia Reflex (Renishaw). Длина волны возбуждения 405 нм, мощность менее 0.1 мBt, объектив ×20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора условий термической обработки синтезированных продуктов выполнено исследование их термического поведения в токе воздуха в интервале температур 20–1000°С (кривые ТГА и ДСК порошков Z, ZC1, ZC3 и ZC5 приведены на рис. 1). Для всех полученных образцов кривые ТГА и ДСК похожи по своей форме. Потеря массы при нагреве до температуры 1000°С составляет 3.5-5%, причем основная потеря массы (3-4.5%) заканчивается уже при температурах 470-500°С. На кривых ДСК для всех образцов наблюдается один интенсивный термический эффект с двумя максимумами, который сопровождается значительной потерей массы (до 4%), связанной с выгоранием остаточных органических фрагментов в составе нанодисперсного порошка. Для образца Z (индивидуальный ZnO) максимумы экзоэффекта находятся при температурах 323 и 370°С, при переходе от Z к ZC5 наблюдается смещение теплового эффекта в сторону меньших температур. Так, максимум смещается со значения 323°С (образец Z) до 289°C (ZC1), 283°C (ZC3) и 277°C (ZC5). При переходе от Z к ZC5 второй максимум



Рис. 1. Термограммы ДСК/ТГА нанопорошков **Z** (а), **ZC1** (б), **ZC3** (в) и **ZC5** (г) в потоке воздухе при 20–1000°С.

становится менее ярко выраженным и пологим по своей форме. На основании полученных данных можно сделать вывод, что длительной выдержки при температуре 350°С достаточно для полного удаления органических фрагментов из состава образцов. Таким образом, полученные продукты прокаливали на воздухе при температуре 350°С в течение 1 ч.

Фазовый состав полученных нанопорошков на основе ZnO изучен методом рентгенофазового анализа (РФА). Как видно из рентгенограммы (рис. 2), порошки всех составов имеют характерный набор рефлексов гексагональной фазы вюрцита (PDF 01-070-8070). Дополнительных рефлексов, относящихся к церийсодержащим фазам, не обнаружено. Для образца ZC5 дополнительно записана рентгенограмма с большим временем накопления сигнала в точке (2 с) в диапазоне углов 20 25°-35°, который характерен для наиболее интенсивных рефлексов оксидов церия (Се2О3 и CeO₂), что подтвердило вывод об отсутствии СеО_х. С помощью полнопрофильного анализа рассчитаны средний размер кристаллитов (L) и параметры кристаллических решеток, которые приведены в табл. 1. Для образца Z средний размер кристаллитов равен ~27 нм, а для образцов **ZC1–ZC5** наблюдается уменьшение L до ~21– 25 нм. Показано, что для нанопорошков, полученных при добавлении ацетилацетоната церия (ZC1-ZC5), не происходит изменения параметров кристаллической решетки, все значения находятся в пределах погрешности используемого метода расчета: a = 3.2517 - 3.2529 Å, c = 5.2092 -3.2115 Å, V = 47.706 - 47.759 Å³. Полученные параметры кристаллических решеток хорошо сходятся с имеющимися литературными данными (PDF 01-070-8070: a = 3.2489, c = 5.2049 Å, V == 47.58 Å³) для гексагональной фазы вюрцита (Рб₃тс). Таким образом, установлено, что при введении ацетилацетоната церия в раствор гидрата ацетилацетоната цинка в этиленгликоле в ходе термообработки образуется лишь нанокристаллический ZnO, а отдельные церийсодержащие фазы или твердые растворы ZnO-CeO_x не образуются. Это, вероятно, связано с тем, что церийсодержащие продукты остались в маточном растворе.

Исследования с помощью Раман-спектроскопии (рис. 3) показали, что все образцы имеют



Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошков Z, ZC1, ZC3 и ZC5.

одинаковый набор Раман-мод при 207 (2ТА, $2E_2^{\text{low}}$), 331 ($E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$), 439 (E_2^{high}), 581 ($A_1 + E_1$), 1157 см⁻¹ (2А₁, Е₁, 2LO), характерных для ZnO с кристаллической структурой вюрцита [50]. Наиболее интенсивными являются мода A₁ (581 см⁻¹) и мода второго порядка при 1157 см⁻¹ (2А₁, Е₁, 2LO). Такое поведение является типичным для ZnO [51-57], особенно при использовании в процессе измерения лазеров с относительно невысокой длиной волны [58, 59]. Для образцов ZC1-**ZC5** дополнительных мод церийсодержащих фаз [60, 61] не обнаружено, как и смещения основных пиков относительно Раман-спектра образца Z.



Рис. 3. Раман-спектры полученных нанопорошков Z, ZC1, ZC3 и ZC5.

Микроструктура полученных нанопорошков изучена с помошью сканирующей (рис. 4) и просвечивающей (рис. 5) электронной микроскопии (табл. 1). Установлено, что образец Z состоит из сферических агрегатов размером 100-300 нм, образованных более мелкими частицами со средним размером ~29 нм. Для образцов ZC1, ZC3 и ZC5 наблюдается последовательное изменение микроструктуры: форма агрегатов сохраняется, но происходит уменьшение их среднего размера до 80-100 нм для ZC1 и 50-95 нм для ZC3. Образец ZC5 является слабоагрегированным и в основном состоит из отдельных наночастии со средним размером 24 нм. При введении ацетил-

лических решеток, нанопорошков	определенные м	иетодом полно	опрофильного анализа, и фактор	сходимости (R_{wp}) полученных
Состав порошка	<i>L</i> , нм	<i>L</i> , нм <i>d</i> _{ср} , нм Параметры криста. решеток		Фактор расходимости (R_{wp})
Z	26.9(1)	29(3)	a = 3.2519(1) Å c = 5.2092(3) Å $V = 47.708(4) \text{ Å}^{3}$	4.196
ZC1	20.8(7)	28(3)	a = 3.2529(1) Å c = 5.2115(3) Å $V = 47.759(4) \text{ Å}^3$	3.867
ZC3	23.4(7)	28(3)	a = 3.2519(9) Å c = 5.2095(2) Å $V = 47.710(3) \text{ Å}^3$	3.705
ZC5	25.2(8)	24(3)	a = 3.2517(9) Å c = 5.2098(2) Å $V = 47.706(3) \text{ Å}^3$	3.744

Таблица 1. Характеристики: средний размер кристаллитов (L), средний размер частиц (d_{cp}), параметры кристал-



Рис. 4. СЭМ-микрофотографии нанопорошков Z (а), ZC1 (б), ZC3 (в) и ZC5 (г).



Рис. 5. ПЭМ-микрофотографии нанопорошков Z (а), ZC1 (б), ZC3 (в) и ZC5 (г).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 5 2021

ацетоната церия на этапе синтеза ZnO микроструктура становится более рыхлой, пористой и развитой (рис. 4). Такая морфология наноматериалов может быть более благоприятной при использовании их в областях, где предполагается межфазный контакт с поверхностью, например, в химической газовой сенсорике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сольвотермальным методом при использовании различного количества добавки (ацетилацетоната церия) получены нанопорошки ZnO. Показано, что на кривых ДСК наблюдается смещение максимумов экзоэффектов (с 323 до 277°С), относящихся к процессу окисления органических продуктов синтеза, по мере увеличения содержания добавки ацетилацетоната церия. Полученные порошки имеют гексагональную кристаллическую структуру типа вюрцита без дополнительных церийсодержащих фаз. С применением полнопрофильного анализа рассчитаны параметры кристаллических решеток, которые для всех образцов находятся в пределах погрешности используемого метода расчета. Установлено, что при увеличении содержания добавки полученные нанопорошки становятся менее агрегированными, что сопровождается уменьшением среднего размера кристаллитов с 26.9 до 25.2 нм и частиц с 29 до 24 нм (по данным СЭМ и ПЭМ). Показано, что при использовании в качестве добавки ацетилацетонат церия можно варьировать дисперсность, а также морфологию получаемых наночастиц оксида цинка при сольвотермальном синтезе в этиленгликоле.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 20-73-00309).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Djurišić A.B., Chen X., Leung Y.H. et al.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 14. P. 6526. https://doi.org/10.1039/c2jm15548f
- 2. *Wang Z.L.* // J. Phys. Condens. Matter 2004. V. 16. № 25. https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01
- Ahmad R., Majhi S.M., Zhang X. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 270. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.006
- 4. *Djuriić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y.* // Prog. Quantum Electron. 2010. V. 34. № 4. P. 191. https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.04.001
- Lv J., Li C., Chai Z. // J. Lumin. 2019. V. 208. P. 225. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.050

- 6. *Xu S., Wang Z.L.* // Nano Res. 2011. V. 4. № 11. P. 1013. https://doi.org/10.1007/s12274-011-0160-7
- Arya S.K., Saha S., Ramirez-Vick J.E. et al. // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 737. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.048
- Deng Y. // Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing. Elsivier, 2019. https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1
- Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H. // Adv. Mater. 2020. V. 2002075. P. 1. https://doi.org/10.1002/adma.202002075
- 10. Zinkevich M., Djurovic D., Aldinger F. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. № 11–12. P. 989. https://doi.org/10.1016/i.ssi.2006.02.044
- 11. *Montini T., Melchionna M., Monai M. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 10. P. 5987. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603
- Charbgoo F, Ramezani M., Darroudi M. // Biosens. Bioelectron. 2017. V. 96. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.04.037
- Sun C., Li H., Chen L. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 9. P. 8475. https://doi.org/10.1039/c2ee22310d
- Lin K.S., Chowdhury S. // Int. J. Mol. Sci. 2010. V. 11. № 9. P. 3226. https://doi.org/10.3390/ijms11093226
- 15. *Barrios C.E., Baltanás M.A., Bosco M.V. et al.* // Catal. Letters. 2018. V. 148. № 8. P. 2233. https://doi.org/10.1007/s10562-018-2441-1
- Anushree, Kumar S., Sharma C. // Appl. Nanosci. 2017. V. 7. № 8. P. 567. https://doi.org/10.1007/s13204-017-0596-5
- 17. *Ghayour F., Mohammad Shafiee M.R., Ghashang M. //* Main Gr. Met. Chem. 2018. V. 41. № 1–2. P. 21. https://doi.org/10.1515/mgmc-2017-0038
- Rosha P., Mohapatra S.K., Mahla S.K. et al. // Biomass and Bioenergy. 2019. V. 125. № April. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.04.013
- Challa P., Venkata Rao M., Nagaiah P. et al. // J. Chem. Sci. 2019. V. 131. № 8. https://doi.org/10.1007/s12039-019-1651-4
- 20. Gnanamani M.K., Garcia R., Jacobs G. et al. // Appl. Catal., A: Gen. 2020. V. 602. № June. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117722
- 21. *Enjamuri N., Hassan S., Auroux A. et al.* // Appl. Catal., A: Gen. 2016. V. 523. P. 21. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.003
- 22. *Kumari V., Yadav S., Mittal A. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. № 7. P. 5227. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03083-6
- Rahemi Ardekani S., Sabour Rouh Aghdam A., Nazari M. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. V. 203. № February. P. 110195. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110195
- 24. *Sharma M., Kumar A., Gautam R.K. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 18. № 5. P. 3532. https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14675
- 25. *Mueen R., Morlando A., Qutaish H. et al.* // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 16. P. 6834. https://doi.org/10.1007/s10853-020-04493-x

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 5 2021

- 26. Rajendran S., Khan M.M., Gracia F. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № July. P. 1. https://doi.org/10.1038/srep31641
- 27. *Cerrato E., Paulo N., Gonçalves F. et al.* // Catalysts 2020. V. 10. № 1222. P. 1. https://doi.org/10.3390/catal10101222
- Das A., Patra M., Kumar P.M. et al. // J. Alloys Compd. 2020. № 40. P. 157730. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157730
- 29. Velusamy P., Lakshmi G. // Appl. Water Sci. 2017. V. 7. № 7. P. 4025. https://doi.org/10.1007/s13201-017-0554-0
- 30. Stefa S., Lykaki M., Binas V. et al. // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 21. P. 1. https://doi.org/10.3390/app10217605
- Lan S., Sheng X., Lu Y. et al. // Colloids Interface Sci. Commun. 2018. V. 26. № August. P. 32. https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.08.002
- Shu Z., Zhang Y., Ouyang J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 420. P. 833. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.219
- Wang D.Y., Lin Z.F., Li X.B. et al. // Surf. Eng. 2016.
 V. 32. № 1. P. 32. https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000337
- 34. *Ismail M., Talib I., Rana A.M. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. https://doi.org/10.1186/s11671-018-2738-4
- Arunpandiyan S., Bharathi S., Pandikumar A. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2020. V. 106. P. 104765. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104765
- 36. Sangsefidi F.S., Salavati-Niasari M., Ghasemifard M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 51. P. 22955. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.082
- Diao Q., Yin Y., Zhang X. et al. // Funct. Mater. Lett. 2020. V. 13. № 3. P. 2. https://doi.org/10.1142/S1793604720500137
- Wang D., Yin Y., Xu P. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 22. P. 11188. https://doi.org/10.1039/d0ta01708f
- Qian J., Wang Y., Pan J. et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 239. P. 122051.
- https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122051
 40. *Zhang Y., Liu Y., Zhou L. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2018. V. 273. P. 991.
- https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.167 41. *Zhu L., Li H., Xia P. et al.* // ACS Appl. Mater. Inter-
- faces 2018. V. 10. № 46. P. 39679. https://doi.org/10.1021/acsami.8b13782
- Lu W., Zhu D., Xiang X. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. V. 28. № 24. P. 18929. https://doi.org/10.1007/s10854-017-7846-x
- 43. Li W., Ma S., Yang G. et al. // Mater. Lett. 2015. V. 138. № 36. P. 188. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.130

- 44. Sachuk O., Zazhigalov V., Kuznetsova L. et al. // Adsorpt. Sci. Technol. 2017. V. 35. № 9–10. P. 845. https://doi.org/10.1177/0263617417719823
- 45. *Hasanpoor M., Aliofkhazraei M., Hosseinali M. //* J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 3. P. 901. https://doi.org/10.1111/jace.14625
- 46. *Chenari H.M., Riasvand L., Khalili S.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 11. P. 14223. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.130
- 47. Kaviyarasu K., Fuku X., Mola G.T. et al. // Mater. Lett. 2016. V. 183. P. 351. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.143
- 48. Sivakumar A., Murugesan B., Loganathan A. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 78. P. 462. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.030
- 49. *Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.* // Nat. Methods. 2012. V. 9. № 7. P. 671. https://doi.org/10.1038/nmeth.2089
- Šćepanović M., Grujić-Brojčin M., Vojisavljević K. et al. // J. Raman Spectrosc. 2010. V. 41. № 9. P. 914. https://doi.org/10.1002/jrs.2546
- Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C. et al. // J. Appl. Phys. 2005.
 V. 98. № 4. P. 1. https://doi.org/10.1063/1.1992666
- Russo V., Ghidelli M., Gondoni P. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 7. P. 1. https://doi.org/10.1063/1.4866322
- 53. *Hammouda A., Canizarès A., Simon P. et al.* // Vib. Spectrosc. 2012. V. 62. P. 217. https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.07.004
- Liu H.F., Huang A., Tripathy S. et al. // J. Raman Spectrosc. 2011. V. 42. № 12. P. 2179. https://doi.org/10.1002/jrs.2991
- 55. Güell F., Martínez-Alanis P.R., Khachadorian S. et al. // Phys. Status Solidi Basic Res. 2016. V. 253. № 5. P. 883. https://doi.org/10.1002/pssb.201552651
- 56. Thangavel R., Singh Moirangthem R., Lee W.S. et al. // J. Raman Spectrosc. 2010. V. 41. № 12. P. 1594. https://doi.org/10.1002/jrs.2599
- 57. Sreeja Sreedharan R., Vinodkumar R., Navas I. et al. // Jom. 2016. V. 68. № 1. P. 341. https://doi.org/10.1007/s11837-015-1632-0
- Alim K.A., Fonoberov V.A., Shamsa M. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 12. https://doi.org/10.1063/1.1944222
- 59. Alarcón-Lladó E., Ibáñez J., Cuscó R. et al. // J. Raman Spectrosc. 2011. V. 42. № 2. P. 153. https://doi.org/10.1002/jrs.2664
- 60. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 1. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241
- 61. *Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 773. № 2. P. 1023. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.274

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05:546.02:544.016.2:54.052

СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ КЕРАМИКИ SrTiO₃ Для иммобилизации радиоактивного стронция по технологии реакционного искрового плазменного спекания

© 2021 г. Е. К. Папынов^{*a*, *b*, *, А. А. Белов^{*a*, *b*}, О. О. Шичалин^{*a*, *b*}, И. Ю. Буравлев^{*a*, *b*}, С. А. Азон^{*a*}, Е. А. Гридасова^{*a*}, Ю. А. Паротькина^{*b*}, В. Ю. Ягофаров^{*a*}, А. Н. Драньков^{*a*, *b*}, А. В. Голуб^{*b*}, И. Г. Тананаев^{*a*}}

^аДальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690090 Россия ^bИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия *e-mail: papynov@mail.ru Поступила в редакцию 30.11.2020 г. После доработки 09.12.2020 г. Принята к публикации 12.12.2020 г.

В основе стратегии эффективного развития современных радиационных технологий и атомной энергетики лежит обеспечение безопасности при использовании ядерного сырья и обращении с его отработанными формами в виде радиоактивных отходов. В настоящем исследовании представлен впервые реализованный способ реакционного искрового плазменного спекания керамических материалов на основе SrTiO₃ перовскитоподобной структуры, востребованных в качестве перспективных твердотельных матриц для надежной и безопасной иммобилизации высокоэнергетического радионуклида стронция-90. Способ основан на реакционном *in situ* взаимодействии смеси оксидов SrO и TiO₂ при разогреве униполярным импульсным током под давлением прессования. Методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного спектрального анализа изучен фазовый и элементный состав, структура, исследована динамика консолидации реакционной смеси оксидов в диапазоне температур 900–1200°С. Определена температура высокоскоростного (минуты) формирования керамики монофазного (SrTiO₃) состава с относительной плотностью до 95.6%, микротвердостью по Виккерсу до 1010 HV, прочностью при сжатии до 283 МПа и скоростью выщелачивания стронция в пределах 10^{-6} – 10^{-7} г/(см² сут).

Ключевые слова: керамика, титанат стронция, перовскит, радионуклиды, стронций, иммобилизация, реакционный синтез, искровое плазменное спекание **DOI:** 10.31857/S0044457X21050135

ВВЕДЕНИЕ

Высокий практический интерес к радионуклиду стронция-90 связан с его радиационно-физическими свойствами, в частности, с высокой энергией его радиоактивного β-распада (0.546 МэВ) и энергией распада дочернего радионуклида иттрия-90 (2.28 МэВ) [1]. Такая комбинация β-излучателей обусловливает дуализм областей применения долгоживущего (28.9 лет) стронция-90 в качестве излучателя в β-источниках ионизирующего излучения [1] и источниках энергии [2, 3], а также в роли родительского радионуклида для генераторов на основе короткоживущего (64.1 ч) иттрия-90 в ядерной медицине [4-6]. Безопасное использование радионуклида достигается путем его иммобилизации в твердотельные матрицы чаще за счет образования химически прочных соединений, устойчивых к воздействию внешних факторов. В результате изменения заряда ядра с высокоэнергетическими электронами со ⁹⁰Sr²⁺ до 90 Y³⁺ и далее до 90 Zr⁴⁺ происходит выделение тепла и ионизирующего излучения, которое способно влиять на стабильность матричного материала, содержащего данный радионуклид. Это может привести к фазовому превращению, разложению и нарушению механических свойств матрицы с последующим снижением ее качества вплоть до потенциального выброса радионуклидов в окружающую среду. В этой связи выбор требуемого матричного материала для иммобилизации стронция-90 проводят с учетом физико-химических свойств самой матрицы и радиационно-физических характеристик конкретного радионуклида [7-9]. В качестве соответствующих материалов используют стекло, керамику и стеклокерамику. При этом керамика представляет наибольшую перспективу из-за термодинамической стабильности, а также возможности достижения физико-химического подобия природным минералам, например, в виде простых и сложных оксидов, каркасных силикатов, структурных фосфатов и алюминатов [9]. Подобные матрицы также представляют основу технологий безопасного обращения с радиоактивными отходами [10–12]. Долгоживущий стронций-90 наряду с цезием-137 вносит основной вклад в удельную активность отходов, что требует селективного извлечения данных радионуклидов для последующей иммобилизации с целью безопасного захоронения.

В ряде работ сообщается о перспективных свойствах керамики на основе SrTiO₃ для иммобилизации стронция-90 [13–16]. Это соединение имеет структуру, подобную перовскиту, с общей химической формулой АВО3 в виде трехмерного каркаса октаэдров ВО₆ с общими вершинами, где в межкаркасное пространство включены большие катионы [17]. Перовскит может иметь простую или сложную структуру в зависимости от катионов А и В. В простом перовските с формулой ABO₃ в роли катиона A выступает Ce^{4+} , Nd^{3+} , Sm^{4+} , La³⁺, Yb³⁺ или Gd³⁺, а в роли B – Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ или Ga³⁺. Сложный перовскит имеет смешанную структуру – $A_2B'B''O_6$ и $A_3B'B''O_9$, где катионы В' и В" аналогичны катионам В. Идеальный перовскит по типу SrTiO3 имеет кубическую решетку, где ионы Ti⁴⁺ шестикратно координированы ионами O^{2-} , а каждый из ионов Sr^{2+} окружен четырьмя октаэдрами TiO₆. SrTiO₃ обладает смешанными ионно-ковалентными связующими свойствами. Такая природа химической связи приводит к уникальной структуре, перспективной для химического связывания стронция.

Синтез SrTiO₃ может быть реализован различными способами: твердофазным, золь-гель, гидротермальным, микроволновым и др., полный перечень которых представлен в обзорной статье [18]. Данные методы обеспечивают получение дисперсных форм $SrTiO_3$, на основе которых могут быть изготовлены объемные керамические материалы в виде твердотельных матриц с применением традиционных способов термоконсолидации [19-21], в том числе основанных на реакционном твердофазном спекании [22]. При этом в связи с высокими требованиями к качеству радионуклидных матриц особый интерес уделяют современным способам формирования керамик для достижения более высокой безопасности таких изделий. В частности, исследователи выделяют технологию искрового плазменного спекания (ИПС) [23–26], которая способна обеспечить высокоскоростную (минуты) консолидацию порошковой шихты в керамику с высокой относительной плотностью и прочностью, пригодную для иммобилизации различных радионуклидов [27—31], в том числе содержащую стронций [32, 33]. Кроме этого, в нашем раннем исследовании была продемонстрирована высокая перспектива ИПС при изготовлении керамических матриц с цезием в виде активных зон в конструкции источника ионизирующего излучения закрытого типа [34]. Уникальность указанного подхода обоснована одностадийностью процесса, который реализуется за короткий цикл (минуты) при низких температурах (<1000°С), что является ключевым превосходством по сравнению с известными традиционными технологиями.

Еще более интересную перспективу представляет модификация технологии ИПС в виде реакционного искрового плазменного спекания (Р-ИПС). Способ основан на твердофазном реакционном in situ взаимодействии порошковых смесей в условиях искрового плазменного разогрева с образованием керамики различного состава [35-39]. В качестве основного преимущества Р-ИПС ученые отмечают высокую скорость инициирования реакционного взаимодействия компонентов за счет быстрого локального межзеренного разогрева частиц порошков импульсным током, что позволяет снизить общую температуру процесса, а также достичь гомогенности состава формируемых фаз. В литературе представлено ограниченное число исследований по применению Р-ИПС для получения керамик, пригодных для иммобилизации радионуклидов. Изучены только системы на основе шабазита [40], апатита $Pb_{10}(VO_4)_{6(1-x)}(PO_4)_{6x}I_2$ [41], цирконата (Gd₂Zr₂O₇) [42], цирконолита [43, 44] (CaZrTi₂O₇ и $Ca_{1-x}Ce_{x}ZrTi_{2-2x}Cr_{2x}O_{7}$), и имеется единственная работа по синтезу стронциевого шеелита SrWO₄ [45]. Результаты перечисленных работ однозначно указывают на высокую перспективность такого подхода. Подобные исследования по получению перовскитоподобной керамики SrTiO₃ по технологии Р-ИПС полностью отсутствуют и являются основной целью настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза. В качестве исходного сырья использовали реакционную смесь оксидов SrO и TiO_2 (чистота 99.9%, Sigma-Aldrich) в молярном соотношении 1 : 1, полученную механическим перемешиванием при 800 об/мин в течение 10 мин в один цикл на планетарной мельнице Pulverisette 5 Fritch (Германия).

Синтез керамики SrTiO₃ проводили методом Р-ИПС на установке SPS-515S Dr.Sinter LABTM (Япония). Навеску реакционной смеси помещали в графитовую пресс-форму цилиндрической формы (внешний диаметр 30 мм, внутренний диаметр 15.3 мм, высота 30 мм), подпрессовывали (20.7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (давление 6 Па) и нагревали. Разогрев материала проводили импульсным током в режиме On/Off с периодичностью импульсы/пауза 12/2 (39.6/6.6 мс). Температура синтеза составляла 900, 1000, 1100 и 1200°С, скорость разогрева – 100 град/мин, время выдержки при максимальной температуре – 5 мин, охлаждение – 30 мин, давление прессования – 24.5 МПа. Температуру контролировали оптическим пирометром, сфокусированным на отверстие на внешней стенке пресс-формы глубиной 5.5 мм. Полученные образцы имели форму цилиндров диаметром 15.3 мм и высотой 4–6 мм.

Характеристика методов исследования. Гранулометрический состав определяли на анализаторе частиц Morphology G3-ID Malvern Instruments Ltd. (Великобритания). Растровую электронную микроскопию (РЭМ) проводили на приборе CrossBeam 1540 XB Carl Zeiss (Германия) с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС) Bruker (Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на установке ДРОН-3 (Россия, Си K_{α} -излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны (λ) 1.5418 Å, диапазон 10°-80°, шаг 0.02°, скорость регистрации спектров 5 град/мин). Для расшифровки результатов РФА использовали базу данных РФА Powder Diffraction FileTM (Soorya N Kabekkodu, 2007): № 01-084-0443 - Strontium Titanium Oxide, SrTiO₃, Cubic (a = b = c = 3.89800 Å); No 03-065-0192 – Rutile, TiO₂, Tetragonal (a = b = 4.58200, c = 2.95300 Å); № 01-089-4921 – Anatase, TiO₂, Tetragonal (a = b = $= 3.77700 \ c = 9.50100 \ \text{Å}$; No 00-028-1222 - Strontium Hydroxide Hydrate SrO · 2H₂O, Orthorhombic (a = 6.20100, b = 6.7160, c = 3.64830 Å).

Микротвердость (HV) по Виккерсу определяли при нагрузке 0.2 Н на микротвердомере HMV-G-FA-D Shimadzu (Япония). Экспериментальную плотность измеряли методом гидростатического взвешивания на весах AdventurerTM OHAUS Corporation (США).

Гидролитическую устойчивость матриц оценивали по скорости выщелачивания стронция при длительном (30 сут) контакте с дистиллированной водой (pH 6.8) при комнатной температуре (25°С) в статическом режиме по ГОСТ Р 52126-2003 с применением атомно-абсорбционной спектрометрии (AAC) на приборе SOLAAR M6 Thermo (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование перовскитоподобной керамики реализовано путем реакционного *in situ* взаимодействия смеси оксидов, инициированного искровым плазменным разогревом по следующей реакции:

$$SrO + TiO_2 \rightarrow SrTiO_3.$$
 (1)

По данным гранулометрического анализа, фракционный состав исходной реакционной смеси оксидов, полученной механическим перемешиванием, представлен двумя диапазонами размеров частиц: крупные (от 0.5 до 20 мкм, средний размер 5–6 мкм) и мелкие (наноразмерная фракция, <0.5 мкм, рис. 1а), что также подтверждено электронной микроскопией (рис. 16, 1в). При этом на РЭМ-снимках показано, что крупная фракция частиц представлена агломератами, состоящими из наноразмерных частиц (рис. 1г).

По дилатометрическим зависимостям установлено, что уплотнение (усадка) консолидируемой реакционной смеси оксидов в условиях искрового плазменного разогрева протекает в два этапа (рис. 2). Первый этап (I) реализуется на начальной стадии процесса при низкой (до 600°С) температуре и обусловлен механическим воздействием на порошок за счет давления прессования. На этом этапе происходит частичная деформация, деструкция, перегруппировка и упаковка частиц порошка. Второй этап (II) имеет начальную температуру от 1000°С и связан с термическим воздействием на порошок, в ходе которого протекают два процесса: химическое взаимодействие компонентов реакционной смеси и спекание материала, которое сопровождается диффузией, пластической деформацией и вязким течением материала на границе зерен. На этом этапе наблюдается максимальная усадка материала, а процесс длится в течение 2 мин с последующим выходом на плато (кривые 3 и 4, рис. 2), что свидетельствует о завершении химического взаимодействия по реакции (1).

Согласно данным РФА (рис. 3), реакционное взаимодействие смеси оксидов с образованием SrTiO₃ в условиях искрового плазменного разогрева протекает при всех исследуемых температурах (900–1200°С). Отличие заключается в более высокой интенсивности дифракционных максимумов TiO₂ по сравнению с менее интенсивными максимумами SrTiO₃ в составе образца, полученного при низкой (900°С) температуре, что указывает на неполное протекание химической реакции (1).

Структура формируемых керамических образцов, по данным РЭМ, видоизменяется с повышением температуры реакционного спекания (рис. 4). На изображении поверхности скола образца керамики, полученного при 900°С, видно, что часть наноразмерных частиц исходных оксидов химически реагирует и спекается с образованием монолитных областей SrTiO₃ (рис. 4а). Другая часть частиц оксидов реагирует и спекается не полностью, в результате формируется неплотная область рыхлой структуры (рис. 4а). Видно, что данная область образца сформирована неконсолидирован-



Рис. 1. Гранулометрический состав (а) и РЭМ-изображения (б-г) реакционной смеси на основе оксидов SrO и TiO₂, полученной механическим перемешиванием.



Рис. 2. Динамика консолидации (величина уплотнения (усадки)) реакционной смеси при различных температурах Р-ИПС (а) и кинетика спекания с зависимостью скорости усадки образца (смещения) от температуры процесса (б): *I* – 900; *2* – 1000; *4* – 1100; *5* – 1200°С.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 5 2021



Рис. 3. Дифрактограммы исходной реакционной смеси и керамических образцов, полученных Р-ИПС на ее основе при различных температурах: 1 - исходный порошок; 2 - 900; 3 - 1000; 4 - 1100; $5 - 1200^{\circ}$ С.

ными частицами непрореагировавших оксидов (рис. 4а*). Это указывает на неполное протекание реакции (1), как уже было отмечено РФА и динамикой консолидации (рис. 1в, 1г). В объеме образца, полученного при 1000°С, монолитных областей значительно больше и наноразмерные частицы исходных оксидов отсутствуют (рис. 46, 46*). что указывает на более глубокое химическое взаимодействие оксидов и высокую интенсивность консолидации реагирующих частиц. Повышение температуры до 1100 и 1200°С приводит к образованию керамических образцов монолитной структуры, в объеме которой отсутствуют крупные дефекты и трещины (рис. 4в, 4г). Наблюдаются контрасты различных металлических фаз: для титана темные, для стронция светлые, что подтверждено результатами ЭДС-анализа (рис. 5).

Физико-механические характеристики керамических образцов SrTiO₃ изменяются при повышении температуры Р-ИПС в интервале 900–1200°С (рис. 6). Относительная плотность матриц варьируется от 84.5 до 95.6%, микротвердость по Виккерсу составляет 188–1010 HV, и прочность при сжатии повышается от 62 до 283 МПа. Указанные значения резко увеличиваются при температуре спекания выше 900°С. Этот эффект, вероятно, обусловлен изменением фазового состава керамики в момент завершения химической реакции (1) и образования монофазы SrTiO₃, что согласуется с данными РФА и динамикой консолидации (рис. 2).

В работе проведена оценка гидролитической устойчивости полученных керамических образцов SrTiO₃, что является основным показателем их эксплуатационного качества для иммобилизации радионуклидов стронция. Установлено, что наиболее низкая скорость выщелачивания стронция соответствует образцам, полученным при 1100 и 1200°С (рис. 7). Величина достигает 10^{-6} — 10^{-7} г/(см² сут), что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926-96 к отвержденным высокоактивным отходам. Очевидно, что высокая гидролитическая устойчивость высокотемпературных образцов керамики связана с их монофазным составом на основе SrTiO₃ без примесей растворимого оксида стронция. Это также является подтверждением полноты протекания реакции (1) при повышении температуры Р-ИПС свыше 1000°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые реализован способ реакционного искрового плазменного спекания перовскитоподобной керамики $SrTiO_3$ путем инициирования *in situ* взаимодействия смеси оксидов SrO и TiO₂ при разогреве униполярным импульсным током под давлением прессования. По данным РФА, РЭМ, ЭДС и динамики консолидации установлено, что требуемая температура Р-ИПС для достижения полного *in situ* взаимодействия с образованием монофазного состава керамики SrTiO₃ составляет не менее 1000°С. Выявлено, что наиболее эффективная консолидация с образованием бездефектной керамики монолитной структуры с наиболее высокими значениями относи-



Рис. 4. РЭМ-изображения керамических образцов SrTiO₃, полученных Р-ИПС при различных температурах: a - 900; b - 1100; b - 1100; $r - 1200^{\circ}$ C.



Рис. 5. Карты распределения элементов (ЭДС-анализ) по исследуемой области поверхности сколов керамических образцов SrTiO₃, полученных Р-ИПС при различных температурах: а – 900; б – 1000; в – 1100; г – 1200°С.



Рис. 6. Физико-механические характеристики керамических образцов SrTiO₃, полученных Р-ИПС при различных температурах.

тельной плотности (до 95.62%), микротвердости по Виккерсу (до 1010 HV) и прочности при сжатии (до 283 МПа) происходит при температуре свыше 1000°С. Данные керамические образцы характеризуются наименьшей скоростью выщелачивания стронция в пределах $10^{-6}-10^{-7}$ г/(см² сут), что соответствует нормативным требованиям ГОСТ Р 50926-96 к отвержденным высокоактивным отходам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 00657-2020-0006).

Атомно-адсорбционный и рентгенофазовый анализ проб проведен в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, номер государственной регистрации темы 0205-2021-0001.



Рис. 7. Скорость выщелачивания стронция из объема керамических образцов SrTiO₃, полученных Р-ИПС при различных температурах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Semenishchev V.S., Voronina A.V. // Isotopes of Strontium: Properties and Applications / Eds. Pathak P., Gupta D.K., Handb. Environ. Chem., Springer Nature, Switzerland, 2020. P. 25. https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-42
- Steinfelds E.V., Prelas M.A., Loyalka S.K. et al. // A comparison of the performance capabilities of radioisotope energy conversion systems, betavoltaic cells, and other nuclear batteries, in: Proc. 2006 Int. Congr. Adv. Nucl. Power Plants, ICAPP'06, 2006. P. 2696.
- 3. *Kyuhak O.H., Prelas M.A., Rothenberger J.B. et al.* // Nucl. Technol. 2012. V. 179. № 2. P. 234. https://doi.org/10.13182/nt12-a14095
- DeNardo S.J., DeNardo G.L. // Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. 2006. V. 66. № Suppl. 2. P. 89. https://doi.org/10.1016/j.ijrobp.2006.03.066
- Chong H.S., Sun X., Chen Y. et al. // Bioorganic Med. Chem. 2015. V. 23. № 5. P. 1169. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.12.035
- Silva R.M.V., Belinato W., Santos W.S. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2020. V. 167. № 2018. P. 108235. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.03.039
- Jantzen C.M. // Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up, in: W. Lee, M. Ojovan, C. Jantzen (Eds.), Radioact. Waste Cond. Immobil. Encapsulation Process. Technol. Overv. Adv., 1st ed., Woodhead Publishing Limited, 2013. P. 171. https://doi.org/10.1533/9780857097446.1.171 Abstract
- Donald I.W. // Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2010. https://doi.org/10.1002/9781444319354
- Orlova A.I., Ojovan M.I. // Materials (Basel). 2019.
 V. 12. № 16. P. 2638. https://doi.org/10.3390/ma12162638

- Donald I.W. // Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highy Radioactive Nuclear Wastes: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes, Wiley-Blackwell, Wiltshire. Chippenham, 2010. https://doi.org/10.1002/9781444319354
- Jantzen C.M. // Development of glass matrices for high level radioactive wastes, in: Handb. Adv. Radioact. Waste Cond. Technol., Woodhead Publishing Limited, Sawston, 2011. P. 230. https://doi.org/10.1533/9780857090959.2.230
- Vance E.R., Begg B.D., Gregg D.J. // Immobilisation of spent nuclear fuel and high-level radioactive waste for safe disposal in geological repository systems, in: Geol. Repos. Syst. Safe Dispos. Spent Nucl. Fuels Radioact. Waste, lsevier Ltd., 2017. P. 269. https://doi.org/10.1533/9781845699789.3.261
- Zhang R., Yang J., Yan D. et al. // Consolidation of high-level radioactive wastes into Strontium Titanate by CS method, in: Mater. Sci. Forum, 2012. P. 62. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.704-705.625
- 14. Zhang R., Gao Y., Wang J. et al. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 332–334. P. 1807. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.332-334.1807
- Zhang K., Wen G., Yin D. et al. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2015. V. 30. № 6. P. 1179. https://doi.org/10.1007/s11595-015-1292-5
- Mu W., Yu Q., Li X. et al. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2017. V. 32. № 1. P. 89. https://doi.org/10.1007/s11595-017-1564-3
- Kamel N.E.H., Mouheb Y., Kamel Z. et al. // J. Nucl. Mater. 2016. V. 477. P. 139. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.05.009
- Phoon B.L., Lai C.W., Juan J.C. et al. // Int. J. Energy Res. 2019. V. 43. № 10. P. 5151. https://doi.org/10.1002/er.4505
- Chang H.Y., Liu K.S., Lin I.N. // J. Mater. Res. 1995.
 V. 10. № 8. P. 2052. https://doi.org/10.1557/JMR.1995.2052

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 5 2021

- 20. *Yan L.C., Hassan J., Hashim M. et al.* // World Appl. Sci. J. 2011. V. 14. № 7. P. 1091.
- 21. Dehkordi A.M., Bhattacharya S., Darroudi T. et al. // J. Vis. Exp. 2015. V. 2015. № 102. P. 1. https://doi.org/10.3791/52869
- Liou Y.C., Wu C.T., Chung T.C. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 10. P. 3580. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0399-7
- Tokita M. // Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications / Ed. Somiya S. Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop., Elsevier Inc., 2013. P. 1149–1178. https://doi.org/10.1016/B978-012654640-8/50007-9
- Hu Z.-Y., Zhang Z.-H., Cheng X.-W. et al. // Mater. Des. 2020. V. 191. P. 108662. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662
- Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y. et al. // Nanotechnologies Russ. 2017. V. 12. № 1–2. P. 49. https://doi.org/10.1134/S1995078017010086
- Papynov E.K., Shichalin O.O., Medkov M.A. et al. // Glass. Phys. Chem. 2018. V. 44. № 6. P. 632. https://doi.org/10.1134/S1087659618060159
- 27. Clark B.M., Tumurugoti P., Amoroso J.W. et al. // Metall. Mater. Trans. E. 2014. V. 1. № 4. P. 341. https://doi.org/10.1007/s40553-014-0035-4
- O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P. et al. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 393. № 1. P. 108. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.05.012
- Orlova A.I., Koryttseva A.K., Kanunov A.E. et al. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 3. P. 313. https://doi.org/10.1134/S002016851202015X
- Papynov E.K. // Spark plasma sintering of ceramic and glass-ceramic matrices for cesium radionuclides immobilization / Ed. Narang K. Glas. Prop. Appl. Technol., Nova Science Publisher, Inc, New York, 2018. P. 107. https://mail.google.com/mail/u/0/?pli =1%255Cnpapers3://publication/uuid/D84FC782-E317-4880-B951-0697213436E1
- Shichalin O.O., Papynov E.K., Maiorov V.Y. et al. // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 2. P. 185. https://doi.org/10.1134/S1066362219020097

- Potanina E.A., Orlova A.I., Nokhrin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 296. https://doi.org/10.1134/S0036023619030161
- Potanina E.A., Orlova A.I., Mikhailov D.A. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 774. P. 182. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.348
- 34. Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y. et al. // J. Hazard. Mater. 2019. V. 369. P. 25. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.016
- 35. Dudina D.V., Mukherjee A.K. // J. Nanomater. 2013. V. 2013. https://doi.org/10.1155/2013/625218
- 36. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 82. № 3. P. 748. https://doi.org/10.1007/s10971-017-4367-2
- 37. Papynov E.K., Shichalin O.O., Skurikhina Y.E. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 13838. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.081
- Wang L., Zhang J., Jiang W. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 39. P. 103. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.017
- 39. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 263. https://doi.org/10.1134/S0036023620020138
- 40. *Harnett L.C., Gardner L.J., Sun S.K. et al.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2019. V. 56. № 9–10. P. 891. https://doi.org/10.1080/00223131.2019.1602484
- 41. *Le Gallet S., Campayo L., Courtois E. et al.* // J. Nucl. Mater. 2010. V. 400. № 3. P. 251. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.03.011
- 42. Wang L., Shu X., Lu X. et al. // Mater. Lett. 2017. V. 196. P. 403.
- https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.061
 43. Sun S.K., Stennett M.C., Corkhill C.L. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 500. P. 11.
- https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.021
 44. *Blackburn L.R., Sun S., Lawson S.M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020.
- https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.066
 45. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al. // Vacuum. 2020. V. 180. P. 109628.
 - https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109628

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 5, с. 601–609

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+546.06+544.165+661.635.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЬНЫХ ОТНОШЕНИЙ В КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ БИОМИМЕТИЧЕСКОГО НАНОСТРУКТУРНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО ПРОДУКТА

© 2021 г. М. А. Трубицын^а, Хоанг Вьет Хунг^а, Л. В. Фурда^а, Нгуен Тхи Тхам Хонг^{ь, с, *}

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

^bОтдел вычислительной физики, Институт вычислительных наук, Университет Тон Дык Тханг, ул. Неуен Хыу Тхо, Хошимин, 758307 Вьетнам

> ^сФакультет электротехники и электроники, Университет Тон Дык Тханг, ул. Нгуен Хыу Тхо, Хошимин, 758307 Вьетнам

*e-mail: nguyenthithamhong@tdtu.edu.vn Поступила в редакцию 19.10.2020 г. После доработки 29.12.2020 г. Принята к публикации 30.12.2020 г.

Изложены результаты исследования влияния мольных отношений в кристаллохимической структуре биомиметического гидроксиапатита (БМГАП) на физико-химические характеристики полученного продукта. Показано, что при увеличении мольного отношения в интервале 1.50–1.67 возрастают параметры решетки *a*, *c* и средний размер кристаллитов (от 7.52 до 70.30 нм). Установлено, что в водной суспензии (pH 7) частицы всех образцов несут отрицательный заряд. Выявлена закономерность изменения величины ζ-потенциала синтезированных порошков в исследованном диапазоне мольных отношений. Проведена оценка биоактивности полученных образцов. Установлено, что по сравнению со стехиометрическим немодифицированным гидроксиапатитом все образцы БМГАП обладают более высокой биорезорбируемостью, которая хорошо коррелирует с величиной мольного отношения в структуре синтезированных продуктов.

Ключевые слова: синтез, биорезорбируемость, силикат-анионы, карбонат-анионы **DOI:** 10.31857/S0044457X21050214

введение

Разработка новых синтетических биоматериалов, предназначенных для реставрации костных дефектов, является одним из актуальных направлений медицинского материаловедения [1-4]. Материалы основе гидроксиапатита на $([Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2], \Gamma A \Pi)$ на протяжении ряда лет vспешно используются в качестве имплантатов в реконструктивной хирургии, ортопедии и стоматологии, поскольку являются химическими аналогами биоапатита костной ткани человека и животных [5-8]. Однако имплантаты на основе керамических ГАП имеют неудовлетворительную биорезорбируемость и плохо индуцируют образование новой костной ткани, что является их существенным недостатком [9, 10]. Перспективным подходом к решению данной проблемы может стать разработка биомиметического ГАП путем химического модифицирования биосовместимыми анионами, что позволяет целенаправленно регулировать биоактивность и остеоиндукцию таких материалов.

Согласно литературным данным [11–13], биогенный апатит – это наноструктурный кальций – дефицитный гидроксиапатит с соответствующими катионными (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Zn²⁺, Sr²⁺) и анионными (F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ и т.д.) замещениями. Наличие данных анионов в структуре ГАП оказывает существенное влияние на живой организм и стимулирует процессы регенерации полноценной костной ткани.

Среди используемых на настоящий момент при синтезе ГАП ионных замещений наиболее важными являются силикат- и карбонат-анионы [14–20]. Силикат-анионы (SiO₄^{4–}) представляют особый интерес из-за их определяющей роли в процессе реставрации костной ткани, а внедрение карбонат-анионов (CO₃^{2–}) в структуру ГАП улучшает резорбцию и увеличивает скорость остеоинтеграции.

Также сообщалось [21, 22], что введение при синтезе ГАП в реакционную среду цитрат-ионов (Cit³⁻) приводит к изменению структурно-морфологических характеристик синтезируемых материалов. Показано [23-26], что цитрат-ионы, участвующие в биологических циклах, играют важную роль в процессах резорбции костной ткани и формирования биоапатита, например, при наноразмерной стабилизации кристаллитов ГАП в кости.

Таким образом, биоапатит по химическому составу представляет собой наноструктурный кальций-дефицитный гидроксиапатит, содержащий в своем составе силикат- и карбонат-анионы. Нами уже был проведен цикл исследований, посвященных синтезу биомиметического кальций-дефицитного гидроксиапатита (БМГАП), допированного силикат- и карбонат-анионами, в присутствии цитрат-ионов [22, 27].

В ланной статье прелставлены результаты исвлияния следований мольных отношений $C_{\text{Са}^{2^+}}/(C_{\text{PO}_4^{3^-}} + C_{\text{CO}_3^{2^-}} + C_{\text{SiO}_4^{4^-}})$ в кристаллохимической структуре БМГАП на физико-химические и биологические свойства полученного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали Ca(NO₃)₂ · 4H₂O (ч. д. а.), (NH₄)₂HPO₄ (ч. д. а.), (C₂H₅O)₄Si (TEOS, ос. ч.), (NH₄)₂CO₃ (ч. д. а.) и NH₄OH (х. ч. а.). Источником цитрат-ионов служил полученный ранее раствор лимонной кислоты. Синтез образцов БМГАП осуществляли методом химического осаждения из водных растворов по известной методике при температуре $22 \pm 2^{\circ}C$ и pH 10 ± 0.5 [27]. Для регулирования процессов нуклеации и роста кристаллов ГАП вводили цитрат-ионы (Cit³⁻) в количестве 0.46 мас. %. Реакция осаждения БМГАП протекала в соответствии с уравнением:

$$(10 - d) Ca(NO_3)_2 + (6 - x - y) (NH_4)_2 HPO_4 + + x(NH_4)_2 CO_3 + y(C_2H_5O_4)_4 Si \rightarrow \rightarrow Ca_{10-d} (PO_4)_{6-x-y} (CO_3)_x (SiO_4)_y (OH)_{2+x-y-2d} \cdot nH_2O + + (20 - 2d) NH_4 NO_3 + 4yC_2H_5OH,$$

.

где *d* – величина отклонения мольного содержания ионов Ca²⁺ в кристаллохимической структуре ГАП от стехиометрического значения; d = 1, 0.7,0.4; х – степень замещения фосфат-ионов карбонат-анионами; у – степень замещения фосфатионов силикат-анионами.

Полученную суспензию отстаивали при комнатной температуре для завершения процесса фазообразования в течение 24 ч, затем твердую фазу отфильтровывали от маточного раствора, тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре $110 \pm 5^{\circ}$ C до постоянной массы.

Для проведения исследования в качестве объектов были выбраны образцы БМГАП с мольными отношениями $C_{\text{Ca}^{2+}}/(C_{\text{PO}_4^{3-}} + C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{SiO}_4^{4-}}) = 1.50, 1.55, 1.60,$ где степени замещения фосфатионов карбонат- и силикат-анионами во всех случаях были постоянными и составляли x = y = 1. Таким образом, по химическому составу все образцы были кальций-дефицитными. Образцам БМГАП1.50. были присвоены инлексы БМГАП1.55 и БМГАП1.60 соответственно. Объектом для сравнения в работе являлся стехиометрический немодифицированный ГАП с мольным отношением Са/Р = 1.67, синтезированный в отсутствие силикат- и карбонат-анионов, но в присутствии цитрат-ионов по уравнению:

$$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH \rightarrow \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 6H_2O.$$

Физико-химические и биологические исследования синтезированных образцов проводили комплексными методами анализа. Фазовый состав изучали на дифрактометре Rigaku-SmartLab. Съемку вели при ускоряющем напряжении 40 кВ, токе рентгеновской трубки 250 мА в интервале углов $2\theta = 20^{\circ} - 70^{\circ}$, размер шага составлял 0.02° , скорость регистрации – 3 град/мин. Идентификацию соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполняли с помощью программы PDXL Oualitative Analysis по базам данных PDF 2008. Размер кристаллитов D и степень кристалличности X_s синтезированных образцов определяли по стандартной методике [28, 29]. ИК-спектры поглошения измеряли на ИК-Фурье-спектрометре IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония) в интервале волновых чисел от 400 до 4000 см $^{-1}$. Морфологию и размеры частиц в форме гидродисперсий и в виде высушенных порошков БМГАП определяли по микрофотографиям, полученным с помощью просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии на приборах JEM-2100 (JEOL, Япония) и Quanta-200 3D (FEI, США) соответственно. Обработку полученных изображений осуществляли при помощи программного обеспечения ImageJ. Измерения удельной поверхности (S_{vд}) проводили методом БЭТ на автоматизированной сорбционной vстановке TriStar II 3020 (Micromeritics, США). Величину и знак поверхностного заряда синтезированных образцов оценивали посредством измерения электрокинетического потенциала. Измерения ζ-потенциала частиц выполняли с применением анализатора серии Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). Биорезорбируемость синтезированных образцов



Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов: а – общий вид; б – дифракционный пик (211) и его аппроксимация тремя функциями Лоренца.

БМГАП в физиологическом (ω (NaCl) = 0.9%) и модельном SBF-растворе (pH 7.4) оценивали по суммарной концентрации ионов Ca²⁺ в растворе через фиксированное время экспозиции методом комплексонометрического титрования [30].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование фазового состава синтезированных образцов методом РФА показало, что все образцы БМГАП, полученные при варьировании мольных отношений в интервале 1.50—1.60, являются однофазными нанокристаллическими (рис. 1а) и могут быть отнесены к гексагональной сингонии (пр. гр. *P*6₃/*m*) и идентифицированы как модификация ГАП (по ICDD карта № 01-072-1243).

Следует отметить, что дифрактограммы порошков БМГАП отличаются более широкими линиями и меньшей интенсивностью по сравнению со стехиометрическим немодифицированным ГАП1.67 (рис. 1б). Наблюдаемое уменьшение интенсивности характеризующих пиков синтезированных образцов БМГАП, по-видимому, связано с внедрением силикат- и карбонат-анионов в кристаллохимическую структуру ГАП. Таким образом, полученные рентгенограммы полностью идентичны таковым для типичного ГАП.

Кристаллохимические и текстурные характеристики порошкообразных ГАП и БМГАП приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, повышение мольного отношения в интервале 1.50–1.67 в кристаллической структуре ГАП обусловливает монотонное увеличение параметра *с*. Для параметра *а* данная зависимость не наблюдается. Наибольшее значение параметра *a* (0.9523 нм) фиксируется у образца БМГАП1.55. При дальнейшем увеличении мольного отношения параметр *a* начинает умень-

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки, размер кристаллитов и удельная поверхность образцов ГАП1.67 и БМГАП

Образец	a = b, нм	с, нм	$V_{\text{гекс}}, \text{hm}^3$	<i>D</i> , нм	$X_s, \%$	$S_{ m yg},{ m m}^2/{ m r}$
БМГАП1.50	0.942(8)	0.685(4)	0.527(6)	7.52(0)	88.18	192.51
БМГАП1.55	0.952(3)	0.685(1)	0.538(0)	8.22(7)	90.28	193.53
БМГАП1.60	0.948(8)	0.687(4)	0.535(9)	11.52(3)	89.15	184.45
ГАП1.67	0.942(2)	0.687(6)	0.528(6)	70.30(5)	93.93	74.41
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ (01-072-1243)	0.943(2)	0.688(1)	0.530(1)	—		—

Примечание. $V_{\text{гекс}}$ – объем элементарных ячеек; D – размер кристаллитов; X_s – степень кристалличности; S_{yg} – удельная поверхность.



Рис. 2. ИК-спектры синтезированных образцов ГАП1.67 и БМГАП.

шаться и достигает минимума (0.9422 нм) у ГАП1.67. Объем элементарной ячейки меняется аналогично изменению параметров *a* и *c*. Вместе с тем определенных закономерностей в изменении параметров кристаллической решетки БМ-ГАП от величины мольных отношений нами не выявлено. По-видимому, этот вопрос требует проведения отдельных исследований.

Обнаружено также, что при снижении степени дефицитности ионов Ca^{2+} в диапазоне мольных отношений 1.50—1.60 происходит увеличение размеров кристаллитов от 7.52 до 11.52 нм. По мере приближения к стехиометрическому значению их размер изменяется скачкообразно и достигает максимума (70.30 нм) у образца ГАП1.67.

Результаты измерений удельной поверхности синтезированных порошков методом БЭТ показали, что все исследуемые образцы БМГАП обладают высокоразвитой поверхностью по сравнению со стехиометрическим немодифицированным ГАП1.67. Максимальная величина удельной поверхности (193.53 м²/г) зафиксирована у образца БМГАП1.55. Установлено, что с возрастанием мольного отношения до стехиометрического удельная поверхность синтезированных образцов понижается и достигает минимума (74.41 м²/г) у ГАП1.67.

ИК-Фурье-спектры всех порошков БМГАП, допированных силикат- и карбонат-анионами, в интервале заданных мольных отношений содержат полосы поглощения групп PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и OH⁻, характерные для апатитовой фазы.

По данным ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 2), у всех образцов ГАП1.67 и БМГАП присутствуют полосы поглощения с волновыми числами в интервале 607-565 см⁻¹, соответствующие деформационным колебаниям фосфатных групп (мода v₄).

Полосы в области 1092-1034 см⁻¹ могут быть отнесены к асимметричным валентным колебаниям связей Р–О в составе PO_4^{3-} -тетраэдров (мода v_3), а полосы в интервале 962–959 см⁻¹ вызваны симметричными валентными модами v₁. Полоса поглощения при 470 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям О-Р-О (мода v₂). Широкая полоса в интервале от 3700 до 2500 см⁻¹ может быть отнесена к модам валентных колебаний адсорбционной воды и гидроксильных групп. Кроме того, обнаруживаются полосы деформационных колебаний связей О–Н в молекулах структурно связанной воды и в гидроксид-ионах в интервале 1603-1635 см⁻¹. Предположительно, смещение полосы деформационных колебаний воды на 1600 см⁻¹, а также значительное увеличение ее интенсивности могут быть связаны с увеличением содержания карбонат-ионов в структуре ГАП. Полоса при 630 см⁻¹ в спектре ГАП может быть отнесена к либрационным колебаниям ОН-группы. Из рис. 2 видно, что введение как силикатных, так и карбонатных анионов в структуру ГАП приводит к исчезновению этой полосы. Согласно [31, 32], при замещении группы РО₄³⁻ на SiO₄⁴⁻ может происходить потеря одной ОН-группы для компенсации заряда в элементарной ячейке ГАП. В случае допирования гидроксиапатита

CO₃²⁻-анионами возможна потеря одной OHгруппы за счет карбонатного замещения B-типа.

У стехиометрического немодифицированного ГАП1.67 присутствуют пики, соответствующие максимальной интенсивности колебаний группы PO_4^{3-} при 1092 и 602 см⁻¹, но отсутствуют полосы поглощения, характерные для силикатных групп. У образцов БМГАП происходит уменьшение интенсивности колебаний фосфатных групп в результате замещения части фосфат-анионов на силикат- и карбонат-анионы. В спектрах всех образцов фиксируются также полосы в интервалах 873-871 см⁻¹ (мода v₂) и 1456-1417 см⁻¹ (мода v₃), относящиеся соответственно к деформационным и валентным колебаниям связей С=О в составе карбонат-аниона. В случае стехиометрического немодифицированного ГАП1.67 это может быть связано с адсорбцией углекислого газа из атмосферы воздуха в процессе синтеза. Для образцов БМГАП характерно уширение и увеличение интенсивности полосы с максимумом при 1417 см-1,

которая соответствует колебаниям CO_3^{2-} (мода v_3). Это, на наш взгляд, связано с наложением полосы поглощения при 1417 см⁻¹ на полосу при 1458 см⁻¹, которое происходит за счет вхождения в структуру ГАП карбонатных анионов. В отличие от ИК-Фурье-спектра стехиометрического ГАП1.67, в спектрах порошков БМГАП, допиро-



Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии полученных образцов: а – ГАП1.67, б – БМГАП1.50.

ванных силикат- и карбонат-анионами, наблюдаются характерные малоинтенсивные полосы поглощения деформационных колебаний связей Si–O и симметричных валентных колебаний мостиковых связей Si–O–Si в силикатных тетраэдрах при 504 (мода v_2) и ~720 см⁻¹ (мода v_1) соответственно. Наличие данных сигналов [31, 33] свидетельствует о внедрении силикат-анионов в решетку ГАП.

Морфологическое исследование синтезированных образцов ГАП1.67 и БМГАП в форме гидродисперсий после синтеза было проведено методом ПЭМ. На рис. 3 представлены ПЭМ-изображения образцов ГАП1.67 и БМГАП1.50.

По данным ПЭМ (рис. 3), внедрение силикат-и карбонат-анионов в структуру ГАП приводит к изменению формы и среднего размера частиц. Видно, что частицы немодифицированного ГАП1.67 имеют игольчатую форму длиной 45-100 нм и шириной 12-25 нм (рис. 3а). В то же время для образцов БМГАП1.50 (рис. 3б) характерно наличие сферической формы с размером частиц в интервале от 13 до 32 нм. Согласно данным [34], сферическая форма частиц ГАП является важным фактором для инициации провоспалительной реакции, а игольчатая форма кристаллов ГАП является наименее биосовместимой. В [35] сообщалось, что игольчатая форма кристаллов ГАП с размером частиц микрометрового порядка (от 0.1 до 20 мкм) инициирует активацию NLRP3 инфламасомы и выраженную секрецию IL-1β макрофагами и дендритными клетками костного мозга мышей *in vitro*. В то же время при внутрибрюшинной инъекции микроразмерного и субмикронного ГАП воспалительный ответ не развивался при введении частиц ГАП сравнимого размера, но гладкой сферической формы.

Дополнительное структурно-морфологическое исследование ГАП и БМГАП в порошкообразном состоянии после высушивания гидродисперсий было проведено методом сканирующей электронной микроскопии. Конечные продукты синтеза после высушивания гидрогеля до постоянной массы и измельчения в фарфоровой ступке представляли собой тонкодисперсные порошки белого цвета. На рис. 4 представлены СЭМ-микрофотографии исследуемых материалов после сушки.

Анализ СЭМ-изображений полученных образцов ГАП и БМГАП подтвердил, что данные порошкообразные субстанции представляют собой полидисперсные кристаллические системы, которые имеют схожую морфологию и состоят из агломератов наночастиц с размерами в диапазоне от 2 до 23.5 мкм для немодифицированного ГАП1.67 и от 1 до 10 мкм для БМГАП. На микрофотографиях (рис. 4) присутствуют уже не наноразмерные частицы БМГАП, диспергированные в жидкой фазе, как на рис. 3, а агломерированные микрочастицы продукта, высушенного и измельченного до состояния порошка. В процессе сушки кристаллы ГАП теряют свою гидратную оболочку и происходит их агрегация.

Для кальций-фосфатных материалов, в том числе БМГАП, применяемых в качестве субстратов для изготовления костных имплантатов, помимо биосовместимости, биоактивности и остеоиндуктивности крайне важными являются электроповерхностные свойства синтезированных продуктов. Известно, что в случае помещения биоматериала внутрь организма сразу возникает биологическая ответная реакция на глубине в несколько нанометров от поверхности. В то же время наличие поверхностного заряда на границе между биоматериалом и биологической средой оказывает существенное влияние на процессы адсорбции белка и клеточной адгезии. На отрицательно заряженных кальций-фосфатных матери-

ТРУБИЦЫН и др.



Рис. 4. СЭМ-микрофотографии полученных образцов: а – ГАП 1.67; б – БМГАП 1.50; в – БМГАП 1.60.

алах происходит преимущественная адсорбция катионов кальция с образованием апатитового слоя, усиливая фиксацию белков и клеток к поверхности. С этой точки зрения частицы ГАП, несущие регулируемый отрицательный поверхностный заряд, имеют заметное преимущество. Значения ζ-потенциала синтезированных образцов ГАП и БМГАП приведены на рис. 5.

Согласно результатам измерения ζ-потенциала синтезированных образцов (рис. 5) методом динамического рассеяния света, в водной суспензии при pH 7 частицы всех образцов несут отрицательный заряд. Установлено, что с увеличением мольного отношения в кристаллохимической структуре ГАП в интервале 1.50–1.67 наблюдается закономерное уменьшение ζ-потенциала по абсолютной величине (от 4.29 до 1.05 мВ). Так, у образца у БМГАП1.50, что отвечает наибольшей



Рис. 5. С-Потенциал синтезированных образцов ГАП1.67 и БМГАП.

степени дефицитности ионов Ca²⁺, зафиксировано максимальное отрицательное значение ζ -потенциала (4.29 мВ), далее по мере приближения мольного отношения к стехиометрическому значению ζ -потенциал уменьшается и достигает минимума у ГАП1.67. Таким образом, для синтезированных образцов БМГАП имеет место широкий диапазон варьирования величины отрицательного поверхностного заряда, что позволяет управлять их адгезионными свойствами по отношению к клеткам и протеинам.

Важной характеристикой кальций-фосфатных материалов медицинского назначения является их резорбируемость. Согласно [8], в соответствии с делением процесса резорбции на две фазы (медленную и быструю), различающиеся по уровню рН в зоне резорбции, а также по участию клеток в этом процессе, оценка биорезорбируемости материалов может быть основана на изучении растворимости биоматериала в воде или модельных средах. Биорезорбируемость гидроксиапатитовых биоматериалов зависит от нескольких факторов, таких как фазовый состав, размер кристаллов, удельная поверхность, в том числе и от мольного отношения в кристаллохимической структуре ГАП. В настоящей работе биорезорбируемость синтезированных образцов оценивали по способности к биорезорбции, т.е. интенсивности растворения в физиологическом pactbope NaCl (ω (NaCl) = 0.9%), изотоничном плазме крови человека, и в SBFрастворе, имитирующем межтканевую жидкость организма.

В табл. 2 приведены результаты определения растворимости образцов ГАП1.67 и БМГАП в интервале мольных отношений 1.50–1.67 в физиологическом растворе при комнатной температуре 22°С и температуре человеческого тела 37°С (время экспозиции 7 сут).

Из данных табл. 2 видно, что образцы БМГАП обладают улучшенной степенью биорезорбции по сравнению со стехиометрическим немодифицированным ГАП1.67. Такое поведение хорошо

Температура °С	Концентрация ионов Ca ²⁺ , ммоль/л*						
Temnepatypa, C	БМГАП1.50	БМГАП1.55	БМГАП1.60	ГАП1.67			
22	4.10	3.75	3.60	1.10			
37	4.60	4.00	3.90	2.05			

Таблица 2. Растворимость исследуемых порошков ГАП1.67 и БМГАП в физиологическом растворе (ω(NaCl) = 0.9%)

* Среднее значение по результатам трех определений.

согласуется с данными [10], согласно которым замещения на анионы с меньшим зарядом и/или большим радиусом с большей энергией гидратании ведут к повышению растворимости. Для исследуемых образцов БМГАП замещения фосфатионов на силикат- и карбонат-анионы приводят к искажению кристаллической решетки, создают напряжения и нестабильность в структуре ГАП, что и обусловливает возрастание растворимости материала. Следует также отметить, что по мере увеличения мольного отношения в образцах БМГАП наблюдается тенденция к уменьшению растворимости. Так, у образца БМГАП1.50 зафиксирована максимальная концентрация ионов Ca^{2+} (4.10 ммоль/л), переходящих в жидкую фазу при контакте твердого вещества с физиологическим раствором. Минимальная концентрация ионов Ca²⁺ (1.10 ммоль/л) при принятом времени экспозиции наблюдалась у стехиометрического ГАП1.67. Таким образом, после выдерживания образцов в течение 7 сут в физиологическом растворе 0.9% NaCl концентрация ионов Ca²⁺ для образцов БМГАП была в 1.9–2.4 раза выше таковой для стехиометрического немодифицирован-



Рис. 6. Выход ионов кальция в SBF-раствор в зависимости от времени экспозиции.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 5 2021

ного ГАП1.67. Кроме того, из данных табл. 2 видно, что с возрастанием температуры от 22 до 37°С для всех синтезированных образцов ГАП и БМГАП также отмечается повышение растворимости.

Для оценки биологической активности синтезированных образцов ГАП и БМГАП в условиях *in vitro* их выдерживали в модельном SBF-растворе (pH 7.4) при постоянной температуре $37 \pm 0.5^{\circ}$ С в течение 14 сут. По окончании времени выдержки образцов в насыщенном SBF-растворе их биорезорбируемость оценивали по количественному выходу Ca²⁺. Результаты представлены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что для всех изучаемых образцов наблюдается схожий характер кривых растворения в SBF-растворе. Так, в течение первых суток выход ионов Ca²⁺ из ГАП1.67 и БМГАП в SBF-раствор быстро растет и через 5-7 сут достигает максимального равновесного значения *C*(Ca²⁺). После этого периода времени количество ионов Ca²⁺, переходящих в жидкую фазу, незначительно уменьшается и далее находится на постоянном уровне. Данный факт, по-видимому, связан с образованием малорастворимого апатитового слоя, формирующегося на поверхности БМГАП, который затрудняет его дальнейшее растворение; как следствие, происходит незначительное vменьшение концентрации ионов Ca²⁺ в растворе. Известно, что высвобождаемые из кальций-фосфатных материалов подобных БМГАП ионы Ca^{2+} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} и OH^- играют важную роль в формировании новой апатитовой фазы в биологических средах.

Следует отметить, что все образцы БМГАП имеют более высокую биорезорбируемость в сравнении с немодифицированным ГАП1.67. Из анализа кинетических кривых следует, что по мере увеличения мольного отношения в диапазоне 1.50–1.67 их биорезорбируемость последовательно уменьшается. Максимальный выход ионов Ca²⁺ в SBF-раствор наблюдается у образца БМГАП1.50, а минимальный – у стехиометрического образца ГАП1.67.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения из водных растворов синтезированы образцы наноструктурного биомиметического гидроксиапатита. Показано, что при увеличении мольного отношения в интервале 1.50-1.67 происходит изменение параметров решетки *a*, *c*, а также возрастание среднего размера кристаллитов от 7.52 до 70.30 нм и уменьшение величины удельной поверхности. Установлено, что в водной суспензии (рН 7) частицы суспензии и частицы всех образцов несут отрицательный заряд. Выявлена закономерность изменения величины ζ -потенциала синтезированных порошков в исследованном диапазоне мольных отношений.

Исследования биоактивности образцов методом динамического растворения в физиологическом 0.9%-ном растворе NaCl и в SBF-растворе показали, что скорость резорбции ГАП1.67 и БМГАП уменьшается с возрастанием мольного отношения в кристаллохимической структуре исследуемых образцов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Технологии и материалы НИУ "БелГУ".

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Liangzhi G., Weibin Z., Yuhui S.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 115. P. 114707. https://doi.org/10.1039/C6RA24469F
- Trunec M., Chlup Z. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 14. P. 11265. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.177
- 3. Ларионов Д.С., Кузина М.А., Евдокимов П.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. V. 65. № 3. Р. 309. https://doi.org/10.31857/S0044457X20030071
- 4. *Голованова О.А.* // Журн. неорган. химии. 2020. V. 65. № 3. Р. 302. https://doi.org/10.31857/S0044457X20030046
- 5. *Kolmas J., Krukowski S., Laskus A. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 2. P. 2472. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.048
- Szcześ A., Hołysz L., Chibowski E. // Adv. Coll. Interf. Sci. 2017. V. 249. P. 321. https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007
- 7. *Eliaz N., Metoki N. //* Materials. 2017. V. 10. № 4. P. 334.
- https://doi.org/10.3390/ma10040334
- Hendi A.A. // J. Alloys Compd. 2017. V. 712. P. 147. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.021

- 9. Vallet-Regí M., Arcos D. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. № 15. P. 1509. https://doi.org/10.1039/B414143A
- 10. Сафронова Т.В., Путляев В.И. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. V. 4. Р. 24.
- Chapter 1. Biological Apatites in Bone and Teeth, in: Nanoscience & Nanotechnology Series, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008. P. 1. https://doi.org/10.1039/9781847558923-00001
- Chapter 3. Biomimetic Nanoapatites on Bioceramics, in: Nanoscience & Nanotechnology Series, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008. P. 61. https://doi.org/10.1039/9781847558923-00061
- Salinas A.J., Esbrit P., Vallet-Regí M. // Biomater. Sci. 2013. V. 1. № 1. P. 40. https://doi.org/10.1039/C2BM00071G
- 14. *Guth K., Campion C., Buckland T. et al.* // Adv. Eng. Mater. 2010. V. 12. № 4. P. B113. https://doi.org/10.1002/adem.200980026
- 15. *Cameron K., Travers P., Chander C. et al.* // J. Biomed. Mater. Res. 2013. V. 101A. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1002/jbm.a.34261
- 16. *Putlayev V., Veresov A., Pulkin M. et al.* // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2006. V. 37. № 6. P. 416. https://doi.org/10.1002/mawe.200600007
- Munir G., Koller G., Di Silvio L. et al. // J. R. Soc. Interface. 2011. V. 8. № 58. P. 678. https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0548
- Landi E., Celotti G., Logroscino G. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. № 15. P. 2931. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00304-2
- Landi E., Uggeri J., Sprio S. et al. // J. Biomed. Mater. Res. 2010. V. 94A. № 1. P. 59. https://doi.org/10.1002/jbm.a.32671
- 20. *Boanini E., Gazzano M., Bigi A.* // Acta Biomaterialia. 2010. V. 6. № 6. P. 1882. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.12.041
- 21. Королева М.Ю., Каракатенко Е.Ю., Юртов Е.В. // Коллоид. журн. 2020. V. 82. № 3. Р. 324. https://doi.org/10.31857/S0023291220030052
- 22. Трубицын М.А., Хоанг Вьет Хунг, Фурда Л.В. // Вестник технологического университета. 2020. V. 23. P. 19.
- 23. *Wu Y.-J., Tseng Y.-H., Chan J.C.C.* // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. № 10. P. 4240. https://doi.org/10.1021/cg100859m
- 24. Hu Y.-Y., Rawal A., Schmidt-Rohr K. // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2010. V. 107. № 52. P. 22425. https://doi.org/10.1073/pnas.1009219107
- Jana N.R., Gearheart L., Murphy C.J. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 19. P. 4065. https://doi.org/10.1021/jp0107964
- Hoang V.H., Troubitsin M.A., Furda L.V. et al. // JBB-BE. 2020. V. 47. P. 1. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JBB-BE.47.1
- Troubitsin M., Hoang V.H., Furda L. // Bulletin of Belgorod State Technological University named after. V.G. Shukhov. 2020. P. 106. https://doi.org/10.34031/2071-7318-2020-5-3-106-113
- Cullity B.D., Weymouth J.W. // Am. J. Phys. 1957. V. 25. № 6. P. 394. https://doi.org/10.1119/1.1934486
- 29. *Singh G., Singh S., Prakash S.* // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 205. № 20. P. 4814. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.064
- Шарло Г. // Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., 1966.
- Marchat D., Zymelka M., Coelho C. et al. // Acta Biomaterialia. 2013. V. 9. № 6. P. 6992. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.03.011
- 32. *Mostafa N.Y., Hassan H.M., Abd Elkader O.H.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 5. P. 1584. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04282.x
- Palard M., Champion E., Foucaud S. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. № 8. P. 1950. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.04.027
- 34. Laquerriere P., Grandjean-Laquerriere A., Addadi-Rebbah S. et al. // Biomaterials. 2004. V. 25. № 13. P. 2515. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.034
- 35. Lebre F., Sridharan R., Sawkins M.J. et al. // Sci Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 2922. https://doi.org/10.1038/s41598-017-03086-0

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546

СИНТЕЗ ОКСИДА Ва_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3 – δ}, ПЕРСПЕКТИВНОГО В КАЧЕСТВЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА СОВРЕМЕННЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. Т. Л. Симоненко^{*a*}, *, Н. П. Симоненко^{*a*}, Е. П. Симоненко^{*a*}, В. Г. Севастьянов^{*a*}, Н. Т. Кузнецов^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: egorova.offver@gmail.com Поступила в редакцию 01.12.2020 г. После доработки 28.12.2020 г. Принята к публикации 29.12.2020 г.

Изучен процесс синтеза твердого раствора состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ с использованием гликоль-цитратного метода. В рамках синхронного термического анализа в потоке воздуха в интервале температур 25–1200°С исследовано термическое поведение полученного порошка и определены условия термообработки с целью получения оксида с заданной кубической кристаллической структурой типа перовскита. С помощью комплекса современных методов физико-химического анализа (рентгенофазового и рентгеноспектрального элементного анализа, ИК-спектроскопии) проведена аттестация полученного порошка, исследован его фазовый состав и микроструктура. Показано, что предложенный метод и условия синтеза эффективны для получения однофазного оксида указанного состава, не содержащего примесных включений.

Ключевые слова: гликоль-цитратный синтез, оксид бария, оксид стронция, оксид кобальта, оксид железа, катод, топливный элемент

DOI: 10.31857/S0044457X21050196

введение

На сегодняшний день в связи с возрастающей потребностью в современных экологически чистых источниках электроэнергии ведутся активные разработки с целью получения новых материалов и технологий для создания эффективных устройств альтернативной энергетики [1, 2], в частности электрохимических генераторов энергии [3]. Среди них следует отметить твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), характеризуюшиеся наиболее высоким КПЛ и способные использовать в качестве топлива как водород разной чистоты, так и различные углеводороды (метан, природный газ, биотопливо и др.) [4-7]. Одной из ключевых задач при разработке ТОТЭ является снижение их рабочих температур и создание среднетемпературных топливных ячеек, не уступающих по своим рабочим характеристикам классическим высокотемпературным устройствам на основе твердых электролитов в системе ZrO₂-Y₂O₃. Такой переход позволит существенно расширить круг возможных конструкционных материалов, увеличить срок службы и стоимость всего топливного элемента в целом. Достижение указанной цели на сегодняшний день возможно при реализации двух подходов. Это разработка и получение среднетемпературных материалов с различным типом проводимости (в том числе использование протонных проводников) в качестве компонентов ТОТЭ, а также снижение толщины функциональных слоев и формирование топливной ячейки планарной геометрии [8–11]. Одной из важнейших проблем при снижении рабочих температур ТОТЭ является повышение поляризационного сопротивления на катоде, возникающее в связи со сниженной концентрацией кислородных вакансий при температурах ниже 800°С, в результате чего наблюдается также ухудшение каталитической активности данного электрода [12-14]. Особое внимание привлекают кобальт- и железосодержащие оксиды, в частности $Ba_xSr_{1-x}Co_vFe_{1-v}O_{3-\delta}$, со структурой типа перовскита, обладающие наибольшей величиной (по сравнению с другими типами катодных материалов) электронно-ионной проводимости, электрокаталитической активностью, а также довольно низким (0.51-0.60 Ом см² [15]) поляризационным сопротивлением [16–18]. Кроме того, катоды подобного состава могут использоваться в топливных ячейках как с кислород-ионным [19, 20], так и с протонным твердым электролитом [21]. В литературе имеется ряд публикаций по получению порошков состава



Рис. 1. Схема гликоль-цитратного синтеза порошка состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

 $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}(0.3 \le x \le 0.7)$ с использованием различных методов: твердофазного синтеза [22-24], золь-гель технологии [25, 26], совместного осаждения [27, 28], спрей-пиролиза [29]. При этом необходимо отметить, что использование вышеперечисленных методов с целью получения многокомпонентных твердых растворов и соединений сопряжено со значительным риском разделения фаз и отклонением состава от целевого. Среди наиболее удобных и масштабируемых методов синтеза оксидов сложного состава, позволяющих контролировать дисперсность и микроструктуру получаемых продуктов благодаря варьированию соотношения между неорганическими солями и органическими компонентами, следует выделить методы сжигания: цитрат-нитратный, глицин-нитратный и гликоль-цитратный [30-34].

Таким образом, цель настоящей работы — изучение процесса гликоль-цитратного синтеза оксида состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, а также исследование его термического поведения, фазового состава и микроструктурных особенностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ был получен гликоль-цитратным методом (рис. 1). В качестве исходных реагентов использовали нитраты бария, кобальта, стронция и хлорид железа, навески которых были растворены в минимальном количестве дистиллированной воды. С целью предотвращения загрязнения целевого оксида ионами хлора непосредственно перед началом синтеза проводили кипячение растворов солей в присутствии азотной кислоты, в результате чего хлорид-ионы замещались на NO_3^- -группы. Далее к полученной реакционной смеси добавляли моногидрат лимонной кислоты, нитрат аммония и этиленгликоль в мольном соотношении к целевому продукту 3 : 1, 6 : 1 и 2 : 1 соответственно. Полученную смесь упаривали при 250°С до образования вязкой системы, которая при дальнейшем нагреве самовоспламенялась с образованием целевого вспененного оксидного нанопорошка.

Термическое поведение полученного нанопорошка было изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа на термоанализаторе SDT Q-600. Контролируемый нагрев проводили в Al_2O_3 -микротиглях в интервале температур 20–1200°С со скоростью 20 град/мин в потоке воздуха 250 мл/мин.

ИК-спектр пропускания исследуемого порошка (после нагрева до 1200°С) был записан с использованием ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08. Была приготовлена суспензия порошка в вазелиновом масле, которую помещали в виде пленки между стеклами КВг. Спектральный анализ проводили в диапазоне волновых чисел 350–4000 см⁻¹ (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение – 1 см⁻¹).

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) порошка выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu K_{α} -излучение, диапазон углов 20 20°—80°, разрешение 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с).

Микроструктуру и элементный состав полученного порошка изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss),



Рис. 2. Кривые ТГА (черная) и ДСК (красная) в потоке воздуха для порошка, полученного после воспламенения реакционной системы.

оснащенной энергодисперсионным микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX 80.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическое поведение порошка, полученного в результате гликоль-цитратного синтеза, было изучено с помощью синхронного ТГА/ДСК-анализа в потоке воздуха в интервале температур 25-1200°С. Как видно из термограммы (рис. 2), процесс нагрева порошка сопровождается пятью основными ступенями потери массы ($\Delta m \sim 66.11\%$): $25-240 \ (\Delta m \sim 1\%), \ 240-395 \ (\sim 7.64\%), \ 395-552$ 552 - 796(~50.29%), (~3.56%), 796–1200°C (~3.62%). Первые две ступени (общая потеря массы составляет ~8.64%) могут быть связаны с процессами десорбции воды и атмосферных газов с поверхности порошка. Третья, наиболее интенсивная ступень, сопровождаемая ярко выраженным экзотермическим эффектом с максимумом при 470°C, обусловлена процессами окисления остаточного углерода, образовавшегося в ходе синтеза при разложении органических компонентов. Потеря массы, сопровождаемая эндоэффектом с минимумом при ~782°С, согласно данным работы [35], вероятно, связана с процессами разложения промежуточных продуктов, обусловленных неполным протеканием взаимодействия реагентов в ходе синтеза или формированием карбонатов, в частности, карбоната с орторомбической структурой типа арагонита ar-Ba_{0.5}Sr_{0.5}CO₃. Дальнейшее увеличение температуры выше 850°С приводит к постепенному формированию целевого оксида с кубической структурой типа перовскита, сопровождаемому незначительной потерей массы ($\Delta m \sim 3.62\%$), которая, по данным авторов [36, 37], может быть вызвана изменением кислородной стехиометрии в структуре твердого раствора, а также трансформацией гексагональной кристаллической структуры Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₈, существующей при более низких температурах, в кубическую. Таким образом, на основании данных термического анализа были определены условия дальнейшей термической обработки полученного порошка с целью формирования оксида заданного состава, не содержащего кристаллических примесей (1200°C, 1 ч).

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 3), порошок после термической обработки характеризуется наличием малоинтенсивных полос поглощения в областях 3100-3600 (валентные колебания ОН-групп) и 1600-1700 см⁻¹ (деформационные колебания НОН), свидетельствующих о незначительном количестве адсорбированной воды на его поверхности. Кроме того, отсутствие характеристических полос поглощения CO₃²⁻групп с максимумами при 857 и 1063 см⁻¹ свидетельствует об отсутствии карбонатов (в частности, Sr_{0.6}Ba_{0.4}CO₃, SrCO₃ и Ba_{0.5}Sr_{0.5}CO₃) в составе целевого оксида [38, 39]. Полосы поглощения в интервале 450-650 см⁻¹, характерные для связей М-О, указывают на формирование оксида целевого состава [40, 41].

Результаты РФА (рис. 4) исследуемого порошка хорошо согласуются с данными, полученными с помощью ИК-спектроскопии, и подтверждают формирование твердого раствора заданного состава с кристаллической структурой типа перов-



Рис. 3. ИК-спектр пропускания порошка, полученного после термообработки при 1200°С в течение 1 ч.



Рис. 4. Рентгенограмма синтезированного порошка состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.



Рис. 5. Микроструктура полученного оксидного порошка состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

скита ($Pm\overline{3}m$), о чем свидетельствуют рефлексы на рентгенограмме при 22°, 32°, 39°, 46°, 52°, 57°, 67°, 71°, 76°, соответствующие кристаллографическим плоскостям (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (221, 300) и (310).

Микроструктура полученного оксидного порошка была исследована с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 5). Как видно из микрофотографий, полученный порошок после термообработки характеризуется наличием спеченных агломератов со средним размером ~25 мкм. Изучение микроструктуры порошка в режиме контраста по среднему атомному номеру (детектор отраженных электронов) и результаты рентгеноспектрального элементного анализа свидетельствуют об однородном распределении элементов в структуре исследуемого твердого раствора и отсутствии примесных включений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс гликоль-цитратного синтеза оксида состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Согласно результатам РФА, ИК-спектроскопии, а также рентгеноспектрального элементного анализа в рамках растровой электронной микроскопии предложенный метод и условия синтеза, а также последующей термической обработки позволяют получать твердый раствор целевого состава, характеризующийся кубической кристаллической структурой типа перовскита ($Pm\overline{3}m$). Установлено, что полученный оксид не содержит кристаллических примесей, которые могли бы негативно сказаться на его функциональных характеристиках.

Исходя из экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса физико-химических методов анализа (РФА, РЭМ, ИКспектроскопии, синхронного ТГА/ДСК-анализа), синтезированный оксид по своим физикохимическим характеристикам и микроструктурным особенностям представляет практический интерес; на его основе в дальнейшем планируется получение дисперсных систем, подходящих по своим реологическим характеристикам для применения в качестве функциональных чернил при формировании катодных покрытий для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов с помощью печатных технологий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00354).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Michaelides E.E.* Alternative Energy Sources. Berlin: Heidelberg, 2012. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20951-2
- Kalinina M.V., Morozova L.V., Khlamov I.I. et al. // Glass. Phys. Chem. 2014. V. 40. № 5. https://doi.org/10.1134/S108765961405006X
- Faro M.L., Trocino S., Zignani S.C. et al. // Compend. Hydrog. Energy. Elsevier, 2016. P. 89. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-363-8.00004-9
- Mahato N., Banerjee A., Gupta A. et al. // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 72. P. 141. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001
- Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1275. https://doi.org/10.1134/S0036023617100072
- Kalinina M.V., Morozova L.V., Egorova T.L. et al. // Glass. Phys. Chem. 2016. V. 42. № 5. P. 505. https://doi.org/10.1134/S1087659616050060
- Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1292. https://doi.org/10.1134/S0036023620090193
- Nesaraj A.S. // J. Sci. Ind. Res (India). 2010. V. 69. № 3. P. 169.
- 9. *Tarancón A.* // Energies. 2009. V. 2. № 4. P. 1130. https://doi.org/10.3390/en20401130
- 10. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 1. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241
- Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1753. https://doi.org/10.1134/S0036023619140080
- Xu X., Wang H., Fronzi M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 36. P. 20624. https://doi.org/10.1039/c9ta05300j
- 13. *Mahadik P.S., Shirsat A.N., Saha B. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 137. № 6. P. 1857. https://doi.org/10.1007/s10973-019-08082-2

- 14. Choi J., Im J., Park I. et al. // Ceram. Int. 2012. V. 38. 1. P. S489. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.060
- 15. *Shao Z., Halle S.M.* // Nature. 2004. V. 431. № 7005. P. 170. https://doi.org/10.1038/nature02863
- Kim J.S., Yeon D.H., Jung D.W. et al. // J. Power Sources. 2014. V. 249. P. 66. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.053
- 17. Sameera Devi C., Prasad G. // Trans. Indian Ceram. Soc. 2018. V. 77. № 2. P. 67. https://doi.org/10.1080/0371750X.2018.1452633
- Li Y, Wong L.M., Yu C.C. et al. // Surf. Coatings Technol. 2017. V. 320. P. 344. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.051
- 19. *Giuliano A., Carpanese M.P., Clematis D. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 10. P. F3114. https://doi.org/10.1149/2.0161710jes
- 20. *Shen F., Lu K.* // Fuel Cells. 2018. V. 18. № 4. P. 457. https://doi.org/10.1002/fuce.201800044
- 21. *Habiballah A.S., Osman N., Md Jani A.M.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 14. P. 23262. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.002
- 22. *Shi H., Chu G., Tan W. et al.* // Front. Chem. 2020. V. 7. P. 1.

https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00947

- 23. *Hung I.-M., Laing C.-Y.* // ECS Trans. 2019. V. 25. № 2. P. 2645. https://doi.org/10.1149/1.3205823
- 24. *Yamaguchi Y., Sumi H., Shimada H. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2019. V. 127. № 7. P. 485. https://doi.org/10.2109/jcersj2.19013
- 25. *Wei B., Lü Z., Huang X. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. № 13. P. 2827. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.047
- 26. *Li S., Lü Z., Wei B. et al.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 448. № 1–2. P. 116. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.032
- 27. *Toprak M.S., Darab M., Syvertsen G.E. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. № 17. P. 9448. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.121
- Liu P., Kong J., Liu Q. et al. // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. № 6. P. 1513. https://doi.org/10.1007/s10008-013-2374-y
- Mukhopadhyay J., Basu R.N. // ECS Trans. 2013. V. 57. № 1. P. 1945. https://doi.org/10.1149/05701.1945ecst
- Zhao Z., Liu L., Zhang X. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 24. P. 19036. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.142
- Sun S., Cheng Z. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 2. P. F81. https://doi.org/10.1149/2.0611702jes
- Qian J., Tao Z., Xiao J. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 5. P. 2407. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.126
- 33. *Mosiałek M., Dudek M., Michna A. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. № 11. P. 3011. https://doi.org/10.1007/s10008-014-2457-4

- 34. Kautkar P.R., Shirbhate S.C., Acharya S.A. // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1953. P. 8. https://doi.org/10.1063/1.5032904
- 35. *Nuernberg R.B., Morelli M.R.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 3. P. 4204. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.094
- 36. *Zeljković S., Miyawaki J., Vranković D. et al.* // Process. Appl. Ceram. 2018. V. 12. № 4. P. 342. https://doi.org/10.2298/PAC1804342Z
- 37. *Deganello F., Liotta L.F., Marci G. et al.* // Mater. Renew. Sustain. Energy. 2013. V. 2. № 1. https://doi.org/10.1007/s40243-013-0008-z
- 38. *Zhang Y., Yang G., Chen G. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 5. P. 3003. https://doi.org/10.1021/acsami.5b09780
- Tan K.H., Rahman H.A., Taib H. et al. // Key Eng. Mater. 2018. V. 791. P. 66. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.791.66
- 40. *Bohlender C., Kahnes M., Müller R. et al.* // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 2. P. 1136. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2916-x
- 41. *Ahmad N., Alam M., Adil S.F. et al.* // J. King Saud Univ. Sci. 2020. V. 32. № 3. P. 2059. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2020.02.015

——— ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ——

УДК 541.66+541.67

ВОЗМОЖНОСТИ УПРОЩЕННЫХ СХЕМ ИЗУЧЕНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В Н-СВЯЗАННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2021 г. С. П. Долин^{а, *}, Т. Ю. Михайлова^а, Н. Н. Бреславская^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

**e-mail: dolin@igic.ras.ru* Поступила в редакцию 10.12.2020 г. После доработки 16.12.2020 г. Принята к публикации 17.12.2020 г.

На примере сегнетоэлектриков $K(H/D)_2PO_4$ предложен и обоснован упрощенный квантово-химический подход к описанию структурного фазового перехода при увеличении числа H/D-связей в модельных кластерах. В этом случае упрощенное описание включает в себя использование в статистике фазового перехода только псевдоспиновых конфигураций, подчиняющихся правилу льда. Расчетами разных модельных систем проверена эффективность применения экономичного способа определения изинговских и слейтеровских констант. Основные результаты получены в рамках стандартного кластерного приближения Бете на тримерных кластерах двух типов (линейного и углового), симметрия которых существенно отличается от симметрии решетки при различном моделировании терминальных H-связей. Проанализированы достоинства и недостатки предложенного подхода для описания термодинамики перехода и для возможности пробного моделирования структуры неоднородностей, связанных с доменными стенками и их границами.

Ключевые слова: Н-связанные сегнетоэлектрики, семейство KDP, структурный фазовый переход, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044457X21050044

введение

Настоящая работа является продолжением исследований водородно-связанных сегнетоэлектрических (СЭ) материалов в рамках разрабатываемого нами теоретического подхода с применением различных квантово-химических (КХ) методов [1-7]. Здесь на примере СЭ-семейства КН₂РО₄ (КDР) [8] рассмотрены последствия усложнения структуры модельных кластеров (МК), поскольку их выбор является необходимой и во многом определяющей стадией предложенного алгоритма описания структурных фазовых переходов (СФП) с независимым КХ-определением всех параметров псевдоспинового гамильтониана (ПСГ). С учетом результатов работ в этом подходе по мономерным и димерным МК (модели Н4 и Н7) [4-7] были рассмотрены различные тримерные MK (H10), а также ряд более сложных систем, включая пентамеры (Н16). Здесь и далее HN обозначает модельный кластер с N псевдоспинами, т.е. с N подвижными протонами на Нсвязях. Последовательное рассмотрение расширяющихся кластеров помогает, в частности, при

анализе изменений энергетических и статистических характеристик при учете второй координационной сферы. Получение конкретных численных результатов с помощью КХ-методов естественно продолжить следующими в ряду простыми МК типа H10 в виде тримерных H-связанных кластеров (**THK**).

Отметим, что количество информации, необходимой для реализации нашего подхода в рамках модели Изинга и статистического приближения кластеров Бете (**ПКБ**), растет, как известно, по закону N^2 , где N — число псевдоспинов. Поэтому крайне желательна разработка разумной упрощенной схемы анализа. Ее обоснование и анализ соответствующих последствий составили вторую задачу этой работы.

Проверке также подлежит полученный ранее с помощью расчетов разными КХ-методами для ряда димерных МК вывод о наличии существенных различий в спектре Н-связанной подсистемы в тех случаях, когда более сложные МК обладают пониженной симметрией по сравнению с симметрией параэлектрической фазы [4–6]. Это позволи-



Рис. 1. Строение модельных кластеров на основе трех тетраэдров PO₄. Линейный кластер.

ло продолжить поиск более реалистичных представлений о возможных молекулярных структурах доменных стенок и их границ с последующим анализом влияния этих и иных неоднородностей на наблюдаемые свойства рассматриваемых систем. Задача неэмпирического моделирования доменной структуры и ее динамики в сегнетоэлектриках типа порядок—беспорядок представляется особенно актуальной, так как (в отличие от сегнетоэлектриков типа смещения [9–14]) она пока мало исследована в литературе [15–18] (см. также цитируемую в [18] литературу].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 и 2 показаны пространственные структуры указанных выше тримерных изолированных Н-связанных кластеров обоих типов (линейного и углового) состава (X₃PO...H...OPX₂O...H...OPX₃), где $X = OH_2$ и H (модели H10 и H10^{*}, см. ниже). Причины использования искусственного моделирования с X = H будут подробно рассмотрены ниже. Анализ последствий расширения размеров указанных МК до ТНК, как и ранее, проводился в несколько стадий. На первой из них аналитически рассмотрена статистика структурного перехода порядок-беспорядок в рамках модели Изинга в варианте ПКБ. Вторая посвящена поиску упрощенного варианта КХ-анализа СФП и его обоснованию. Здесь с этой целью на примере КDP/DKDP проверен другой гораздо более экономичный по сравнению с применявшимся ранее [7] способ определения изинговских констант *J*_⊥ и *J*_⊥ [19–22].

На последнем этапе кратко затронут вопрос о возможности применения результатов, полученных для ТНК, для изучения влияния доменных неоднородностей на различные свойства рассматриваемых систем.

Конкретная методика численных КХ-расчетов, как и ранее, включала применение почти всех КХ-методов программного комплекса Gaussian-09 вплоть до MP4/sdtq преимуществен-



Рис. 2. Строение модельных кластеров на основе трех тетраэдров PO₄. Угловой кластер.

но с базисным набором 6-311+G(d,p). Для всех МК проведены также расчеты методом DFT в варианте B3LYP с этим же базисным набором. Помимо указанных выше THK обоих типов с целью максимального упрощения методики расчетов энергетики водородной подсистемы в решетке была проверена возможность применения MK с моделированием в них только H-связей с исполь-

зованием для этой цели ионов типа $X_3O_2^-$, где X = H, Li, Na [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменения в статистике СФП

В табл. 1 представлен набор наиболее важных для анализа СФП слейтеровских псевдоспиновых конфигураций (ПСК) в ТНК и некоторых более сложных Н-связанных системах, определяюших наблюдаемые на опыте свойства указанных СЭ-материалов. Из сопоставления ПСК в модели Н10 с таковыми в Н4 и Н7 отметим основные свойства протонных спектров в указанных случаях. Прежде всего очевидно полное генетическое соответствие между ПСК, иллюстрирующее аддитивный характер модели Изинга, независимо от конкретной кластерной модели. Это позволяет в каждом случае применять простой способ нахождения основного уравнения для определения критической температуры перехода *Т_с* (см. ниже). Последняя, как неоднократно отмечалось, явля-

617

Таблица 1. Генетическое соответствие между слейтеровскими (псевдоспиновыми) конфигурациями, подчиняющимися правилу льда, в модельных кластерах H4–H16 для KDP/ DKDP

р	1	2	3	4	5
h	4 (4)	7 (6)	10 (8)	13 (10)	16 (12)
CK	2 ⁴	2^{7}	2 ¹⁰	2 ¹³	2 ¹⁶
СКПЛ	2×3^1	2×3^2	2×3^3	2×3^4	2×3^{5}

p – число РО₄-тетраэдров в МК, *h* – общее число Н-связей, включая терминальные (в скобках), СК – общее число слейтеровских конфигураций, СКПЛ – число конфигураций, подчиняющихся правилу льда.

	Строение энергетического спектра слейтеровских конфигураций						
N _{en}							
2	3	4	5	6			
				aaaaa [64] $5^{16}e_1$			
			aaaa [32] $4^{13}e_1$	faaaa [160] $4^{16}e_1$			
		aaa [16] 3 ${}^{10}e_1$	faaa [64] $3^{13}e_1$	ffaaa [160] $3^{16}e_1$			
	aa [8] 2 $^{7}e_{1}$	faa [24] 2 $^{10}e_1$	ffaa [48] $2^{13}e_1$	fffaa [80] 2 $^{16}e_1$			
a [4] ${}^{4}e_{1}$	fa [8] $^{7}e_{1}$	ffa [12] ${}^{10}e_1$	fffa [16] ${}^{13}e_1$	ffffa [20] $^{16}e_1$			
f [2] 0	ff [2] 0	fff [2] 0	ffff [2] 0	fffff [2] 0			

 $N_{\rm en}$ — число подуровней в спектре H-подсистемы, типы подуровней (f отвечает ферроэлектрическому упорядочению в единичном тетраэдре, а — антисегнетоэлектрическому упорядочению), кратность и изинговские энергии подуровней.

ется наиболее сложной для теоретического определения характеристикой СФП, поскольку именно в ней сильнее всего отражается конкурирующий характер влияния различных параметров ПСГ [19, 20]. Взаимодействия псевдоспинов в любых H-связанных СЭ-системах ведут к стабилизации активной асимметричной фазы, тогда как эффекты туннелирования, а по нашим данным [7], и эффекты дальнодействия работают в обратном направлении.

Для ТНК и более сложных кластеров получены следующие уравнения, которые для наглядности сопоставлены ниже между собой:

(1) H4: $1 = 2^4 B_1 + ...,$

(2) H7: 1 = 1/3 [4 $^{7}B_{1}$ + 4 $^{7}B_{2}$ + 16 $^{7}B_{4}$ + 12 $^{7}B_{5}$ +...], (3a) H10: 1 = 1/3 [2 $^{10}B_{1}$ + 4 $^{10}B_{2}$ + 8 $^{10}B_{3}$ + ...] (линейный),

(3в) H10*: 1 = 1/3 [1 ${}^{10}B_1 + 8 {}^{10}B_2 + 4 {}^{10}B_3) +...]$ (угловой),

(4a) H13: 1 = 1/5 [($32^{13}B_3 + 16^{13}B_4$) + ...] (линейный),

(4в) H13*: = 1 + 1/5 [$-4^{13}B_1 + 14^{13}B_2 + 24^{13}B_3 + 8^{13}B_4$) + ...] (двухугловой),

(5a) H16: $1 = 1/15 [-34 \ {}^{16}B_1 + 40 \ {}^{16}B_2 + 112 \ {}^{16}B_3 + 80 \ {}^{16}B_4 + 96 \ {}^{16}B_5].$

Приведенные формулы, где через ${}^{p}B_{n} = \exp(-n \times {}^{p}e_{1}/k_{B}T)$ обозначены больцмановские константы, были получены с использованием характери-

стик ПСК, приведенных в табл. 1. В этих статистических соотношениях параметры, описывающие эффекты туннелирования и дальнодействия, умышленно опущены (см. ниже). Кроме того, здесь также умышленно приведены только слагаемые, которые получены с ПСК, соответствующими правилу льда [23-25], и полностью опущены слагаемые, отвечающие так называемым заряженным ПСК. Причины этого легко понять, поскольку во всех случаях справедливой оказывается слейтеровская формула $T_c = {}^p e_1 / \ln 2$. Хотя в случае Н4 и Н7 она и завышает Т_с примерно вдвое, этот дефект, как было показано ранее, устраняется учетом и вкладов от однозарядных ПСК (но не двухзарядных, вклады от которых во всех случаях пренебрежимо малы) с последующим учетом эффектов туннелирования и дальнодействия [20]. Это позволяет предположить сохранение аналогичной ситуации в случае ТНК, а также в более сложных МК. Проведенный анализ влияния неучтенных однозарядных ПСК типа

[K]HPO₄⁻ и [K]H₃PO₄⁺ в указанных МК показал, что оно невелико (не более 13%), и с ростом числа H-связей в МК их учет в рамках ПКБ приводит к довольно медленному уменьшению T_c [20]. Однако при изучении доменных неоднородностей их роль может оказаться более значительной [26–29], что требует отдельного рассмотрения.

Расчеты изинговских констант J_{\perp} и J_{\parallel} с ТНК

Отметим, что ТНК являются наиболее простыми подходящими объектами для определения изинговских параметров другим способом, отличным от применявшегося ранее, в том числе и с помощью КХ-расчетов [1–7]. Он применим для любых систем и был апробирован нами при изучении СФП в материалах со сложной структурой неводородного каркаса диэлектрика, в частности для хромистой кислоты (α -HCrO₂), где выбор МК даже с простейшим представлением каркаса для КХ-расчетов необходимых параметров ПСГ, прежде всего констант взаимодействия, практически невозможен [7].

Этот метод определения изинговских констант подробно изложен в [20], поэтому здесь приведены только основные формулы для облегчения понимания его особенностей. В основе метода лежит предположение о возможности представления решеточных взаимодействий в любой фазе, прежде всего между протонами, в виде суммы парных взаимодействий.

Если обозначить через $R_r^{0i} = r_i \pm b_i \sigma_{ri}^z$ два возможных равновесных положения протона, где r_i – средняя координата иона в парафазе, а σ_{ri}^z – оператор Паули с собственными значениями +1 и –1, то для конфигурации, определяемой совокупностью значений σ_{ri}^z , потенциальная часть гамильтониана сегнетоэлектрика имеет вид:

$$V(R_{r}^{0i}) = \frac{1}{2} \sum_{rr'ij} V^{ij} \left(r_{i} - r_{j}' + b_{i} \sigma_{ri}^{z} - b_{j} \sigma_{r'j}^{z} \right).$$

Далее вводятся проекционные операторы вида $\sigma^{\pm} = (1 \pm \sigma^z)/2$, каждый из которых равен 1 и отличен от нуля лишь для одного состояния – состояния с $\sigma^z = +1$ для σ^+ и состояния с $\sigma^z = -1$ для σ^- . С использованием очевидного тождества для любой функции *f* от двух операторов σ_1^z и σ_2^z :

$$f(x\sigma_{1}^{z} + y\sigma_{2}^{z}) = (\sigma_{1}^{+} + \sigma_{1}^{-})(\sigma_{2}^{+} + \sigma_{2}^{-}) \times$$

× $f(x\sigma_{1}^{z} + y\sigma_{2}^{z}) = \sigma_{1}^{+}\sigma_{2}^{+}f(x + y) +$
+ $\sigma_{1}^{+}\sigma_{2}^{-}f(x - y) + \sigma_{1}^{-}\sigma_{2}^{+}f(-x + y) +$
+ $\sigma_{1}^{-}\sigma_{2}^{-}f(-x - y)$

можно получить ожидаемое представление потенциала взаимодействия в виде:

$$V(R_{r}^{0i}) = A + \sum_{ri} \sigma_{ri}^{z} B^{i} - \frac{1}{2} \sum_{rr'ij} J^{ij}(r-r') \sigma_{ri}^{z} \sigma_{r'j}^{z},$$

где введенные константы *A*, *B* и *J* выражаются в данном случае через потенциальные члены $V_{\alpha\alpha'}^{ij} = V^{ij}(r_i - r_i + \alpha b + \alpha' b')$ с $\alpha, \alpha' = \pm 1$ следующим образом:

ГИ
К
$$J^{ij}(r-r') = \frac{1}{4} \left(-V^{ij}_{++} + V^{ij}_{-+} - V^{ij}_{--}\right).$$

При практическом использовании этих формул
необходимо помнить, что зависящая от спиновых
переменных вторая сумма в последней тройке
уравнений с константами B^{ij} , определяющая ве-
личину продольного электрического поля для
любой фазы, должна быть тождественно равна

уравнений с константами B^{ij} , определяющая величину продольного электрического поля для любой фазы, должна быть тождественно равна нулю. Этот момент детально обсуждался в [20], где показано, что нарушение такого соотношения способствует появлению ошибок качественного характера, приводя к ненулевой поляризации при любых температурах, нарушая тем самым сам факт существования СФП. Эта особенность указанного способа представления потенциала была нами "устранена" простым путем с использованием усредненных величин $(V_{+-}^{ij} + V_{-+}^{ij})/2$ и $(V_{++}^{ij} + V_{--}^{ij})/2$. По нашим оценкам, связанные с этим погрешности завышают величину параметра e_1 не более чем на 20–30 К.

 $A = \frac{1}{2} \sum_{rr'ii} A^{ij} (r - r'), \quad B = \sum_{r'i} B^{ij} (r - r'),$

 $A^{ij}(r-r') = \frac{1}{4} \left(V^{ij}_{++} + V^{ij}_{+-} + V^{ij}_{-+} + V^{ij}_{--} \right),$

 $B^{ij}(r-r') = \frac{1}{4} \left(V^{ij}_{++} + V^{ij}_{+-} - V^{ij}_{-+} - V^{ij}_{--} \right),$

Таким образом, в методе проекционных операторов удается представить потенциал взаимодействия псевдоспинов в изинговской форме, пригодной для применения КХ-расчетов. Такие расчеты были выполнены для ряда ТНК и привели к обнадеживающим результатам, имея в виду дальнейшее увеличение размеров МК для изучения влияния доменов и их границ. Было показано, что если ТНК с Х = ОН₂ в качестве терминальных Н-связей (рис. 1, 2) даже в точечном приближении (без оптимизации геометрии) требуют на расчет каждой ПСК (их число в разных ТНК равно 27 или 54) значительных временных затрат, то ТНК с X = Н обладают несопоставимой экономичностью. В этом случае для определения каждой из двух изинговских констант нужны четыре точки, что позволяет использовать методы более высокого уровня, даже MP4/sdtg. При этом полученные оценки обеих слейтеровских констант e_1 и е2 в случае Н10 (160-200 и 760-900 К соответственно) лежат в тех же пределах, что и полученные ранее в Н4 и Н7 (табл. 2) [5, 6]. Такое постоянство основных энергетических параметров взаимодействия позволяет использовать только параметр e_1 , а e_2 считать поправкой, которую нетрудно оценить с учетом полученных ранее значений методом масштабных множителей, поскольку, согласно нашим расчетам, отношение $e_2/e_1 =$ = 4.5-5.0. Это позволяет сохранить формулу

Таблица 2. Сопоставление результатов КХ-расчетов изинговских констант $(J_{\perp}, -J_{\parallel})$ в К и отношения слейтеровских параметров (e_1 и e_2) для KDP/DKDP, полученных методом операторов проектирования (МОП) и стандартным методом

Параметр	DFT	RHF	MP2	Ν	1P4	L	I	DF	Т	RHF	7	MP2	M	P4	LI	
парамстр			МОП							стандартный						
J_{\perp}	395	430	440	44	3	418		313		369		356	362		335	
$-J_{\parallel}$	352	382	386	39	4	369		274		331		312	319		293	
${}^{10}e_1$	171	193	215	19	5	193		157		152		175	174		166	
$^{10}e_2$	876	956	988	98	4	930		706		815		798	810		752	
$^{10}e_{3}$	3160	3435	3518	354	8	3337		2515		2957	2	844	2889		2680	
e_2/e_1	5.1	5.0	4.6		5.0	4	.8	4.	5	5.4		4.6	4	.7	4.5	
						DK	DP									
Пор	WATE	DFT	R	HF	Μ	P2		LI]	DFT	R	HF	MP	2	LI	
Пара	аметр			M	ЛС				стандартный							
J_{\perp}		569	612	2	631		59	9	44	16	524	1	504		475	
$-J_{\parallel}$		507	545	5	554		53	0	39	97	474	4	444		421	
$^{10}e_1$		248	269)	307		27	7	19	98	20	1	239		218	
$^{10}e_2$		1261	1357	,	1415		133	7	99	91	1148	3	1127		1060	
$^{10}e_{3}$		4544	488	5	5042		470	3	392	26	4184	4	4035		3979	
e_2/e_1		5.1	4	5.0	4	.6		4.8		5.0	4	5.7	4.7	,	4.8	

Приведены результаты, полученные в Л-базисе 6/311+(d,p), во всех расчетах использована опытная геометрия [10] при 293 K, LI = (DFT + MP2)/2, MP4 с усреднением по четырем вариантам, включая MP4/sdtq, стандартный вариант – с терминальными тетраэдрами вида PO₄-4H-4(OPH₃).

Слейтера, но уже в виде $T_c = e_1^*/\ln 2$ с последующим учетом таким же способом, как и ранее, эффектов туннелирования и дальнодействия. Отметим также справедливость полученного ранее в расчетах мономеров и димеров деления спектра Н-подсистемы на четыре группы, определяемые слейтеровскими параметрами e_1 , e_2 , e_3 , с удивительно точным и в этом случае выполнением соотношения $4e_2 = 2e_1 + e_3$ (табл. 2) [5, 6]. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что в случае ТНК (как и в димерах) основной недостаток подхода связан с сильным нарушением аддитивности в спектре ПСК, показанном в табл. 3. Тем не менее средние значения обоих параметров e_1 и e_1^* при

средние значения обоих параметров e_1 и e_1 при этом сохраняют разумные значения.

В итоге все это приводит к возможности применения подхода правила льда (ППЛ) для более сложных кластерных систем как к самостоятельному способу описания многих СЭ-материалов, включая и семейство KDP [24].

Как и в случае димеров [5, 6], была предпринята попытка еще в большей степени упростить наш подход и рассматривать только энергетику Нподсистемы. Для этого (кроме иона $(H_3O_2^-))$ при моделировании H-связей несегнетоэлектрические атомы H в модельном кластере заменяли на Li и Na. К сожалению, полученные оценки обеих изинговских и слейтеровских констант во многих случаях выходят за рамки приведенных выше значений этих параметров. Причина этого связана с тем, что "лишние" связи O–H и O–Li (Na)

Таблица 3. Спектры типа СКПЛ для ТНК (К)

Энергия	DFT	RHF	MP2	LI	DFT	RHF	MP2	LI
	угл	ювой і	класте	p	линейный кластер			
$3\varepsilon_1$	494	677	756	625	500	489	591	546
$2\varepsilon_1$	401	405	460	431	104	42	159	132
ϵ_1	219	233	247	233	270	292	320	295
$\langle \varepsilon_{l} \rangle$	195	221	243	219	163	159	199	181

Приведены результаты, полученные в базисе 6/311+(d,p), во всех расчетах использована опытная геометрия [10] при 293 K, LI = (DFT + MP2)/2.

KDP

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 5 2021



Рис. 3. Схема строения СКПЛ основного состояния и состояния с другим типом упорядочения в ТНК. Линейный кластер.

оказывают довольно сильное влияние на энергетику Н-подсистемы, поскольку их вклады в разные ПСК не аддитивны. Это еще раз подтвердило возможность подобного упрощения лишь при изучении низкоразмерных систем Н-связанных (квази)нульмерных и (квази)одномерных [30– 32], но не трехмерных. Поэтому результаты полученных таким образом оценок параметров взаимодействия для описания чисто трехмерных КDP/DKDP в дальнейшем не использовались, хотя на качественном уровне они остаются разумными.

Расчеты с $X = OH_2$

Проверка возможностей упрощенного ППЛ для обеих форм ТНК с $X = OH_2$ проведена в основном тремя разными методами (MP2, RHF, DFT) и фактически привела к тем же выводам, что и расчеты димеров. Наиболее важным является вывод о возможности, как и в случае димеров, описания термодинамики СФП в рамках применяемого ПКБ, но при строго обязательном усреднении энергий СПК в каждой подгруппе спектра Н-подсистемы. При этом сохраняется не только основное СЭ-состояние, но и полученные из расчетов численные оценки наблюдаемых свойств, прежде всего критической температуры Т... Отказ от указанного усреднения еще в большей степени, чем в димерах, и по уже отмечавшейся причине понижения симметрии с потерей эквивалентности псевдоспинов приводит к существенным изменениям в описании СФП вплоть до потери



Рис. 4. Схема строения СКПЛ основного состояния и состояния с другим типом упорядочения в ТНК. Угловой кластер.

основного СЭ-состояния МК в структурах КDP и DKDP.

В этом случае основным состоянием (наши обозначения, рис. 3, 4 и табл. 1) становится полярная ПСК вида [YYY]. Она сохраняется в обеих формах ТНК, и ее относительная стабильность по сравнению с другими ПСК вида [ааа] (прежде всего упорядоченной, но неполярной – XXX) велика в обоих случаях. При этом, по данным всех указанных методов расчета, в линейном МК она составляет ~1000 К и оказывается втрое больше по сравнению с угловым. Отметим, что приведенные оценки хотя и были получены при двух разных способах моделирования терминальных H-связей, но в них не было учтено влияние катионов, поэтому они не могут считаться окончательными.

Поскольку интерес к низкосимметричным расширенным МК связан с возможностью моделирования молекулярного строения доменных стенок и их границ, проведенный анализ, на наш взгляд, позволяет перейти к этой задаче. Эти и смежные вопросы будут обсуждены в следующей публикации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана РФФИ (№ 19-03-00443) и частично выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Levin A.A., Dolin S.P.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 552. P. 39. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00457-9
- 2. Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Breslavskaya N.N. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2016. V. 116. № 3. P. 202. https://doi.org/10.1002/qua.25037

- Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. С. 1686. https://doi.org/10.7868/80044453714110065
- 4. Левин А.А., Долин С.П., Михайлова Т.Ю. // Журн. Рос. хим. об-ва. 2007. Т. 51. С. 139.
- Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 522.
- Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 931. https://doi.org/10.31857/S0044457X20070053
- Dolin S.P., Flyagina I.S. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2007. V. 107. P. 2409. https://doi.org/10.1002/qua.21406
- Nelmes R.J., Tun Z., Kuhs W.F. // Ferroelectrics. 1987. V. 71. P. 125.
 - https://doi.org/10.1080/00150198708224833
- 9. Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Lobov A.I., Turygin A.P. // J. Adv. Dielectr. 2015. V. 5. P. 1550015. https://doi.org/10.1142/S2010135X15500150
- 10. Ishibashi Y. // Ferroelectrics. 1989. V. 98. P. 193.
- 11. Bullbich A.A., Gufan Yu.M. // Ferroelectrics. 1989. V. 98. P. 277.
- Pertsev N.A., Arlt G. // Ferroelectrics. 1992. V. 132. № 1. P. 27.
- Shur V.Ya. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 199. https://doi.org/10.1007/s10853-005-6065-7
- Shur V.Ya. // Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials, chapter. 2008. P. 622. https://doi.org/10.1533/9781845694005.5.622
- Moore M.A., Willians H.C.W.L. // J. Phys. C. 1972. V. 5. P. 3168.
- Tentrup T., Weyrich K.H., Siems R. // Jpn. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. P. 571.
- 17. Kamysheva L.N., Fedosov V.N., Sidorkin A.S. // Ferroelectrics. 1976. V. 13. P. 463.
- Стефанович Л.И., Мазур О.Ю. Формирование доменных структур в сегнетоэлектриках в сильноне-

равновесных условиях под влиянием внешних воздействий. Дніпро: Середняк Т.К., 2019. 100 с.

- 19. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
- 20. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Физматлит, 1973. 328 с.
- 21. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 241 с.
- 22. Блинц Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.
- 23. Маттис Д. Теория магнетизма. М.: Мир, 1967. 406 с.
- 24. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
- 25. *Pauling L*. The nature of the chemical bond. N.Y.: Cornell University Press, 1960. 645 p.
- Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
- Сидоркин А.С. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 9. С. 293.
- 28. Bornarel J. // Ferroelectrics. 1987. V. 71. P. 255.
- Meilikhov E.Z., Farzetdinova R.M. // Phys. Rew. E. 2005. V. 71. P. 046111. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.046111
- Mikhaylova T.Yu., Breslavskaya N.N., Dolin S.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. Р. 935. [Михайлова Т. Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. С. 934.] https://doi.org/10.1134/S003602361707004X
- Mikhaylova T.Yu., Breslavskaya N.N., Dolin S.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 61. [Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 66.] https://doi.org/10.1134/S0036023618010060
- Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. С. 1593. https://doi.org/10.7868/S0044457X17120066

— ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.72.05

ФОРМЫ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2021 г. Г. П. Панасюк^{*a*}, И. В. Козерожец^{*a*, *}, И. Л. Ворошилов^{*a*}, Ю. Д. Ивакин^{*b*}, В. И. Привалов^{*a*}, М. Н. Данчевская^{*b*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

> *e-mail: irina 135714@yandex.ru Поступила в редакцию 09.12.2020 г. После доработки 03.01.2021 г. Принята к публикации 11.01.2021 г.

Методами термогравиметрии, масс-спектрометрии, ЯМР ¹H, ²⁹Si, ИК-спектроскопии исследованы термодинамические характеристики и определен механизм испарения воды из структуры кремнезема в интервале температур 100–1000°С. Показано, что на поверхности и в объеме частиц кремнезема присутствует жидкая, поверхностно-связанная и молекулярно-дисперсная вода. Показана роль различных (OH)_n-групп в процессе изменения структуры кремнезема при термической и термопаровой обработке. Предложен способ получения безводного кремнезема, используемого в производстве высококачественного кварцевого стекла.

Ключевые слова: кремнезем, термическая обработка, термопаровая обработка, энтальпия испарения воды с поверхности кремнезема, координационное число атома кремния

DOI: 10.31857/S0044457X21050123

введение

Вода в дисперсных оксидах представляет собой термодинамически сложную систему, зависящую от свойств исходных оксидов (размера частиц, удельной площади поверхности, морфологии, состава примесей и др.) [1-5]. В свою очередь, свойства получаемых оксидных материалов при их синтезе в водной среде, в частности при гидротермальной и термопаровой обработке, зависят от формы воды, включенной в их структуру. При этом решающую роль в процессе формирования образующегося материала играет соотношение различных типов водородных связей между молекулами воды и связи между молекулами воды и элементами металлокислородного скелета оксида [3-7]. Для диоксида кремния это взаимодействие между силанольными — Si-OH, силандиольными Si(OH)₂, силантриольными –Si(OH)₃ и силоксановыми —Si-O-Si <
с группами и молекулами воды на поверхности и в объеме диоксида кремния [8, 9]. Особенно результативным для управления свойствами получаемых материалов является взаимодействие между кремнекислородным скелетом оксида и кластерами воды реакционной среды, что принципиально влияет на такой важнейший термодинамический параметр материала, как теплота испарения [10]. Это связано с тем, что процесс испарения в общем

случае состоит из двух составляющих его процессов: перехода молекул воды через границу системы вода-пар и образования молекул воды в жидкой фазе путем разрушения кластерной структуры воды [11-13]. Эти процессы существенно зависят от параметров системы: температуры, давления, состава примесей, причем именно кластерная структура воды чрезвычайно чувствительна к составу примесей [14]. Так, авторами [15] при изучении свойств "аномальной" воды выявлена зависимость теплоты испарения воды от примесей на уровне 10⁻⁴ мас. %. Состав примесей во многом определяет "аномальные" свойства воды, в том числе вязкость и теплопроводность [15], что в настоящее время является предпосылкой для создания нового научно-инженерного направления, направленного на синтез и изучение свойств нанофлюидов. Нанофлюиды представляют собой микросуспензии, содержащие примеси в диапазоне от 10^{-4} до 1 мас. % со средним размером частиц на уровне 40 нм. При этом свойства нанофлюидов могут составлять до 50% от табличных значений [16-20]. В этом плане наблюдается общность между свойствами воды в дисперсных оксидах и свойствами воды в нанофлюидах, что обусловливает пристальное внимание к этим объектам и большое число работ в этой области [1-9, 16-20]. Так, в работе [16] приведена зависимость изменения теплопроводности и вязкости нанофлюидов от концентрации наночастиц. Установлено, что при увеличении концентрации наночастиц в растворе теплопроводность и вязкость нанофлюидов увеличиваются.

В работе [16] исследовано изменение значения энтальпии испарения воды методом ТГА из нанофлюидов с содержанием наночастиц Al_2O_3 и TiO_2 в диапазоне 0.01–1 мас. % с размером частиц 13, 20 и 80 нм. Установлено, что чем выше объемная концентрация нанофлюида и чем больше размер наночастиц Al_2O_3 , тем меньше значение энтальпии испарения воды. Схожая закономерность присутствует и для нанофлюидов, содержащих частицы TiO₂.

Также значительно вырос интерес к изучению физико-химических свойств воды в тонких слоях, прилегающих к поверхностям раздела фаз, которая получила название поверхностно-связанной воды. Свойства ее существенно отличаются от свойств обычной жидкой воды. Интерес к этой форме воды определяется ее ролью в физико-химических процессах (адсорбция, катализ, процессы коллоидной химии), но главным образом ее важнейшей ролью в биологических процессах. Теоретически и экспериментально свойства поверхностно-связанной воды исследованы в работах [1-7, 10, 21]. Роль поверхностно-связанной воды в биологических системах рассмотрена в работах [21–23]. Отличие свойств поверхностносвязанной воды от свойств объемной воды определяется главным образом свойствами поверхности, наличием в ней полярных групп, способных образовывать водородные связи; наличием поверхностных ионов; геометрией поверхности и др. Под влиянием поверхностных сил происходит перестройка трехмерной сетки структуры воды. Модификация водного слоя определяется природой и числом поверхностных атомов, способных образовывать водородные связи с молекулами воды.

Свойства поверхностно-связанной воды (теплоемкость, вязкость, плотность, электропроводность, селективная адсорбция) исследовались в работах [3-7, 10]. Наибольший интерес представляет непосредственное экспериментальное определение термических свойств поверхностно-связанной воды, в частности энтальпии и энергии активации испарения; однако ввиду значительных экспериментальных трудностей таких исследований проведено мало. В работе [15] для структурно модифицированной воды, полученной в кварцевых капиллярах, было определено значение давления пара над поверхностью столбика модифицированной воды и зафиксировано существенное уменьшение значения равновесного давления пара. Определенная по температурной зависимости длины столбика жидкости теплота испарения в области 200°С составила в среднем 6 ± 1 ккал/моль. В работах [24—26] на основе анализа экспериментальных данных по физическим свойствам поверхностно-связанной воды предложена модель ее структуры. Модель основывается на бимодальной функции распределения энтальпии для жидкой воды, рассчитанной из экспериментальных данных по теплоемкости. Распределение энтальпии имеет вид бимодальной функции с максимумами ~1 и 3 ккал/моль, что позволило автору постулировать двухструктурную модель жидкой воды и считать, что поверхностно-связанная вода обогащена льдообразной компонентой, для которой доля молекул, связанных четырьмя водородными связями, повышается от 0.1 в объемной воде до 0.4 в связанной [25].

Кремнезем (диоксид кремния SiO₂) представляет собой неорганический полимер корпускулярного строения. Для кристаллических модификаций кремнезема валентные углы между атомами кремния и кислорода являются фиксированными и определяют строение и свойства этих модификаций. В то же время для аморфного кремнезема значение валентных углов колеблется в интервале 120°-180°, что в совокупности с наличием локализованных молекул воды приводит к разупорядоченности его структуры. В значительной мере свойства аморфного кремнезема определяются характером надмолекулярных образований - размером флоккул, их симметрией, регулярностью расположения и др. Наличие воды в структуре кремнезема связано как с методом его получения, так и с изменением его структуры при последующей обработке. Взаимодействие воды с гидроксильными группами на поверхности и в объеме кремнезема приводит к ее структурной модификации, т.е. к образованию поверхностно-связанной воды. Таким образом, в аморфном кремнеземе могут присутствовать следующие структурные элементы: кремнекислородный скелет. образованный трехмерными сетками силоксановых связей, гидроксильные группы $(OH)_n$ у атомов кремния и молекулы воды, локализованные на различных участках кремнекислородного скелета.

К настоящему времени нет однозначной картины строения гидратированного кремнезема. Несмотря на большое количество исследований, посвященных этому вопросу [27–31], остаются неясными структура, место и характер локализации воды на поверхности и в объеме кремнезема, относительное количество силанольных, силандиольных, силантриольных и силоксановых групп, координация атомов кремния, содержащих группы (OH)_n, характер взаимного возмущения силанольных групп и их взаимодействие с молекулами или кластерами воды.

Настоящая работа посвящена исследованию форм воды на поверхности и в объеме гидратированного диоксида кремния и выявлению роли

различных (OH)_{*n*}-групп в процессе изменения структуры кремнезема при термической и термопаровой обработке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали кремниевую кислоту марки "ч. д. а.", кремнезем производства Ангарского завода химических реактивов марки "ос. ч. 14-4", а также образцы кремнезема, синтезированные путем гидролиза реактивов производства ПАО "Химпром" (Новочебоксарск): силиката натрия (Na_2SiO_3), тетрахлорида кремния ($SiCl_4$), тетраэтоксисилана ($C_2H_5O)_4Si$. Для нормирования количества гидроксильных групп и воды образцы прогревали на воздухе в интервале 100–1500°С и подвергали гидротермальной и термопаровой обработке в лабораторных автоклавах при 150–350°С.

Термогравиметрическое исследование проводили на дериватографах фирм 1000Д МОМ и Rigaku Corporation co скоростью нагрева 10 град/мин в температурном интервале 20-1000°С. В качестве эталона использовали Al₂O₃. ИК-спектры снимали на приборах УР-20 и Specord в диапазоне 400-4000 см⁻¹ с использованием таблеток из КВг. Спектры ЯМР ¹Н получены на импульсном спектрометре Bruker WP-80 при комнатной температуре (300 К) с рабочей частотой 80 МГц, растворитель и внутренний стандарт - трихлорметан-D; спектры ЯМР²⁹Si с кросс-поляризацией ²⁹Si-¹H с протонным подавлением во время регистрации сигнала и вращением образца под магическим углом получены на спектрометре Bruker MSL-300 с частотой 15.69 МГц, растворитель и внутренний стандарт – трихлорметан-D. Все химические сдвиги приведены относительно сигнала внешнего эталона тетраметилсилана без учета поправки на объемную магнитную восприимчивость. Методика измерений изложена в работах [10, 32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При рассмотрении свойств гидратированного кремнезема и идентификации различных форм воды в его структуре одним из основных вопросов является вопрос о координационном числе атома кремния в кремнекислородном скелете. Этот вопрос дискуссионный. По мнению авторов [33, 34], в случае локализации молекул воды около атомов кремния, имеющих не только силоксановые, но и силанольные группы, координационное число кремния должно быть выше по сравнению с апротонными кислородными соединениями кремния. Авторы считают, что в аквагидроксокомплексах кремния можно ожидать КЧ = 5 или 6.

Проведенные нами исследования методом спектроскопии ЯМР ²⁹Si показали, что независимо от способа получения и последующей обработки кремнезема в пределах чувствительности метода не удалось зафиксировать координацию кремния, отличную от четверной. Для образцов водного аморфного кремнезема, полученных гидролизом (SiCl₄, Na₂SiO₃ и (C₂H₅O)₄Si), в спектрах ЯМР ²⁹Si наблюдаются три сигнала с химическими сдвигами при -91, -100 и -109 м.д. (рис. 1, кривая *I*), которые относятся к силандиольным, силанольным и силоксановым группам соответственно.

Ни в одном образце не было зафиксировано ни силантриольных групп, ни молекул ортокремниевой кислоты Si(OH)₄. Очевидно, что как на поверхности, так и в объеме кремнезема присутствуют только атомы кремния с КЧ = 4. В спектрах образцов, прогретых на воздухе при 1000°С, имеются лишь два сигнала с химическими сдвигами –100 и –109 м.д. (рис. 1, кривая 2), что указывает на исчезновение силандиольных групп и увеличение относительного количества силоксановых связей. Аналогичное действие оказывает термопаровая обработка (рис. 1, кривая 3). Можно предположить, что исчезновение силандиольных групп, сопровождающееся увеличением количества силоксановых связей, происходит в результате взаимодействия силандиольных групп с соседними силанольными или силандиольными группами (схема 1). Затем соседние силандиольные группы рекомбинируют с образованием силоксановых связей.

Схема 1.

Для проведения термогравиметрических исследований образцы кремнезема были получены гидролизом различных прекурсоров (SiCl₄, Na₂SiO₃ и (C₂H₅O)₄Si). Образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 60°С. Во всех случаях на термогравиметрических кривых фиксировали значительный растянутый эндотермический эффект в диапазоне 90-180°C с максимумом при 135-140°С, который сопровождался потерей веса 5-8 мас. % (табл. 1). Значение энтальпии испарения составляло 8.5–9.5 ккал/моль испарившейся воды, что несколько ниже энтальпии испарения жидкой воды (10 ккал/моль). Можно предположить, что в этом диапазоне происходило испарение различных форм воды, что обусловливало более низкое по сравнению с жидкой водой значение энтальпии испарения.

Для проверки этого предположения было проведено послойное испарение воды с одновременным определением энтальпии испарения. На рис. 2 представлена термогравиметрическая кривая ис-



Рис. 1. Спектры **ЯМР** ²⁹Si с кросс-поляризацией, протонным подавлением и вращением под магическим углом для кремниевой кислоты: 1 -исходной; 2 -после нагрева в течение 4 ч при 1000°С; 3 -после термопаровой обработки в течение 4 ч при 350°С.

парения воды из диоксида кремния, полученного гидролизом силиката натрия, со значением удельной поверхности 180 м²/г.

Как видно из рис. 2, для образца диоксида кремния, содержащего 9 мас. % воды, при испарении водного слоя из открытых пор вплоть до 1 мас. % энтальпия испарения составляет 10 ккал/моль, что указывает на испарение жидкой воды. Начиная со слоя 1 мас. % энтальпия испарения составляет 5 ккал/моль, что позволяет сделать вывод о том, что в этом диапазоне происходит испарение воды, связанной водородными связями с силанольными и силандиольными группами поверхности диоксида кремния.

Для исследования состояния воды в объеме диоксида кремния исследуемые образцы были подвергнуты гидротермальной обработке в автоклаве при 180°С в 5 мас. %-ном растворе гидроксида аммония в течение 6 ч. Для этого образца на кривых ДТА фиксировались три эндотермических эффекта с максимумами при 100, 400 и 500°С. Теплота испарения различных форм воды

Кремнезем, полученный гидролизом	t, °C	t _{max,} °C	Потеря массы, %	$\Delta H_{ m испарения воды},$ ккал/моль	Форма воды
Na ₂ SiO ₃	90-180	135	5-8	8.5-9.5	Испарение различных форм воды
Na ₂ SiO ₃ (послойное испарение)	90-180	135	9	10	Жидкая
			1	5	Испарение воды, связанной водо- родными связями с поверхностью SiO ₂
Na_2SiO_3 и подвергнутый гидротер-	50-260	250	6	10	Жидкая
мальной обработке при 180°C в 5 мас. %-ном растворе NH ₄ OH	260-500	350	1	5	Кластеры, поверхностно-связан- ная вода
в течение 6 ч (послойное испарение)	500-650	550	0.1	2	Молекулярно-дисперсная

Таблица 1. Формы воды на поверхности и в объеме диоксида кремния



Рис. 2. Зависимость энтальпии испарения воды от концентрации воды на открытой поверхности кремнезема.

составила 8, 5 и 1 ккал/моль. Очевидно, что дегидратация модифицированных образцов кремнезема происходит в трех температурных интервалах: 50–120, 250–500 и 500–1000°С и сопровождается эндотермическими тепловыми эффектами и заметной потерей массы.

В интервале температур 50-120°С происходит испарение воды из открытых пор силикагеля. Общее количество воды, испаряющейся в этом температурном интервале, составляет ~6 мас. % от массы образца. Интегральная теплота испарения составляет ~10 ккал/моль, а энергия активации испарения, определенная по термогравиметрическим кривым методом неизотермической кинетики, в условиях линейного подъема температуры составляет ~10 ккал/моль. Эти данные указывают на то, что в этом интервале испаряется жидкая вода, которая термодинамически не является однородной. Так, после испарения основного количества воды для оставшегося слоя, составляющего 1% от массы образца, теплота испарения составляет ~6 ккал/моль, тогда как интегральная теплота испарения составляет 10 ккал/моль и соответствует теплоте испарения жидкой воды (рис. 2). Испарение во втором температурном интервале наиболее удобно исследовать на образцах, прошедших гидротермальную или термопаровую обработку. Для таких образцов получены три тепловых эффекта: при температурах 250, 350 и 500°C, величина которых составляет 10, 5 и 1 ккал/моль соответственно. Испарение поверхностной воды заканчивается после прогрева в течение 3 ч при 150°C.

Для исходных образцов, содержащих ~6 мас. % воды, спектр ЯМР ¹Н при вращении образца под магическим углом дает только одну линию с химическим сдвигом при 5 м.д., а в ИК-спектре присутствует одна широкая полоса в интервале $3200-3800 \text{ см}^{-1}$. После прогрева в течение 3 ч при 150° С в спектре ЯМР ¹Н наблюдается широкая линия с химическим сдвигом 2 м.д.; в ИК-спектре фиксируются три широкие разрешенные полосы с максимумами при 3200, 3450 и 3680 см⁻¹. Спектр ЯМР ²⁹Si идентичен спектру исходного образца. Учитывая, что химический сдвиг жидкой воды на поверхности кремнезема составляет 5 м.д., линия с химическим сдвигом 2 м.д. может быть отнесена к поверхностно-связанной воде в объеме глобул. Можно предположить, что структурная модификация воды в объеме кремнезема определяется силандиольными группами, на присутствие которых указывает линия с химическим сдвигом -90 м.д. в спектре ЯМР ²⁹Si.

Для образцов, подвергнутых гидротермальной обработке, в спектре $\rm SMP$ ¹H фиксируются две линии с химическими сдвигами 5 и 3 м.д. Прогрев этих образцов в течение 3 ч при 400°C приводит к исчезновению линии 5 м.д. В спектре остается только одна линия при 3 м.д., которую можно отнести к поверхностно-связанной воде, образующейся за счет модификации жидкой воды совместно с силанольными и силаксановыми группами. Характерно, что для этих образцов (как и в кремнеземе, прогретом при 1000°C) в спектре $\rm SMP$ ²⁹Si присутствуют только два сигнала с химическими сдвигами при -100 и -109 м.д. примерно одинаковой интенсивности, обусловленные силанольными и силоксановыми группами.

Для образцов, прогретых при 1300° С, в спектре ЯМР ¹Н имеется только одна линия с химическим сдвигом ~1 м.д., при этом в ИК-спектре присутствует одна полоса при 3680 см⁻¹. Поскольку поглощение изолированных гидроксильных групп характеризуется в ИК-спектре полосой при 3750 см⁻¹ [10], можно сделать вывод, что высокотемпературная термическая обработка приводит к образованию не свободных силанольных групп, а силанольных групп, около которых локализованы молекулы воды, связанные двумя водородными связями с протоном силанольной группы и кислородом силоксановой связи.

Проведенные исследования показали, что в аморфном гидратированном кремнеземе как на поверхности, так и в объеме частиц помимо гидроксильных групп и жидкой воды находится вода, структурно модифицированная за счет поверхностных сил. Структурная модификация воды определяется наличием полярных гидроксильных групп как на поверхности частиц кремнезема, так и в их объеме. В зависимости от количества гидроксильных групп у атома кремния (силанольные, силандиольные) характер структурной модификации может существенно изменяться. При взаимодействии молекул воды с гидроксильными группами у атомов кремния происходит образование кластеров поверхностно-связанной воды с несколько более низкой теплой испарения по сравнению с теплотой испарения жидкой воды (~6 ккал/моль). Эта форма воды может находиться как на поверхности частиц кремнезема (при содержании воды не более 1 мас. %), так и в объеме его частиц. По мере частичного дегидроксилирования структуры кремнезема за счет удаления в первую очередь силандиольных групп характер модификации воды изменяется и определяется взаимодействием с гидроксилами силанольных групп. Для этой формы воды теплота испарения значительно ниже и колеблется в интервале 1-3 ккал/моль. Таким образом, для связанной воды в объеме частиц кремнезема характерна высокая энергия активации испарения, указывающая на сравнительную трудность диффузии воды из объема кремнеземных частиц.

В работах [35–39] методом машинного эксперимента показано, что локальная плотность воды в объеме, ограниченном плоскими поверхностями, осциллирует вдоль направления, перпендикулярного к ограничивающей поверхности, затухая на некотором расстоянии от твердой подложки, что может привести к изменению структуры водородных связей и, как следствие, к модификации воды. Континуальное строение воды переходит в дискретное кластерное строение, в котором размеры кластеров определяются областями однородности. Водородные связи молекул воды в одном слое обладают большей энергией, чем в различных слоях.

Результаты исследования термодинамических свойств водных кластеров представлены в работах [35, 36]. Определенная масс-спектрометрическим методом энтальпия образования димера воды составляет 4.2 ккал/моль, а средняя энтальпия, приходящаяся на 1 молекулу воды, равна 2.1 ккал/моль. Энтальпия присоединения молекулы воды к димеру составляет 6.7 ккал/моль, а средняя энтальпия одной молекулы в тримере равна 3.6 ккал/моль, что в 1.7 раза выше, чем для димера. Для тетрамера средняя энтальпия одной молекулы составляет 8.4 ккал/моль, для пентамера — 9.4 ккал/моль, что близко к энтальпии испарения чистой воды.

Сопоставление полученных нами результатов с приведенными литературными данными показывает, что в гидратированном кремнеземе на поверхности (в открытых порах) находится жидкая вода. В процессе прогрева образца по мере удаления воды до содержания ~1 мас. % начинает существенно проявляться ее модификация за счет поверхностных гидроксильных групп. Полученное нами значение теплоты испарения ~6 ккал/моль позволяет на основе данных работ [35-37] сделать вывод, что на поверхности кремнезема при содержании меньше 1 мас. % вода присутствует в виде димеров. В объеме частиц кремнезема, по-видимому, существуют кластеры с различным количеством молекул воды, на что указывает наличие в ИК-спектре трех разрешенных полос (3200, 3450, 3680 см⁻¹) в области валентных колебаний гидроксильных групп и интенсивной полосы при 1640 см⁻¹ деформационных колебаний молекул воды. Протонный обмен между молекулами воды и гидроксильными группами определяет усредненный химический сдвиг в спектре ЯМР ¹Н со значением 2 м.д. Удаление из объема частиц единичных молекул воды, связанных с силанольными и силоксановыми группами, кинетически чрезвычайно затруднено, на что указывает высокое значение энергии активации испарения. По этой причине данная форма воды присутствует в кремнеземе вплоть до его плавления и даже в кварцевом стекле (полоса при 3680 cm^{-1}). В то же время низкое значение энтальпии испарения (~1 ккал/моль при 500°С) указывает на сравнительно слабую связь этих молекул в объеме частиц кремнезема. Таким образом, в объеме частиц кремнезема могут присутствовать жидкая вода, поверхностно-связанная вода в виде кластеров и вода в молекулярно-дисперсном состоянии, т.е. связанная водородными связями с протонами силанольных групп и кислородом силоксановых связей.

Если строение поверхностного гидратного покрова кремнезема имеет большое значение для таких процессов, как катализ и адсорбция, то энергетическое состояние воды в объеме частиц имеет решающее значение для процессов модификации структуры кремнезема при термической и термопаровой обработке. Полученные результаты важны для получения на основе кремнезема новых материалов с заданными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована энтальпия и механизм испарения воды из структуры кремнезема в интервале температур 100–1300°С. Показано, что на поверхности и в объеме частиц кремнезема присутствует жидкая, поверхностно-связанная и молекулярно-дисперсная вода. Показана роль различных (OH)_n-групп в процессе изменения структуры кремнезема при термической и термопаровой обработке.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 929. https://doi.org/10.1134/S0020168519090139
- Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 920. https://doi.org/10.1134/S0020168519090127
- Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1529. https://doi.org/10.1134/S0036023620100149
- Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1384. https://doi.org/10.1134/S0036023620090090
- Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 7. P. 716. https://doi.org/10.1134/S0020168520070092
- 6. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 54. № 3. P. 465. https://doi.org/10.1134/S0040579520030082
- 7. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 415. https://doi.org/10.1134/S0040579513040143
- Mutahi M.W., Nittoli T., Guo L.X. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 25. P. 7363. https://doi.org/10.1021/ja026158w
- Libanov V.V., Kapustina A.A., Shapkin N.P. et al. // Silicon. 2019. V. 11. № 3. P. 1489. https://doi.org/10.1007/s12633-018-9969-y
- 10. Danchevskaya M.N., Kreisberg V.A., Rakcheev V.R. et al. // Inorg. Mater. 1999. V. 35. № 10. P. 1060.
- Okada S., Ohsaki S., Nakamura H. et al. // Chem. Eng. Sci. 2020. V. 227. № 115938. https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115938
- 12. Berthias F., Feketeova L., Abdoul-Carime H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 26. P. 18066. https://doi.org/10.1039/c8cp02657b
- Calvo F., Berthias F., Feketeova L. et al. // Eur. Phys. J. D. 2017. V. 71. № 5. https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80062-5

- Chatterjee K., Dopfer O. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 21. № 45. P. 25226. https://doi.org/10.1039/c9cp05042f
- Derjaguin B., Churaev N. // Nature. 1973. V. 244. P. 430. https://doi.org/10.1038/244430a0
- Tso C.Y., Chao Christopher Y.H. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 84. P. 931. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.090
- Tso C.Y., Fu S.C., Chao Christopher Y.H. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2014. V. 70. P. 202. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.077
- Tso C.Y., Chan K.C., Chao Christopher Y.H. et al. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 85. P. 343. https://doi.org/10.1016/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.02.005
- Lee H.H., Fu S.C., Tso C.Y. et al. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 105. P. 230. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.09.093
- 20. *Siddiqui F.R., Tso C.Y., Fu S.C. et al.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 153. № 119618. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstrans-fer.2020.119618
- 21. Ye Q.L., Eves R., Campbell R.L. et al. // Biochem. J. 2020. V. 477. № 17. P. 3271. https://doi.org/10.1042/BCJ20200539
- 22. Igarashi T., Hoshi M., Nakamura K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 7. P. 4196. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00423
- 23. *Symington A.R., Molinari M., Moxon S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 6. P. 3577. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09046
- Bakker H.J., Skinner J.L. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 3. P. 1498. https://doi.org/10.1021/cr9001879
- 25. *Мантрова Г.М.* // Биомед. Радиоэлектроника. 1999. № 7. С. 58.
- Napari I., Laaksonen A. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 12. P. 5485. https://doi.org/10.1063/1.479809
- 27. *Zhou Y., Zheng H.J., Qiu Y.W. et al.* // Front. Mater. 2020. V. 7. № 127. https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00127
- Cretu A., Mattea C., Stapf S. et al. // Mol. Phys. 2019.
 V. 117. № 7-8. P. 1006. https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1513581
- 29. Wu Y.P., Wang T. // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 448. P. 100. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.020
- Rager B., Krysztafkiewicz A. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 1997. V. 125. № 2–3. P. 121. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00063-0

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 5 2021

- Turov V.V., Leboda R., Bogillo V.I. // Langmuir. 1997.
 V. 13. № 5. P. 1237. https://doi.org/10.1021/la951565p
- 32. Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 10. P. 3721. https://doi.org/10.1021/ie950404d
- He N., Xie H.B., Ding Y.H. // J. Comput. Chem. 2008.
 V. 29. № 11. P. 1850. https://doi.org/10.1002/jcc.20959
- Chen Y.Z., Feng X.L., Chen J. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. № 18. At. 184106. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.184106

- 35. *Reddy S.K., Straight S.C., Bajaj P. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 19. At. 194504. https://doi.org/10.1063/1.4967719
- 36. *Shevkunov S.V.* // Colloid J. 2016. V. 78. № 2. P. 257. https://doi.org/10.1134/S1061933X16020137
- Karthikeyan S., Kim K.S. // Mol. Phys. 2009. V. 107. № 8–12. P. 1169. https://doi.org/10.1080/00268970902784900
- Ju X.H., Xiao J.J., Xiao H.M. // J. Mol. Struct.: Theochem. 2003. V. 626. P. 231. https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00124-6
- 39. *Kreisberg V.A., Ivakin Y.D., Danchevskaya M.N.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 2–3. P. 508. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.031

630

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ =

YIK 542.61: (546.175 + 546.654 + 546.657 + 546.665 + 546.668 + 546.791.6): 547.495.3: 547.558.1 + 542.06 + 542.9

Посвящается памяти выдающегося советского и российского химика-фосфорорганика чл.-корр. РАН Э.Е. Нифантьева

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМОЧЕВИН С АЛИФАТИЧЕСКИМИ Ф-АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ РАДИКАЛАМИ

© 2021 г. А. М. Сафиулина^{*a*, *}, А. В. Лизунов^{*a*}, Н. Е. Борисова^{*b*}, Т. В. Баулина^{*c*}, Е. И. Горюнов^{*c*}, И. Б. Горюнова^{*c*}, В. К. Брель^{*c*}

^аАкционерное общество "Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара", ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва 119991 Россия

*e-mail: AMSafiulina@bochvar.ru Поступила в редакцию 11.11.2020 г. После доработки 29.12.2020 г. Принята к публикации 30.12.2020 г.

Исследована экстракция лантанидов и актинидов из азотнокислых сред растворами N-(дифенилфосфорил)-N'-*н*-пропилмочевин, содержащими в ω -положении алкильного заместителя имидазолильный, диэтиламиновый, пирид-2-ил, 2-оксопирролидиновый фрагменты. Показано, что относящиеся к иттриевой подгруппе лантаниды Ho(III) и Yb(III) экстрагируются значительно лучше La(III) и Nd(III), принадлежащих цериевой подгруппе. Лучшими экстракционными свойствами обладает N-(дифенилфосфорил)мочевина, содержащая ω -(2-оксопирролидино)пропильный радикал у терминального атома азота. Данная зависимость получила свое теоретическое обоснование при моделировании комплексообразования, поскольку координация иона *f*-элемента с амидным атомом кислорода оказывается предпочтительной.

Ключевые слова: экстракция, лантаниды, актиниды, фосфорорганические соединения, фосфорилмочевины

DOI: 10.31857/S0044457X21050159

введение

Полидентатные фосфорорганические соединения привлекают повышенное внимание, учитывая их широкое использование в экстракционной практике. Вследствие того, что фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью по отношению к ряду d- и f-элементов, дизайн новых фосфорилсодержащих полидентатных лигандов, обладающих высокой синтетической доступностью, представляет фундаментальный и практический интерес [1-6]. Дополнительным преимуществом фосфорсодержащих экстрагентов является возможность изменять координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей у атома фосфора [7–11]. Кроме того, методы органической химии позволяют конструировать соединения, различающиеся количеством донорных центров, что открывает широкие возможности для направленной модификации их экстракционных свойств [12–19].

Ранее нами исследованы оригинальные фосфоразотсодержащие лиганды: N-(диорганилфосфорил)мочевины $R_2P(O)NHC(O)NHR'(I)$, в особенности N-дифенилфосфорилированные производные (Ia, R = Ph), которые обладают высокой экстракционной способностью к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах [20-22]. В [23] мы показали, что природа заместителей у атома фосфора N-органофосфорилмочевин $R(R'O)P(O)NHC(O)NHC_8H_{17}-H$ – фосфонатных аналогов мочевин (Іb) – оказывает большое влияние на их экстракционную способность. Замена одной фенильной группы у атома фосфора на алкоксильный или ароксильный радикал, как оказалось, приводит к значительному снижению экстракционной способности по отношению к 4*f*-и 5*f*-элементам.



На экстракционную способность соединений класса фосфорилмочевин существенное влияние оказывает также природа заместителей у терминального атома азота. В работе [20] были исследованы N-(дифенилфосфорил)-N'-*н*-алкил(C₆-C₁₀)мочевины Ph₂P(O)NHC(O)NHC_{*n*}H_{2*n*+1} (Ia, *n* = 6–10) и установлено, что наибольшую эффективность по отношению к урану(VI), торию(IV), америцию(III) и европию(III) проявляет N'-*н*-октильное производное.

Известно, что фосфориламиды на основе 2амино-5,7-диметил-1,8-нафтиридина способны извлекать трехвалентные лантаниды из карбонатных сред [24, 25]. Подобный необычный эффект обусловлен наличием дополнительных центров координации, находящихся в азотсодержащем гетероциклическом фрагменте. В случае мочевин Іа следует предположить, что введение разнообразных азотсодержащих фрагментов в алкильный радикал, связанный с терминальным атомом азота, будет способствовать увеличению экстракционных свойств соответствующих лигандов. В настоящей работе исследовано влияние алифатических ω-азотсодержащих радикалов у атома азота N' дифенилфосфорилмочевин (Ia) на их экстракционную способность по отношению к лантанидам и актинидам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-(Дифенилфосфорил)-N'-(*н*-пропил)мочевины, содержащие в ω -положении пропильного радикала гетероарильные и алкильные азотсодержащие заместители (**II**–**V**), были получены исходя из коммерчески доступных дифенилхлорфосфина и $R_N(CH_2)_3NH_2$ ($R_N =$ имидазол-1-ил, диэтиламино, пирид-2-ил, 2-оксопирролидино) соответственно с применением оригинальных трехстадийных "опе-роt" процессов, ключевой стадией которых является каталитический синтез дифенилфосфорилизоцианата (VI) (схема). Все стадии этих процессов протекают с достаточно высокой скоростью при комнатной температуре, а выходы аналитически и спектрально чистых целевых соединений приближаются к количественному.



Применявшиеся ω -R_N-*н*-пропиламины (Aldrich или Acros, 95–99+%) очищали перегонкой над твердым KOH. Дифенилхлорфосфин (Aldrich, 98%) перегоняли в вакууме непосредственно перед реакцией. Безводный MgCl₂ (Aldrich, ≥98%) использовали без дополнительной очистки. Циановокислый натрий (Aldrich, 96%) сушили 4 ч при 120°С в вакууме (1 Торр) над P₂O₅. Хлористый сульфурил (Acros, 98.5%) перегоняли непосредственно перед реакцией. Четыреххлористый углерод и ацетонитрил абсолютировали перегонкой над P₂O₅. Все операции проводили в атмосфере аргона.

Общая методика синтеза N-дифенилфосфорил-N'-(ω-R_N-н-пропил)мочевин II–V

К раствору 3.64 г (0.0165 моль) Ph₂PCl в 7 мл абсолютированного CCl₄ при перемешивании при комнатной температуре на магнитной мешалке в течение 30 мин добавляли по каплям раствор 2.67 г (0.0199 моль) SO₂Cl₂ в 5 мл абсолютированного CCl₄ и перемешивали еще 1 ч при этой температуре. Растворитель и другие летучие компоненты реакционной смеси удаляли в вакууме. Остаток растворяли в 30 мл абсолютированного MeCN. К полученному раствору добавляли 0.040 г (0.420 ммоль) мелко растертого безводного MgCl₂, перемешивали до полного растворения последнего, прибавляли 2.16 г (0.033 моль) NaOCN и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. К полученной суспензии добавляли 0.0165 моль $R_N(CH_2)_3NH_2$ и перемешивали 1 ч при комнатной температуре, удаляли растворитель и к сухому остатку добавляли 60 мл дистиллированной воды, перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, последовательно промывали смесью 17 мл дистиллированной воды и 3 мл MeCN, дистиллированной водой $(2 \times 20 \text{ мл})$ и сушили на воздухе.

N-Дифенилфосфорил-N'-[3-(имидазол-1-ил)пропил]мочевина (II).

Выход 99.6%. *t*_{пл} = 184–185°С.

	С	Н	Ν	Р
Найдено, %:	61.84;	5.74;	15.09;	8.27.
Для C ₁₉ H ₂₁ N ₄ O ₂ P				
вычислено, %:	61.95;	5.75;	15.21;	8.41.

Спектр ЯМР ¹Н ($\delta_{\rm H}$, м.д.): 1.80 квинтет (2H, CH₂CH₂CH₂, ³J_{H-H} = 6.9 Гц); 2.96 дт (2H, NHCH₂, ³J_{H-CH} = 6.7 Гц, ³J_{H-NH} = 6.1 Гц); 3.91 т (2H, CH₂имидазолил, ³J_{H-H} = 7.0 Гц); 6.65 т (1H, NHCH₂, ³J_{H-H} = 5.7 Гц); 6.88 т (1H, ⁴H-имидазолил, ³J_{H-H} ~ ~ ⁴J_{H-H} = 0.9 Гц); 7.13 т (1H, ⁵H-имидазолил, ³J_{H-H} ~ ~ ${}^{4}J_{\text{H-H}} = 1.1$ Гц); 7.48–7.54 м (4H, *m*-C₆H₅); 7.54–7.59 м (3H, *p*-C₆H₅ + 2 Н-имидазолил); 7.72–7.80 м (4H, *o*-C₆H₅); 8.45 шс [1H, NHP(O)].

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} ($\delta_{\rm C}$, м.д.): 31.52 с (CH₂<u>C</u>H₂CH₂); 36.87 с (NHCH₂); 43.92 с (<u>C</u>H₂-имидазолил); 119.75 с (⁵С-имидазолил); 128.87 с (⁴Симидазолил); 129.01 д (*m*-C₆H₅, ³J_{C-P} = 12.7 Гц); 131.56 д (*o*-C₆H₅, ²J_{C-P} = 10.0 Гц); 132.28 д (*p*-C₆H₅, ⁴J_{C-P} = 2.7 Гц); 133.38 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 129.0 Гц); 137.69 с (²С-имидазолил); 155.53 с (C=O).

Спектр ЯМР ³¹Р{¹H} (б_р, м.д.): 15.48 с.

N-Дифенилфосфорил-N'-(3-диэтиламинопропил)мочевина (III).

Выход 90.9%. *t*_{пл} = 157−157.5^oС (хлороформ−гек-сан).

	С	Н	Ν	Р
Найдено, %:	64.39;	7.69;	11.21;	8.35.
Для C ₂₀ H ₂₈ N ₃ O ₂ P				
вычислено, %:	64.33;	7.56;	11.25;	8.29.

Спектр ЯМР ¹Н ($\delta_{\rm H}$, м.д.): 0.92 т (6H, CH₃, ³ $J_{\rm H-H}$ = = 7.0 Гц); 1.47 квинтет (2H, CH₂CH₂CH₂, ³ $J_{\rm H-H}$ = = 6.8 Гц); 2.32 т (2H, CH₂NEt₂, ³ $J_{\rm H-H}$ = 7.1 Гц); 2.41 кв (4H, CH₂Me, ³ $J_{\rm H-H}$ = 7.1 Гц); 3.01 дт (2H, NHCH₂, ³ $J_{\rm H-CH}$ = 6.4 Гц, ³ $J_{\rm H-NH}$ = 6.0 Гц); 6.55 т (1H, NHCH₂, ³ $J_{\rm H-H}$ = 5.3 Гц); 7.45–7.62 м (6H, *m*-+ *p*-C₆H₅); 7.75 дд (4H, *o*-C₆H₅, ³ $J_{\rm H-H}$ = 7.1 Гц, ³ $J_{\rm H-P}$ = 12.4 Гц); 8.34 шс [1H, NHP(O)].

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} ($\delta_{\rm C}$, м.д.): 12.14 с (CH₃); 27.57 с (CH₂<u>C</u>H₂CH₂); 38.06 с (NHCH₂); 46.72 с (<u>C</u>H₂Me); 50.11 с (<u>C</u>H₂NEt₂); 128.97 д (*m*-C₆H₅, ³J_{C-P} = 12.2 Гц); 131.54 д (*o*-C₆H₅, ²J_{C-P} = 9.9 Гц); 132.22 с (*p*-C₆H₅); 133.50 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = = 128.2 Гц); 155.35 с (C=O).

Спектр ЯМР ³¹Р{¹H} (δ_P , м.д.): 15.53 с.

N-Дифенилфосфорил-N'-[3-(пирид-2-ил)пропил]мочевина (IV).

Выход 98.4%. *t*_{пл} = 177–178°С.

	С	Н	Ν	Р
Найдено, %:	66.40;	5.72;	11.50;	8.38.
Для C ₂₁ H ₂₂ N ₃ O ₂ P				
вычислено, %:	66.48;	5.84;	11.08;	8.16.

Спектр ЯМР ¹Н ($\delta_{\rm H}$, м.д.): 1.76 квинтет (2H, CH₂C<u>H</u>₂CH₂, ³J_{H-H} = 7.2 Гц); 2.69 т (2H, C<u>H</u>₂C₅H₄N, ³J_{H-H} = 7.7 Гц); 3.02 дт (2H, NHC<u>H</u>₂, ³J_{H-CH} = 6.5 Гц, ³J_{H-NH} = 6.2 Гц); 6.65 т (1H, N<u>H</u>CH₂, ³J_{H-H} = 5.5 Гц); 7.19 дд (1H, ⁵H-C₅H₄N, ³ J_{H-H} = 7.3 Γц, ³ J_{H-H} = 5.0 Γμ); 7.21 д (1H, ³H-C₅H₄N, ³ J_{H-H} = 7.8 Γμ), 7.51 дт (4H, *m*-C₆H₅, ³ J_{H-H} = 7.4 Γμ, ⁴ J_{H-P} = 3.0 Γμ); 7.56 τ (2H, *p*-C₆H₅, ³ J_{H-H} = 6.8 Γμ); 7.68 дт (1H, ⁴H-C₅H₄N, ³ J_{H-H} = 7.7 Γц, ⁴ J_{H-H} = = 1.7 Γμ); 7.75 дд (4H, *o*-C₆H₅, ³ J_{H-H} = 7.1 Γμ, ³ J_{H-P} = = 12.3 Γμ); 8.41 шс [1H, NHP(O)], 8.47 шд (1H, ⁶H-C₅H₄N, ³ J_{H-H} = 4.1 Γμ).

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} ($\delta_{\rm C}$, м.д.): 29.90 с (CH₂<u>C</u>H₂CH₂); 35.10 с (<u>C</u>H₂C₅H₄N); 39.16 с (NHCH₂); 121.70 с (⁵C-C₅H₄N); 123.17 с (³C-C₅H₄N); 129.00 д (*m*-C₆H₅, ³*J*_{C-P} = 13.3 Гц); 131.55 д (*o*-C₆H₅), ²*J*_{C-P} = 10.0 Гц); 132.24 с (*p*-C₆H₅); 133.47 д (*unco*-C₆H₅, ¹*J*_{C-P} = 129.4 Гц); 136.92 с (⁴C-C₅H₄N); 149.45 с (⁶C-C₅H₄N); 155.38 с (C=O); 161.40 с (²C-C₅H₄N).

Спектр ЯМР-³¹Р{¹H} (б_р, м.д.): 15.24 с.

N-Дифенилфосфорил-N'-[3-(2-оксопирролидино)пропил]мочевина (V).

Выход 97.2%. *t*_{пл} = 175–176°С.

	С	Н	Ν	Р
Найдено, %:	60.98;	6.45;	10.60;	7.53.
Для $C_{20}H_{24}N_3O_3P \cdot 0.5 H_2O$				
вычислено. %:	60.91:	6.39:	10.65:	7.85.

Спектр ЯМР ¹Н ($\delta_{\rm H}$, м.д.): 1.53 квинтет (2H, CH₂CH₂CH₂, ³J_{H-H} = 6.8 Гц); 1.89 квинтет (2H, ⁴Н-пирролидино, ³J_{H-H} = 7.5 Гц); 2.21 т (2H, ³Hпирролидино, ³J_{H-H} = 8.0 Гц); 2.95 дт (2H, NHC<u>H</u>₂, ³J_{H-CH} = 6.4 Гц, ³J_{H-NH} = 6.1 Гц); 3.15 т (2H, C<u>H</u>₂-пирролидино, ³J_{H-H} = 6.9 Гц); 3.28 т (2H, ⁵H-пирролидино, ³J_{H-H} = 7.0 Гц); 6.59 т (1H, N<u>H</u>CH₂, ³J_{H-H} = 5.7 Гц); 7.51 дт (4H, *m*-C₆H₅, ³J_{H-H} = = 7.4 Гц, ⁴J_{H-P} = 2.8 Гц); 7.56 т (2H, *p*-C₆H₅, ³J_{H-H} = = 7.0 Гц); 7.74 дд (4H, *o*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.1 Гц, ³J_{H-P} = = 12.4 Гц); 8.50 шс [1H, NHP(O)].

Спектр ЯМР ¹³С{¹H} (δ_{C} , м.д.): 17.96 с (⁴С-пирролидино); 27.69 с (CH₂<u>C</u>H₂CH₂); 30.90 с (³С-пирролидино); 37.21 с (CH₂NH); 39.71 с (<u>C</u>H₂-пирролидино); 46.73 с (⁵С-пирролидино); 128.99 д (*m*-C₆H₅, ³J_{С-P} = 12.7 Гц); 131.55 д (*o*-C₆H₅, ²J_{С-P} = 10.0 Гц); 132.20 д (*p*-C₆H₅, ⁴J_{С-P} = 1.9 Гц); 133.48 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{С-P} = 128.9 Гц); 155.40 с [C(O)(NH)₂]; 174.43 с (²С-пирролидино).

Спектр ЯМР ³¹Р{¹H} (б_Р, м.д.): 15.06 с.

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С{¹Н} мочевин II–V регистрировали на приборе Bruker AV-600 (рабочая частота 600.22 МГц (¹Н) и 150.925 МГц (¹³С{¹H})), а спектры ЯМР ³¹Р{¹H} – на приборе Bruker AV-400 (рабочая частота 161.98 МГц) в растворе (CD₃)₂SO (c = 0.1 моль/л). Внутренний эталон для спектров

ЯМР ¹Н — сигналы остаточных протонов дейтерированного растворителя, а для спектров ЯМР $^{13}C{^{1}H}$ — сигналы ядер атомов углерода дейтерированного растворителя; внешний эталон для спектров ЯМР $^{31}P{^{1}H}$ — 85%-ная $H_{3}PO_{4}$. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹Н и $^{13}C{^{1}H}$ было проведено с использованием корреляций COSY, HMQC и HMBC.

Исследование экстракции металлов. В работе использовали хлороформ (х. ч.), арсеназо III (ч. д. а.), HNO₃ (ос. ч.), ГСО 8363-2003 закись-окись урана (аттестовано на содержание урана 84.784 ± $\pm 0.016\%$), Th(NO₃)₄ · 4H₂O (x. ч.), La(NO₃)₃ · 6H₂O $(x. y.), Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(x. y.), Ho(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(x. y.),$ Yb(NO₃)₃ · 6H₂O (х. ч.). Растворы готовили объемно-весовым методом, водные растворы – в бидистиллированной воде. Растворы нитратов исследуемых элементов готовили растворением навески соответствующего нитрата в 0.01 моль/л растворе HNO₃. Концентрацию растворов нитратов металлов (0.1 ммоль/л) уточняли спектрофотометрически по методике [26] с использованием спектрофотометра Cary 5000 Scan (Varian). Концентрацию растворов HNO₃ определяли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л NaOH с использованием pH-метра/кондуктометра S470 SevenExcellence[™] (Mettler Toledo) с точностью ± 0.01 ед. pH. Электродную пару калибровали по стандартным буферным растворам с рН 1.68, 4.01 и 9.21 (Mettler Toledo) (значения при 20°С). Концентрацию раствора NaOH уточняли потенциометрическим титрованием с 0.1 моль/л HCl (фиксанал).

Исследование экстракции катионов металлов выполняли по следующей методике. В пробирку с притертой пробкой вносили 1.5 мл раствора азотной кислоты, концентрацию которой варьировали от 0.052 до 5.0 моль/л; 0.5 мл 0.1 ммоль/л раствора нитрата металла, 2 мл 0.01 моль/л раствора лиганда в хлороформе. Фазы перемешивали в течение 20 мин в ротаторе. Время установления равновесия экстракции проверяли, увеличивая время контакта фаз до 120 мин, коэффициенты распределения при этом не изменялись. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием. После разделения фаз концентрацию катионов металлов в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом [26]. Для каждой концентрации проводили не менее трех независимых опытов. Погрешность результатов составила $\sim 20\%$, учитывая не исключенную и случайную составляющие. Соответственно доверительный интервал определяемых концентраций металлов в эксперименте составляет 0.002 ммоль/л.

Все эксперименты проводили при температуре $20 \pm 1^{\circ}$ С.

Коэффициенты распределения при экстракции ($D = [M]_{opr}/[M]_{водн}$) определяли при постоянных концентрациях экстрагента (0.01 моль/л в хлороформе) и исходных концентрациях металла в эксперименте (0.025 ммоль/л в водной фазе).

Расчеты выполняли на суперкомпьютере MVS-50К Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jscc.ru). Все расчеты проводили с использованием программы Природа-9 [27, 28] (функционал РВЕ [29, 30]). Комплексы с f-элементами изучали с использованием ссpVDZ-подобных базисов [27], для тяжелых атомов использовали скалярно-релятивистские базисные наборы, описанные в той же работе. Используемые одноэлектронные базисные наборы. представляющие собой сжатые наборы гауссовых функций с угловой частью, представленной действительными сферическими гармониками, являются орбитальными базисными наборами, которые применяли для решения уравнений Кона-Шэма. Вспомогательные базисные наборы использовали для расчета электронной плотности для быстрой оценки обменно-корреляционного вклада. Такой подход ускоряет вычисления без заметной потери точности [28]. Геометрию лиганда и его комплексов с *f*-элементами оптимизировали без ограничений по симметрии системы. Анализ колебательных спектров использовали для идентификации стационарных точек. Применение этой методики ранее позволило удовлетворительно объяснить исчезновение экстракционной способности в тетраалкилзамещенных диамидах 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения II—V входят в состав элементоорганических лигандов класса фосфорилмочевин. Способность лигандов II—V к комплексообразованию с актинидами и лантанидами определяется не только природой заместителей у фосфорильной группы, но и у терминального атома азота. Представляло интерес изучить влияние этого фактора на экстракционные свойства лигандов II—V по отношению к ряду актинидов и лантанидов.

Введение в структуру фосфорилмочевины алкилимидазольного фрагмента приводит к выявлению кислотного характера взаимодействия при экстракции урана(VI) лигандом II. Как следует из рис. 1, при экстракции урана(VI) 0.01 моль/л раствором лиганда II в хлороформ значения коэффициентов распределения (D_U) уменьшаются с ростом концентрации HNO₃. В диапазоне концентраций азотной кислоты от 0.01 до 2 моль/л экстракционная способность лиганда II к лантану(III), так же как и к урану(VI), снижается. Однако в области концентраций до 1 моль/л HNO₃ уран(VI) и лантан(III) извлекаются почти одина-



Рис. 1. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции 0.01 моль/л раствором лиганда II в хлороформе.

ково (на ~15%), с ростом концентрации азотной кислоты уран(VI) практически не извлекается в хлороформ, а зависимость D_{La} проходит через минимум в области ~2 моль/л азотной кислоты. В аналогичных условиях эксперимента экстракционная способность лиганда II по отношению к Th(IV), Nd(III), Ho(III) и Yb(III), напротив, растет. Причем эти металлы по сравнению с U(VI) и La(III) экстрагируются значительно лучше. Так, Th(IV) и Nd(III) извлекаются в органическую фазу на ~35%, а Ho(III), Yb(III) – на ~40%.

Следует отметить, что поведение урана(VI) кардинально отличается от поведения тория или лантанидов при извлечении лигандом II. При общем сохранении координации иона уранила с атомами кислорода фосфиноксида наблюдается ряд различий в типе связывания лиганда с образованием более энергетически выгодного гидратированного комплекса $UO_2(HII)_2NO_3 \cdot H_2O$ [15]. Что касается тория и лантанидов, то они экстрагируются с образованием в органической фазе комплексов типа $M(HII)_2(NO_3)_x$ [15].

При экстракции ряда исследуемых актинидов и лантанидов 0.01 моль/л раствором соединения III в хлороформе коэффициенты распределения растут уже во всем диапазоне концентраций азотной кислоты (рис. 2). Соединение III, в молекуле которого у терминального атома азота содержится радикал с ω -диэтиламинной группировкой, при экстракции U(VI), Th(IV) и лантанидов проявляет свойства нейтрального соединения.

В области концентраций HNO_3 от 2 до 4 моль/л исследуемые лантаниды экстрагируются в раствор лиганда III в хлороформе немного лучше, чем U(VI), Th(IV) (рис. 2). Так, степень извлече-



Рис. 2. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции 0.01 моль/л раствором лиганда III в хлороформе.

ния лантанидов в области 4 моль/л HNO₃ в одну стадию составляет ~30%, в то время как экстракционная способность лиганда III по отношению к U(VI), Th(IV) – ~15%.

Соединение IV, в терминальную часть молекулы которого встроен ω-(пирид-2-ил)пропильный радикал, проявляет основные свойства. При экстракции трехвалентных лантанидов 0.01 моль/л раствором лиганда IV в хлороформе коэффициенты распределения растут с повышением кислотности среды более резко по сравнению с лигандом III. При этом, как и в случае с лигандом III, экстракционная способность фосфорилмочевины IV по отношению к лантанидам несколько выше, чем к актинидам (рис. 3). La(III), Nd(III), Но(III) и Yb(III) в области концентраций от 2 до 4 моль/л HNO₃ извлекаются в одну стадию на ~30%; Th(IV) в этих условиях экстрагируется лишь незначительно. Коэффициенты распределения урана(VI) $(D_{\rm II})$ растут с увеличением кислотности среды с разной скоростью. Так, до 1.5 моль/л HNO₃ рост $D_{\rm U}$ незначителен, но с дальнейшим повышением концентрации HNO₂ коэффициенты распределения урана сравнимы с D лантанидов.

Иная картина наблюдается при экстракции актинидов и лантанидов 0.01 моль/л раствором соединения V в CHCl₃ (рис. 4). Экстракционная способность лиганда V, содержащего у терминального атома азота ω -(2-оксопирролидино)пропильный фрагмент, по отношению и к актинидам, и к лантанидам оказалась значительно выше, чем у других описанных в данной работе производных N-(дифенилфосфорил)мочевин, причем U(VI) и Th(IV) извлекаются эффективнее



Рис. 3. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции 0.01 моль/л раствором лиганда IV в хлороформе.

лантанидов. Лантаниды, входящие в иттриевую подгруппу (Ho(III) и Yb(III)), экстрагируются значительно лучше (~60% извлечения в раствор соединения V в одну стадию), чем La(III) и Nd(III), принадлежащие цериевой подгруппе (~45% извлечения). Торий(IV) и уран(VI) извлекаются в органическую фазу с коэффициентами распределения 4.5 и 3.9 соответственно, что составляет ~80% экстракции в одну стадию. Наблюдается также симбатный рост коэффициентов распределения и актинидов, и лантанидов при повышении концентрации азотной кислоты.

Методом сдвига равновесия (рис. 5) был определен состав экстрагируемых комплексов урана(VI), тория(IV) и неодима(III) с лигандом V, содержащим ω -(2-оксопирролидино)пропильный радикал.

Сольватное число для урана(VI) близко к 2, для тория — 1.5, а для неодима — 1. Следовательно, в указанных условиях неодим(III) экстрагируется в виде моносольвата, торий(IV) — в виде моно- и дисольватов, а уран(VI) — в виде дисольвата:

$$Nd^{3+} + 3NO_3^- + L = Nd(NO_3)_3 \cdot L,$$
 (1)

$$Th^{4+} + 4NO_3 + L = Th(NO_3)_4 \cdot L,$$
 (2)

$$Th^{4+} + 4NO_3 + 2L = Th(NO_3)_4 \cdot 2L,$$
 (3)

$$UO_2^{2+} + 2(NO_3^-) + 2L = UO_2(NO_3) \cdot 2L.$$
 (4)

Для объяснения разницы в экстракционной способности в серии лигандов проведено квантово-химическое моделирование строения и энергии координации ионов *f*-элементов с лигандом V методом теории функционала плотности. Предварительное исследование лиганда показало, что



Рис. 4. Зависимость логарифмов коэффициентов распределения Th(IV), U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции 0.01 моль/л раствором лиганда V в хлороформе.

наибольший отрицательный заряд (табл. 1) наблюдается для атома кислорода фосфиноксидной группы, тогда как для атомов азота заряды систематически ниже. Атомы кислороды двух карбонильных групп, хотя и несут близкие отрицательные заряды, неравноценны. Атом кислорода карбоксамидной группы по сравнению с атомом кислорода карбамидного фрагмента несет немного больший по величине отрицательный заряд, также являясь привлекательной позицией для дополнительной координации иона металла.

Координация лиганда V с ионом уранила может проходить по монодентатному, бидентатному и тридентатному типу. Все три типа координации могут быть реализованы при образовании комплексов с ионом уранила (табл. 2). Энергия взаимодействия лиганда V с ионом уранила, катионом $UO_2(NO_3)^+$ и молекулой $UO_2(NO_3)_2$ сильно зависит от типа координации лиганда. Координация атома кислорода карбоксамидной группы энергетически менее выгодна, чем фосфиноксидного атома кислорода, но существенно выигрышнее по энергии по сравнению с координацией атома кислорода карбамидного фрагмента. При сравнении энергетического выигрыша (уравнение (7)) бидентатной координации лиганда с карбамидным и фосфиноксидным атомами кислорода и



Рис. 5. Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения урана(VI), тория(IV) и неодима(III) от логарифма концентрации лиганда V.

монодентатной координации с амидным и фосфиноксидным атомами кислорода монодентатная координация оказывается даже более выигрышной, но всего на 0.88 ккал/моль. В случае стерически не нагруженного катионного комплекса выигрыш в энергии при монодентатной координации минимален, однако включение в координацию амидного атома кислорода незначительно проигрывает включению в координацию атома кислорода фосфиноксидной группы (уравнение (6)). Для свободного уранил-катиона глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) отвечает структура, в которой в координацию включены амидные атомы кислорода обоих лигандов.

В отличие от стерически не нагруженного свободного иона уранила, на ППЭ комплекса нитрата тория с реагентом V не наблюдается тридентатной координации лиганда (табл. 3); для указанной системы наблюдается только моно- и бидентатная координация. Для комплексов, содержащих два лиганда, наблюдается только монодентатная координация последнего, и на ППЭ не существует комплексов с координацией по атому кислорода карбамидного фрагмента. Хотя координация амидного атома кислорода приводит к меньшему выигрышу в энергии, чем фосфи-

Способ	P=O	Карбамидный СО	Амидный СО*	Амидный N	Карбамидный NHR	Карбамидный NHP
Хиршфелд	-0.3346	-0.2610	-0.2694	-0.0204	-0.0819	-0.1318
Малликен	-0.4818	-0.3837	-0.3848	-0.3032	-0.4514	-0.3405

Таблица 1. Заряды по Хиршфелду и Малликену на некоторых гетероатомах (q)

* Здесь и далее СО* – группа С=О амидного фрагмента молекулы.

Номер	Реакция	Энергия взаимодействия, ккал/моль				
5	$UO_2^{2+} \xrightarrow{+2L} UO_2(L)_2^{2+}$	CO*CO CO*COPO	CO*CO COPO CO*COPO COPO		CO* CO*	
		-368.21	-349.60	-27	6.00	
6	$\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{NO}_{3})^{+} \xrightarrow{+2\mathrm{L}} \mathrm{UO}_{2}(\mathrm{L})_{2}(\mathrm{NO}_{3})^{+}$	CO*PO CO*	CO* CO*	СОРО СОРО	COPO PO	
		-158.70	-129.44	-151.67	-160.34	
7	$UO_2(NO_3)_2 \xrightarrow{+2L} UO_2(L)_2(NO_3)_2$	CO P	PO O	CO* CO*		
		-54	4.00	-54.88		

Таблица 2. Электронные энергии взаимодействия лиганда V с катионом уранила, моно- и динитратами уранила, ккал/моль

Таблица 3. Энергии взаимодействия лиганда V с нитратом тория в стехиометрических соотношениях 1 : 1 и 2 : 1, ккал/моль

Номер	Реакция	Энергия взаимодействия, ккал/моль			
8	$T_{\rm L}(NO) = \frac{1}{2} (NO)$	CO*	СОРО	CO*PO	
	$\operatorname{III}(\operatorname{INO}_3)_4 \longrightarrow \operatorname{III}(\operatorname{L})(\operatorname{INO}_3)_4$	-32.41	-40.67	-52.99	
9	$\operatorname{Th}(\operatorname{NO}_3)_4 \xrightarrow{+2L} \operatorname{Th}(L)_2(\operatorname{NO}_3)_4$	CO*	Р	0	
		CO*	РО		
		-62.28	-68	8.84	

ноксидного атома кислорода, эта разница невелика (уравнение (9)). Для бидентатной координации также наблюдается существенно больший выигрыш при включении в координацию амидного атома кислорода (рис. 6а), а не атома кислорода карбамидной группы, несмотря на возникающий в последнем случае устойчивый шестичленный хелатный металлоцикл (рис. 6б). На ППЭ комплекса реагента V с нитратом неодима наблюдаются три минимума, которые отвечают тридентатной и бидентатной координации лиганда (табл. 4). Глобальному минимуму отвечает тридентатный тип координации, при котором все три донорных атома включены в координацию с металлом. В отличие от комплекса тория, образование шестичленного хелатного металло-



Рис. 6. Строение комплексов нитрата тория с лигандом V, содержащих координированную с металлом амидную (а) и карбамидную (б) группы.

Номер	Реакция	Энергия взаимодействия, ккал/моль		
10	$Nd(NO_3)_3 \xrightarrow{+L} Nd(L)(NO_3)_3$	CO*CO	CO*COPO	СОРО
		-39.54	-51.75	-43.36

Таблица 4. Энергии взаимодействия лиганда V с нитратом неодима, ккал/моль

цикла при бидентатной координации неодима с атомами кислорода карбамидной и фосфиноксидной групп энергетически более выгодно, чем бидентатная координация металла с двумя атомами кислорода карбонильных групп. Вероятно, это вызвано меньшими стерическими затруднениями вокруг иона металла, окруженного тремя противоионами.

Таким образом, можно однозначно установить, что именно присутствие в молекуле экстрагента амидной группы приводит к значительному повышению экстракционных характеристик за счет энергетически выгодной координации иона металла с атомом кислорода карбоксамидной группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ряду исследованных соединений наилучшими экстракционными свойствами обладает N-(дифенилфосфорил)мочевина V, содержащая ω -(2-оксопирролидино)пропильный радикал у терминального атома азота, что может быть предпосылкой для создания технологии переработки техногенных отходов различного происхождения на базе этого лиганда.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Выполнение расчетов поддержано грантом РНФ (№ 16-13-10451). Расчеты выполнены на суперкомпьютере MVS-50K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (www.jscc.ru).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052. [Rozen А.М., Krupnov B.V. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 11. Р. 973. https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241]
- Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 23. https://doi.org/10.1039/c7cs00574a

- 3. *Horwitz E.P., Kalina D.G., Kaplan L. et al.* // Separation Sci. Technol. 1982. V. 17. № 10. P. 1261. https://doi.org/10.1080/01496398208060649
- 4. *Jensen M., Chiarizia R., Ulicki J.S. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. V. 33. № 4. P. 329. https://doi.org/10.1080/07366299.2015.1046292
- Ta A.T., Hegde G.A., Etz B.D. et al. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 22. P. 5999. https://doi.org/10.1021/acs.ipcb.8b03165
- 6. *Mahanty B., Mohapatra P.K., Leoncini A. et al.* // Separ. Purif. Technol. 2019. V. 229. № 15. P. 115846. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115846
- 7. *Mohapatra P.K., Kandwal P., Iqbal M. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 4343. https://doi.org/10.1039/c3dt32967d
- Sengupta A., Mohapatra P.K., Pathak P. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 836. https://doi.org/10.1039/C6NJ03102A
- 9. *Braley J.C., Lumetta G.J., Carter J.C. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. V. 31. № 6. P. 567. https://doi.org/10.1080/07366299.2013.785912
- Sasaki Y., Umetani S. // J. Nucl. Sci. Technol. 2006. V. 43. № 7. P. 794. https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711161
- 11. Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 2. P. 95. https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004384
- Туранов А.Н., Карандашев В.К., Матвеева А.Г. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 5. С. 430. [*Turanov A.N., Kadandashev V.K., Matveeva A.G. et al.* // Radiochemistry. 2017. V. 59. № 5. Р. 490.] https://doi.org/10.1134/S1066362217050083
- Dam H.H., Reinhoudt D.N., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 367. https://doi.org/10.1039/B603847F
- Tatarinov D.A., Mironov V.F., Kostin A.A. et al. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 2011. V. 186. P. 694. https://doi.org/10.1080/10426507.2010.515955
- 15. Борисова Н.Е., Сафиулина А.М., Лизунов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 330. [Borisova N.E., Safiullina А.М., Lizunov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. Р. 414.] https://doi.org/10.1134/S0036023619030057
- 16. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. V. 27. № 4. P. 551. https://doi.org/10.1080/07366290903044683
- Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1099. [*Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. Р. 1226. https://doi.org/10.1134/S0036023620080185
- 18. Демин С.В., Жилов В.И., Нефедов С.Е. и др.// Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 970. [Demin S.V., Nefedov S.E., Zhilov V.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 5 2021

2012. V. 57. № 6. P. 897.]

https://doi.org/10.1134/S0036023612060095

- Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 837. [*Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. Р. 905.] https://doi.org/10.31857/S0044457X20060240
- Тананаев И.Г., Летюшов А.А., Сафиулина А.М. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 422. № 6. С. 762. [Tananaev I.G., Letyushov A.A., Safiulina A.M. et al. // Dokl. Chem. 2008. Т. 422. № 2. Р. 260.] https://doi.org/10.1134/S0012500808100054
- 21. Горюнов Е.И., Шипов А.Э., Горюнова И.Б. и др. // Докл. АН. 2011. Т. 438. № 4. С. 480. [Goryunov E.I., Shipov A.E., Goryunova I.B. et al. // Dokl. Chem. 2011. V. 438. № 2. Р. 151.] https://doi.org/10.1134/S0012500811060012
- 22. Safiulina A.M., Goryunov E.I., Letyushov A.A. et al. // Mendeleev Commun. 2009. V. 19. P. 263. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2009.09.010
- Горюнов Е.И., Баулина Т.В., Горюнова И.Б. и др. // Изв. АН. Сер. химическая. 2014. № 1. С. 141. [Goryunov E.I., Baulina T.V., Goryunova I.B. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 1. Р. 141.] https://doi.org/10.1007/s11172-014-0408-y
- 24. Лемпорт П.С., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б. и др. // Докл. АН. 2009. Т. 425. № 6. С. 773. [Lemport P.S.,

Goryunov E.I., Goryunova I.B. et al. // Dokl. Chem. 2009. V. 425. № 2. P. 84.] https://doi.org/10.1134/S0012500809040053

- Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Матвеева А.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 1. С. 115. [Safiulina A.M., Grigoriev M.S., Nifant'ev E.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 1. Р. 108.] https://doi.org/10.1134/S0036023612010196
- 26. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
- 27. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046
- 28. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–2. P. 151. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2
- 29. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396
- Borisova N.E., Kostin A.A., Eroshkina E.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. P. 2219. https://doi.org/10.1002/ejic.201301271

___ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ _ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.723-31:544.774.4

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ є-Fe₂O₃ В МАТРИЦАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ПЛОТНОЙ УПАКОВКОЙ СФЕР ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2021 г. А. И. Шарапаев^{а,} *, С. А. Кузнецова^а, А. Н. Норенко^а, А. Г. Мурадова^а, Н. П. Симоненко^b, Е. В. Юртов^а

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия ^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: a.sharapaev@gmail.com Поступила в редакцию 04.12.2020 г. После доработки 23.12.2020 г. Принята к публикации 24.12.2020 г.

Разложением нитрата железа(III) в пустотах плотной упаковки сфер диоксида кремния получены смеси полиморфных модификаций оксида железа(III) с высоким содержанием ε -Fe₂O₃. Показана возможность управления фазовым составом нанопорошков Fe₂O₃ за счет использования сфер диоксида кремния различного размера. Определены критические размеры наночастиц Fe₂O₃, соответствующие переходам γ -Fe₂O₃ $\rightarrow \varepsilon$ -Fe₂O₃ $\rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃, которые составляют 10 \pm 2 и 28 \pm 3 нм соответственно. Максимальное содержание ε -Fe₂O₃ достигается при размере сфер диоксида кремния 110 нм и составляет 83%.

Ключевые слова: оксиды железа, наноматериалы, опалоподобные матрицы, темплатный синтез **DOI:** 10.31857/S0044457X21050172

введение

Наноматериалы на основе оксидов железа находятся в центре внимания исследователей благодаря возможности их применения при создании новых биомедицинских препаратов, магнитных адсорбентов, катализаторов, в электронике, космической технике [1–5]. Среди разнообразных оксидов железа особое место занимает модификация ε -Fe₂O₃ [6, 7]. Высокая коэрцитивная сила (~20 кЭ) [8, 9], умеренная намагниченность насыщения и ферроэлектрические свойства делают ε -Fe₂O₃ перспективным материалом для поглощения и аттенюации электромагнитного излучения в диапазоне 50–200 ГГц, а также для хранения информации [9–11].

Термодинамически наиболее устойчивой формой оксида железа(III) является α -Fe₂O₃ [7], однако в случае наночастиц возможна стабилизация других модификаций за счет минимизации поверхностной энергии. В связи с этим фазовый состав нанопорошков Fe₂O₃ сильно зависит от размера образующих их наночастиц. Известно, что при размере наночастиц менее 20 нм преобладает γ -Fe₂O₃, размер частиц более 60–100 нм благоприятствует образованию α -Fe₂O₃, а в области размеров 20–60 нм возможно преобладание β - и ϵ -модификаций Fe₂O₃ [6, 7, 12].

Кристаллизация наночастиц и протекание полиморфных превращений в системах на основе Fe₂O₃ требуют воздействия высоких температур (более 600°С) [12–14]. Действие высокой температуры приводит к укрупнению наночастиц, поэтому целенаправленное получение ε-Fe₂O₃ практически всегда включает ограничение агрегации и роста наночастиц. Имеются сведения о получении ε-Fe₂O₃ без использования матрицы диоксида кремния путем термического разложения железосодержаших минералов [7]. гидротермального [15] и плазмодинамического синтеза [16, 17] и даже с использованием магнетотактических бактерий [18], однако подобные методы либо не обеспечивают высокого содержания целевой модификации, либо неявно включают процесс разделения модификаций. Поэтому задача получения материалов с высоким содержанием Е-Fe₂O₃ по-прежнему требует решения.

Наиболее простым и распространенным способом получения ε -Fe₂O₃ является использование аморфного геля диоксида кремния с включениями гидроксидов железа [19, 20] либо сочетание зольгель и микроэмульсионного методов [21, 22]. При этом для получения нанопорошков с высоким содержанием ε -Fe₂O₃ требуется введение небольших количеств ионов щелочноземельных металлов (Ba²⁺, Sr²⁺) для ограничения роста нанокристаллитов. Использование такого подхода не позволяет точно контролировать размер получаемых наночастиц и, как следствие, достигать высокого содержания ε-Fe₂O₃.

С целью более точного контроля размера получаемых наночастиц и увеличения доли ε-Fe₂O₃ используется термическая обработка наночастицпредшественников заданного размера (α-Fe₂O₃ [23], γ-Fe₂O₃ [24], FeO [25], β-FeOOH [26, 27] или Fe₃O₄ [28]) в оболочке диоксида кремния или пропитка мезопористых силикагелей соединениями железа (FeSO₄ [12, 29], Fe(NO₃)₃ [30-32], Fe(C₁₀H₉CHO) [12, 33]). Максимальное содержание ε-Fe₂O₃ при этом ограничивается распределением по размерам исходных наночастиц или пор силикагеля и не превышает 70%. Причиной этого является широкое распределение по размерам наночастиц-предшественников в первом случае и малый размер пор силикагелей – во втором. Сушественным недостатком использования наночастиц-предшественников является и то, что в большинстве случаев не удается добиться изолированного покрытия отдельных наночастиц оболочкой диоксида кремния.

В качестве альтернативы мезопористым силикагелям в роли темплата могут выступать плотноупакованные опалоподобные структуры из сферических частиц диоксида кремния. Размер пустот в таких матрицах определяется размерами частиц SiO₂ [34, 35], что позволяет достаточно точно управлять размером формируемых наночастиц.

Подобные структуры широко используются для создания новых каталитических и сенсорных материалов на основе оксидов-перовскитов и ферритов-шпинелей [36, 37]. Известно, что размер пустот таких матриц оказывает влияние на фазовый состав синтезируемых в них наночастиц (например, титанатов висмута [38], оксида титана [39]). Получение оксидов железа в подобных матрицах также исследовалось. Так, в работе [40] прокаливанием при 450°С опалоподобной матрицы с размером исходных частиц 280 нм, пропитанной нитратом железа, была получена смесь наночастиц α- и γ-Fe₂O₃. Несмотря на широкое использование, темплатный синтез в пустотах плотноупакованных и опалоподобных структур диоксида кремния для получения наночастиц Е-Fe₂O₃ ранее не применялся.

В настоящей работе для контроля размера наночастиц Fe_2O_3 и направленного получения ε - Fe_2O_3 был использован темплатный синтез в матрицах, образованных плотной упаковкой монодисперсных частиц SiO₂ размером 80—140 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения монодисперсных частиц SiO₂ использовали тетраэтоксисилан (99+%, Across), 25%-ный раствор аммиака (Лаверна) и изопропиловый спирт (х. ч., ЭКОС-1). Для пропитки матриц применяли Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (99+%, Across). Реактивы использовали без дополнительной очистки. Бидистиллированная вода была получена в лаборатории.

Исследование пленок диоксида кремния методом оптической микроскопии в проходящем свете выполняли на микроскопе Axiostar Plus (Zeiss, Германия) с цифровой фотокамерой Canоп, при этом использовали стандартную процедуру настройки по Келлеру.

Для определения размера, формы и микроструктуры частиц SiO_2 и структур на их основе применяли сканирующий электронный микроскоп JEOL JEM-6510LV. Исследование наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли на микроскопе JEOL JEM-1011.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker-AXS, Германия) с использованием CuK_{α} -излучения, измерения проводили в режиме $2\theta - \theta$ с шагом 0.01°, время накопления в точке 0.5 с.

Сферические частицы диоксида кремния размером <100 нм получали в ходе щелочного гидролиза тетраэтоксисилана в среде изопропилового спирта (метод Штобера) [41], наночастицы большего размера — путем доращивания слоя диоксида кремния на поверхности наночастиц-затравок [42]. В качестве наночастиц-затравок использовали наночастицы диоксида кремния, полученные методом Штобера.

Матрицы для создания наночастиц ε -Fe₂O₃ были получены путем естественного осаждения сферических частиц SiO₂ из водно-спиртовой дисперсии в неоднородном поле температур. В качестве подложек использовали чашки Петри. Объем дисперсии частиц SiO₂ выбирали исходя из необходимой расчетной толщины матрицы. Градиент температуры создавался за счет нагрева нижней части чашек Петри до 70°С. Испарение растворителя происходило в течение 30 мин.

После высушивания матрицы пропитывали раствором нитрата железа(III). Избыток раствора удаляли вакуумной фильтрацией, после чего матрицы высушивали при 120°С и прокаливали при температурах 900–1100°С в течение 2–16 ч. Для исследования наночастиц оксида железа методом ПЭМ диоксид кремния растворяли в 5 М растворе NaOH в течение 72 ч.



Рис. 1. Результаты оптической (а) и сканирующей электронной (б) микроскопии матрицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано влияние состава растворителя на однородность получаемых пленок. Для этого использовали водно-спиртовые дисперсии с концентрацией воды от 25 до 50 об. %, полученные разбавлением исходной дисперсии. Установлено, что увеличение содержания воды в дисперсии приводит к снижению однородности получаемых пленок, что можно объяснить повышением поверхностного натяжения раствора и соответствующим увеличением внутренних напряжений при его высыхании. На рис. 1 приведена оптическая микрофотография и результаты сканирующей электронной микроскопии пленки.

При средней расчетной толщине <10—15 мкм получаемые пленки обладают высокой макроскопической однородностью. Механическое разрушение таких пленок приводит к образованию относительно правильных ромбических фрагментов с углами, близкими к 60° и 120°, что объясняется гексагональной симметрией пленки, характерной для большинства коллоидных кристаллов (рис. 1а).

Как видно на изображении, полученном методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 16), пленки характеризуются плотной упаковкой сфер SiO₂. Увеличение средней толщины >25 мкм приводит к формированию оптически неоднородных пленок, имеющих многочисленные макроскопические дефекты. Механическое разрушение таких пленок способствует образованию фрагментов произвольной формы. Для дальнейших исследований средняя толщина пленок была ограничена уровнем 10–15 мкм.

Для проверки формирования упорядоченных структур дополнительно были получены пленки из дисперсий с размером частиц 200—300 нм. При нормальном падении света на поверхность пленки наблюдается яркая окраска, цвет которой соответствует дифракции на плоскостях {111} структуры, образованной сферическими частицами SiO₂ соответствующего размера. На рис. S1a представлено фотоизображение пленки, состоящей из наночастиц размером 230 нм. Структурная окраска при нормальном падении света сохраняется после пропитки матриц раствором нитрата железа(III) и прокаливания, что свидетельствует о сохранении структуры. При этом окраска изменяется в более длинноволновую область вследствие увеличения эффективного показателя преломления среды (рис. S16).

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения наночастиц диоксида кремния, использованных для получения матриц. Как видно из рис. 2, наночастицы обладают узким распределением по размерам и склонны к самопроизвольному образованию слоев гексагональной симметрии с плотнейшей упаковкой наночастиц.

Для изучения влияния продолжительности прокаливания на кристаллизацию наночастиц оксида железа(III) прокаливание проводили при 1000°С от 2 до 16 ч. Средний размер частиц диоксида кремния, образующих матрицы, составлял 120 ± 4 нм. Как видно из рис. 3, увеличение времени прокаливания сопровождается ростом контрастности наночастиц на электронно-микроскопических снимках, что свидетельствует об увеличении их кристалличности. Следует отметить наличие частиц округлой и продолговатой формы, что может свидетельствовать о различии их кристаллической структуры. Увеличение продолжительности прокаливания не оказывает значительного влияния на средний размер наночастиц, но приводит к увеличению количества наблюдаемых стержнеобразных частиц.

Результаты исследования наночастиц оксида железа, полученных в матрицах с различным размером сфер SiO₂, показывают, что размер наночастиц оксида железа пропорционален размеру частиц матрицы, что хорошо согласуется с образованием наночастиц Fe_2O_3 в пустотах плотнейшей упаковки (рис. 4). Полученные результаты

Рис. 2. ПЭМ-изображение и распределение наночастиц SiO₂ по размерам.

свидетельствуют о том, что использованный подход позволяет управлять размером наночастиц оксида железа и получать наночастицы с размерами в области стабильности ε-Fe₂O₃.

На рис. 5 представлена характерная рентгеновская дифрактограмма нанопорошка. На дифрактограмме отчетливо видны рефлексы, соответствующие трем модификациям оксида железа(III): α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, ϵ -Fe₂O₃. Наиболее интенсивным является рефлекс, соответствующий плоскостям (122) ϵ -Fe₂O₃ и расположенный в области 32° (2 θ). Присутствие β -Fe₂O₃ нельзя полностью исключить, однако отсутствие наиболее интенсивных рефлексов данной модификации говорит о ее малом содержании.

Анизотропия уширения дифракционных пиков свидетельствует о том, что частицы ε -Fe₂O₃ имеют форму эллипсоидов вращения с отношением больших осей 1 : 3 : 2 для осей кристалличе-

(**б**)

200 нм

(a)

ской решетки *a*, *b* и *c* соответственно, что хорошо согласуется с результатами измерения анизометричных частиц по ПЭМ и кристаллографической симметрией ε -Fe₂O₃ (пр. гр. *Pna*2₁).

В табл. 1 дана оценка фазового состава полученных нанопорошков. Приведенные данные показывают, что увеличение размера сфер, образующих матрицу, сопровождается постепенным изменением фазового состава. При этом характер изменения согласуется с общепринятой гипотезой о влиянии размера наночастиц на устойчивость полиморфных модификаций Fe₂O₃ и порядке их следования.

Для установления пороговых значений, соответствующих границам стабильности полиморфных модификаций, были рассчитаны квантили распределений объема наночастиц Fe₂O₃. Распределения объема наночастиц были построены по результатам просвечивающей электронной микроскопии. Критический размер, соответствующий переходу γ -Fe₂O₃ $\rightarrow \varepsilon$ -Fe₂O₃, составил 10 ± 2 нм. Размер, соответствующий переходу ε -Fe₂O₃ $\rightarrow \rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃, составил 28 ± 3 нм.

Наблюдаемые распределения объемов наночастиц могут быть описаны логарифмически-нормальным распределением, параметры которого зависят от размера частиц матрицы. Установленные пороговые значения размеров, соответствующих стабилизации полиморфных модификаций Fe_2O_3 , указывают на максимальное содержание ϵ - Fe_2O_3 при размере частиц матрицы 100–110 нм, что хорошо объясняет экспериментально наблюдаемые результаты.

Максимальное содержание ε -Fe₂O₃ и размер наночастиц матрицы, при котором оно достигается, сильно зависят от размеров, соответствующих переходам γ -Fe₂O₃ $\rightarrow \varepsilon$ -Fe₂O₃ и ε -Fe₂O₃ $\rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃. Максимальное содержание ε -Fe₂O₃ составляет от 70 до 80% для диапазонов переходов 8–12 и 25– 30 нм соответственно.

Для подтверждения полученных закономерностей использовали плотноупакованные матри-

200 нм



(в)

200 нм




Рис. 4. Распределение наночастиц Fe_2O_3 по размерам для матриц, образованных частицами SiO₂ размером 80 (а), 100 (б), 120 (в) и 140 нм (г).

цы, полученные из дисперсий SiO₂ со средним размером частиц 110 нм, прокаливание проводили при 1000°С. Полученные при этом образцы содержат до 83% ε -Fe₂O₃ (по сравнению с другими модификациями) с учетом большого количества аморфного диоксида кремния и возможного наложения рефлексов α - и γ -модификаций, снижающих точность количественного фазового анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждена возможность получения ε -Fe₂O₃ путем термического разложения нитрата железа(III) в пустотах матриц, образованных плотной упаковкой монодисперсных частиц SiO₂. Критические размеры наночастиц, соответствующие переходам γ -Fe₂O₃ $\rightarrow \epsilon$ -Fe₂O₃ и ϵ -Fe₂O₃ $\rightarrow \rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃, составляют 10 ± 2 и 28 ± 3 нм соответственно. Вследствие этого фазовый состав нанопорошков определяется размером наночастиц SiO₂, образующих матрицу. Максимальное содержание ϵ -Fe₂O₃ достигается при размере частиц матрицы 100–110 нм, что было подтверждено экспериментально. Результаты работы могут быть использованы для контролируемого получения наночастиц ϵ -Fe₂O₃. Кроме того, предложенный подход можно применять для установления размерных границ стабильности полиморфных модификаций других неорганических соединений.



Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма матрицы после термообработки.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–03-00668.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.И. Шарапаев — идея и планирование экспериментов, термическая обработка экспериментальных образцов, анализ методом просвечивающей электронной микроскопии, анализ экспериментальных данных, написание статьи. С.А. Кузнецова — получение монодисперсных частиц оксида кремния, получение плотноупакованных матриц. А.Н. Норенко — получение монодисперсных частиц оксида кремния, получение плотноупакованных матриц, пропитка матриц. А.Г. Мурадова — организация инструментальных исследований, анализ экспериментальных данных, на-

Таблица 1. Фазовый состав продуктов термообработки в зависимости от размера сфер, образующих матрицу, %

Размер сфер SiO ₂ , нм	α -Fe ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃	ε-Fe ₂ O ₃
72	15	32	53
80	15	16	69
100	15	9	76
120	19	15	66
140	24	9	67

писание статьи. Н.П. Симоненко — рентгенофазовый анализ экспериментальных образцов. Е.В. Юртов разработка идеи и планирование экспериментов, написание статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Рис. S1. Матрица SiO_2 до (а) и после (б) пропитывания раствором $Fe(NO)_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Strapolova V.N., Yurtov E.V., Muradova A.G. et al. // J. Spacecr. Rockets. 2017. V. 55. № 1. P. 1. https://doi.org/10.2514/1.A33805
- Zarschler K., Rocks L., Licciardello N. et al. // Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med. 2016. V. 12. № 6. P. 1663. https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.02.019
- Ali A., Zafar H., Zia M. et al. // Nanotechnol. Sci. Appl. 2016. V. 9. P. 49. https://doi.org/10.2147/NSA.S99986
- Mjakin S.V., Nikolaev A.M., Khamova T.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 626. https://doi.org/10.1134/S0036023620040129
- Naderi S., Morsali A., Bozorgmehr M.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 503. https://doi.org/10.1134/S0036023619040156
- MacHala L., Tuček J., Zbořil R. // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 14. P. 3255. https://doi.org/10.1021/cm200397g
- Lee S., Xu H. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. Acs. Jpcc.6b05287. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05287
- Jin J., Ohkoshi S., Hashimoto K. // Adv. Mater. 2004.
 V. 16. № 1. P. 48. https://doi.org/10.1002/adma.200305297
- 9. *Tuček J., Zbořil R., Namai A. et al.* // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 24. P. 6483. https://doi.org/10.1021/cm101967h
- 10. *Namai A., Sakurai S., Nakajima M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 3. P. 1170. https://doi.org/10.1021/ja807943v
- 11. Ohkoshi S.I., Kuroki S., Sakurai S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 44. P. 8392. https://doi.org/10.1002/anie.200703010
- 12. Sakurai S., Namai A., Hashimoto K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 51. P. 18299. https://doi.org/10.1021/ja9046069
- Brázda P., Večerníková E., Pližingrová E. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 117. № 1. P. 85. https://doi.org/10.1007/s10973-014-3711-9
- 14. Gich M., Roig A., Taboada E. et al. // Faraday Discuss. 2007. V. 136. P. 345. https://doi.org/10.1039/b616097b

- 15. Ma J., Chen K. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 16. P. 19338. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.162
- 16. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 774. P. 637. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.019
- 17. Sivkov A., Naiden E., Ivashutenko A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 405. P. 158. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.072
- 18. Wen T., Zhang Y., Geng Y. et al. // Biomater. Res. 2019. V. 23. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1186/s40824-019-0162-1
- 19. Nikolic V.N., Spasojevic V., Panjan M. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 10. P. 7497. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.030
- 20. Barick K.C., Varaprasad B.S.D.C.S., Bahadur D. // J. Non. Cryst. Solids 2010. V. 356. № 3. P. 153. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.10.001
- 21. Jin J., Hashimoto K., Ohkoshi S. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. № 10. P. 1067. https://doi.org/10.1039/B416554C
- 22. López-Sánchez J., Muñoz-Noval A., Serrano A. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 52. P. 46380. https://doi.org/10.1039/C6RA01912A
- 23. Tadić M., Spasojević V., Kusigerski V. et al. // Scr. Mater. 2008. V. 58. № 8. P. 703. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.12.009
- 24. Taboada E., Gich M., Roig A. // ACS Nano 2009. V. 3. № 11. P. 3377. https://doi.org/10.1021/nn901022s
- 25. Nakava M., Nishida R., Hosoda N. et al. // Cryst. Res. Technol. 2017. V. 52. № 11. P. 1700110. https://doi.org/10.1002/crat.201700110
- 26. Tadic M., Milosevic I., Kralj S. et al. // Nanoscale. 2017. V. 9. № 30. P. 10579. https://doi.org/10.1039/c7nr03639f
- 27. Tadic M., Milosevic I., Kralj S. et al. // Acta Mater. 2020. V. 188. P. 16. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.058
- 28. Klekotka U., Satuła D., Kalska-Szostko B. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 497. At. 165999. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165999

- 29. Bukhtiyarova G.A., Shuvaeva M.A., Bayukov O.A. et al. // J. Nanoparticle Res. 2011. V. 13. № 10. P. 5527. https://doi.org/10.1007/s11051-011-0542-5
- 30. Delahave E., Escax V., El Hassan N. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 51. P. 26001. https://doi.org/10.1021/jp0647075
- 31. Kubíčková L., Kohout J., Brázda P. et al. // Hyperfine Interact. 2016. V. 237. № 1. https://doi.org/10.1007/s10751-016-1356-8
- 32. Brázda P., Kohout J., Bezdička P. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 1039. https://doi.org/10.1021/cg4015114
- 33. Nakamura T., Yamada Y., Yano K. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. № 25. P. 2417. https://doi.org/10.1039/B604025J
- 34. Rouault Y., Assouline S. // Powder Technol. 1998. V. 96. № 1. P. 33. https://doi.org/10.1016/S0032-5910(97)03355-X
- 35. Aste T., Weaire D. // The pursuit of perfect packings. Taylor & Francis Group, 2008.
- 36. Sadakane M., Takahashi C., Kato N. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2007. V. 80. № 4. P. 677. https://doi.org/10.1246/bcsj.80.677
- 37. *Qin J., Cui Z., Yang X. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2015. V. 209. P. 706. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.046
- 38. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Куиев С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1439. https://doi.org/10.7868/s0044457x15110082
- 39. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Ляпина О.А. и др. // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 11. С. 1337.
- 40. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Ашмарин А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 11. С. 1508.
- 41. Ibrahim I.A.M., Zikry A.A.F., Sharaf M.A. // J. Am. Sci. 2010. V. 6. № 11. P. 985. https://doi.org/10.7537/marsjas061110.133
- 42. Zavtseva M.P., Muradova A.G., Sharapaev A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1684. https://doi.org/10.1134/S0036023618120239

647

__ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ __ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:832+546.261:883

ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ Та₂O₅-HfO₂-C ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ КАРБОНИЗАЦИИ КСЕРОГЕЛЯ

© 2021 г. Е. П. Симоненко^{*a*, *}, Н. П. Симоненко^{*a*}, И. А. Нагорнов^{*a*, *b*}, А. С. Мокрушин^{*a*}, М. В. Мальцева^{*a*, *b*}, В. Г. Севастьянов^{*a*}, Н. Т. Кузнецов^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bPoccuйский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru Поступила в редакцию 14.12.2020 г. После доработки 22.12.2020 г. Принята к публикации 23.12.2020 г.

Для создания энергоэффективного метода изготовления керамических материалов на основе системы TaC-HfC с применением реакционного горячего прессования или искрового плазменного спекания изучено влияние температуры карбонизации ксерогелей на химическую активность образующихся составов Ta₂O₅-HfO₂-C. Разработан новый метод формирования тантал-гафний-полимерсодержащего геля путем создания взаимопроникающих органо-неорганических сеток при одновременной инициации гидролиза металлсодержащих прекурсоров и полимеризации фурфурилового спирта (кислотный катализ муравьиной кислотой). На основе полученного после сушки ксерогеля путем карбонизации в условиях динамического вакуума при различных температурах (400, 700 и 1000°C) получены образцы системы Ta₂O₅-HfO₂-C с различной реакционной способностью в процессе карботермического синтеза сложных карбидов. Изучен их элементный и фазовой состав, микроструктура и термическое поведение в токе воздуха. Отмечена максимальная реакционная способность порошка, синтезированного при минимальной температуре 400°C, однако для него характерно также и присутствие достаточно высокого количества непиролизованных органических фрагментов (3–4 мас. %), что должно быть учтено при планировании высокотемпературной консолидации карбидной керамики.

Ключевые слова: золь-гель технология, сверхтугоплавкий карбид, нанопорошок, карботермическое восстановление

DOI: 10.31857/S0044457X21050202

введение

Начиная с ~30-60-х годов XX в. [1-8] сверхтугоплавкие карбиды элементов IVБ и VБ групп привлекают пристальное внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам. Это связано не только с температурой плавления, находящейся в интервале 2800-4000°C, но и с высокой твердостью и прочностью, низким давлением пара при очень высоких температурах [5, 9], интересными магнитными свойствами, а также с относительно высокой электро- и теплопроводностью. Кроме того, известно, что кубические монокарбиды указанных элементов за счет своей изоструктурности образуют непрерывный ряд твердых растворов [10-14], что позволяет осуществлять тонкую подстройку необходимых характеристик.

Наибольший интерес приковывает к себе система TaC-HfC, поскольку в ней установлен состав 4TaC-1HfC (Та₄HfC₅), обладающий максимальной температурой плавления (~4000°С) из полученных на настоящий момент [4, 6]. В последние годы с появлением новых конструкторских решений в авиакосмической отрасли резко выросла востребованность подобных сверхтугоплавких соединений, в связи с этим появились новые исследования, направленные на прецизионное определение точки плавления данного состава. Так, в [15] методом лазерного нагрева установлено, что температура плавления указанного состава несколько ниже таковой для индивидуального карбида гафния. Этот вывод опровергается в исследовании [16], где при быстром нагреве микросекундным импульсом электрического тока подтверждается температура плавления состава Ta_4HfC_5 на уровне 4300 ± 80 K, которая заметно превышает температуры плавления HfC и TaC.

Возобновившиеся исследования фундаментальных свойств сверхтугоплавких карбидов связаны с перспективой их применения для изготовления карбидных ультравысокотемпературных керамических материалов [17–20], а также использования для допирования керамических материалов на основе систем MB₂–SiC (M = Zr, Hf) [21–27]. Так, ранее нами показано, что введение 10 об. % высокодисперсного сложного карбида Ta₄HfC₅ позволяет повысить стойкость к окислению керамики HfB₂–30 об. % SiC при долговременном воздействии сверхзвукового потока диссоциированного воздуха [23].

Реакционное горячее прессование или искровое плазменное спекание (ИПС) бескислородной керамики имеет значительные преимущества перед консолидацией смесей порошков тугоплавких фаз [28-31], в частности, позволяет применять относительно невысокие температуры спекания и приводит к формированию керамики с минимальным размером зерна, что положительно сказывается на ее механических и термических свойствах. Кроме того, образующиеся фазы карбидов зачастую являются нанокристаллическими [24]. Для эффективного использования данного метода необходимо применение исходных систем с наибольшей реакционной способностью и максимально равномерным взаимным распределением оксидных и углеродных компонентов.

Наши предыдущие работы [29, 32-35] основывались на контролируемом гидролизе металлсодержащих прекурсоров (алкоксидов и алкоксоацетилацетонатов металлов) в растворе фенолформальдегидной смолы, которая в результате пиролиза в ходе карбонизации ксерогеля в среде инертного газа или в динамическом вакууме являлась источником аморфного углерода, необходимого для относительно низкотемпературного синтеза тугоплавких карбидов. Данная методика имеет некоторые преимущества, но в зависимости от типа прекурсора в некоторых случаях возможно высаливание компонентами друг друга, что приводит к расслоению системы и менее равномерному распределению составляющих в образующемся после карбонизации составе MO_x-C.

В последние годы разрабатываются подходы по получению высокодисперсных тугоплавких карбидов (преимущественно в виде аэрогелей) в результате формирования так называемых взаимопроникающих органо-неорганических сеток (interpenetrating organic—inorganic network) [36—43]. Для образования связнодисперсной системы, которая дает возможность наследования от растворной стадии практически гомогенного распределения оксидных компонентов и полимера, одновременно запускаются процессы гидролиза прекурсоров с последующей поликонденсацией (первая трехмерная сетка) и полимеризации мономера, в результате чего формируется вторая трехмерная сетка. В основном подобные исследования касаются синтеза нанокристаллического карбида кремния с высокой удельной площадью поверхности путем гидролиза тетраэтоксисилана и полимеризации резорцина с формальдегидом [40– 43] либо фурфурилового спирта [44–46]. Известны работы по синтезу нанопорошков или пористой керамики на основе карбидов титана [47–50] и циркония [51, 52]. Однако исследований, направленных на изучение возможности синтеза карбидов элементов VБ группы или смешанных карбидов описанным методом, нами в литературе не найдено.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей между реакционной способностью высокодисперсной системы Ta_2O_5 —HfO₂—C в процессе карботермического синтеза карбида тантала-гафния состава 9TaC—1HfC и температурой карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащего ксерогеля, полученного в результате одновременной полимеризации продуктов гидролиза металлсодержащих прекурсоров и фурфурилового спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза алкоксоацетилацетоната гафния осуществляли термическую обработку раствора ацетилацетоната гафния (>99%) в изоамиловом спирте (>98%, ЭКОС-1) при температуре масляной бани 150—160°С в течение 6 ч [33, 53]. Раствор пентабутоксида тантала получали путем взаимодействия пентахлорида тантала (99.995%, Lanhit) с *н*-бутанолом (>98%, Химмед) при барботировании осушенным аммиаком с последующим отделением осадка на центрифуге (3500 об/мин, 30 мин).

С целью получения тантал-гафний-полимерсодержащего геля в раствор пентабутоксида тантала Та(OBu), добавляли аликвоту раствора алкоксоацетилацетоната гафния, чтобы соотношение n(Ta) : n(Hf) составляло 9 : 1. Далее при перемешивании в раствор вводили фурфуриловый спирт C₅H₆O₂ (98%, Acros Organics) в количестве, удовлетворяющем отношению $n(C_5H_6O_2): n(Ta +$ + Hf) = 1.5, муравьиную кислоту CH₂O₂ (>98%, Спектр-Хим) как катализатор полимеризации фурфурилового спирта ($n(CH_2O_2) : n(Ta + Hf) = 4.5$) и гидролизующую смесь, представляющую собой раствор дистиллированной воды в этаноле (10 об. %). Количество воды в растворе соответствовало отношению $n(H_2O)$: n(Ta + Hf) = 10. После смешения всех компонентов получали прозрачный раствор (рис. 1а), однако при помещении его на водяную баню с температурой 90–95°С через ~2 мин после начала нагрева образовался плот-



Рис. 1. Внешний вид тантал-гафний-полимерсодержащей системы в различные моменты получения геля (а) и кривые ДСК (красная) и ТГА (зеленая), полученные в результате термического анализа соответствующего ксерогеля в токе аргона (б).

ный гель. При этом, как видно из рис. 1а, одновременно происходило и потемнение системы, что свидетельствует о протекающей полимеризации фурфурилового спирта. Через 20–25 мин после начала нагрева образовывался плотный темно-коричневый гель, который далее сушили при температуре 110–120°С до прекращения изменения массы.

Изучение термического поведения полученных высокодисперсных порошков системы Ta_2O_5 -HfO₂-C выполняли на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА-анализаторе SDT Q-600 в интервале температур 20–1400°C (скорость нагрева 20 град/мин) в токе как аргона, так и воздуха (скорость потока 250 мл/мин).

Рентгенограммы полученных порошков исходной системы Ta_2O_5 —HfO₂—С и продуктов их восстановления записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение Cu K_{α} , разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! — Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database (COD).

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) промежуточных нанокомпозитов и продуктов выполняли на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss; элементный состав оценивали в областях размером 2 × 3 мм с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненный термический анализ полученного ксерогеля в токе аргона (рис. 1б) позволил сделать вывод о том, что процесс пиролиза его органических фрагментов протекает в несколько стадий. Так, ориентировочно до температуры 250-270°C падение массы происходит за счет испарения летучих компонентов, с чем связан интенсивный эндотермический эффект с минимумом при ~175°C и плечами при 90 и 250°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к началу процесса термической деструкции органических фрагментов, которому соответствуют уширенные малоинтенсивные экзотермические эффекты с максимумами при температурах 390, 478, 700 и 814°С.

Наибольшая потеря массы образца происходит, как видно из рис. 16, при температуре <400– 500°С и составляет 21–26%. Суммарная потеря массы в результате карбонизации ксерогеля в токе аргона при нагреве до 700°С составляет 30%, а дальнейший нагрев до 1000°С приводит к увеличению Δm до 33%. Изменение наклона кривой ТГА при температуре ~700°С может быть вызвано как превалирующей ролью процесса дегидрирования ароматических фрагментов, так и началом карботермического синтеза сложных карбидов тантала-гафния.

Опираясь на полученные данные ДСК/ТГА, для оценки реакционной способности составов Ta_2O_5 —HfO₂—C выбраны температуры карбонизации 400, 700 и 1000°С. Процесс пиролиза органических фрагментов ксерогелей осуществляли в графитовых лодочках в условиях динамического вакуума (остаточное давление 30–100 Па). Скорость нагрева составляла 400 град/ч в интервале температур 20–700°С и 200 град/ч при температурах 700–1000°С; время выдержки при заданной температуре составляло 2 ч.

Данные РЭМ показали (рис. 2), что микроструктура полученных составов Ta₂O₅-HfO₂-C независимо от температуры карбонизации ксерогеля несколько отличается от таковой, наблюдаемой для данных систем. полученных с применением фенолформальдегидной смолы [33, 35, 54]. Порошки являются, очевидно, менее пористыми, причем ориентировочный размер частиц при повышении температуры термообработки от 400 до 1000°С уменьшается с 50-60 до 20-30 нм соответственно. Такая плотная морфология может быть связана с тем, что на этапе гелеобразования формировались одновременно две полимерные сетки, которые при усадке более жестко фиксировали образующиеся аморфные частицы, вероятно, формируя мезопористые композиты. Элементный EDX-анализ как с площади 2 × 3 мм, так и с площади 2 × 3 мкм показал, что соотношение n(Ta) : n(Hf) составляет 89 : 11 с погрешностью ± 1.2 для всех образцов, что соответствует целевому составу. Для температуры карбонизации 400°С в образце присутствует примесь хлора, вероятно, из исходного TaCl₅, которая исчезает при более высоких температурах пиролиза.

Рентгенограммы образцов приведены на рис. 3. На первой рентгенограмме видно, что динамический нагрев ксерогеля до температуры 1000° C со скоростью 20 град/мин в токе аргона приводит к кристаллизации лишь орторомбического Ta₂O₅ [55]. Более продолжительный процесс карбонизации ксерогеля (с выдержкой в течение 2 ч) при температуре 400°С приводит к формированию рентгеноаморфного вещества (рентгенограмма 2), в котором присутствуют признаки локального структурирования, выражающиеся в диффузных гало. Повышение температуры пиролиза до 700°С приводит к тому, что на фоне гало начинают появляться наиболее интенсивные рефлексы фазы оксида тантала также в орторомбической модификации (рентгенограмма 3). Для образца, подвергнутого наиболее высокотемпературному нагреву – карбонизации при температуре 1000°С (рентгенограмма 4), помимо фазы o-Ta₂O₅ [55] наблюдается образование и достаточно большого количества карбидной фазы на основе ТаС. Очевидно, термическая обработка в условиях динамического вакуума при температуре 1000°С приводит к началу осуществления карботермического синтеза (Ta,Hf)C, что в случае карбида тантала термодинамически не запрещено [33].

651

Изучение термического поведения в токе воздуха систем Ta₂O₅-HfO₂-C, полученных при различных температурах, проводили с использованием совмещенного ДСК/ТГА (рис. 4). Установлено, что для образцов, синтезированных при температурах 400 и 700°С, наблюдается исключительно потеря массы за счет выгорания углерода и, возможно, недопиролизованных органических фрагментов, прежде всего ароматических. Этому процессу соответствует широкий и интенсивный экзотермический эффект с максимумом при 560-580°С. Причем для образца, полученного при температуре 400°С, значимая потеря массы начинается при существенно меньших температурах (430–440°С), а суммарная величина Δm является наибольшей (-21.2%). Сравнение с потерей массы (-17.8%) для образца, полученного при 700°С, позволяет предположить, что в составе наиболее низкотемпературного образца присутствуют органические фрагменты, превратившиеся в аморфный углерод не в полной мере. Помимо этого, на кривой ДСК для образцов, полученных при 400 и 700°С, присутствует экзотермический эффект, не связанный с изменением массы, вероятно, соответствующий кристаллизации Та₂О₅.

Термическое же поведение образца, полученного при температуре карбонизации 1000°С, значительно отличается: при относительно невысоких температурах (>220–250°С) происходит прирост массы на 2.6%, который сопровождается экзоэффектом с максимумом при 393°С, вероятно, обусловленный окислением образовавшейся в ходе карбонизации карбидной фазы 9TaC–1HfC. Данный тепловой эффект перекрывается с последующим экзотермическим эффектом (с максимумом при температуре 580°С), связанным с окислением углерода в стартовой системе. Причем наблюдаемая потеря массы составляет всего 9.8%, что также подтверждает сделанный вывод о ча-



Рис. 2. Микроструктура составов Ta_2O_5 —HfO₂—C, полученных в результате карбонизации ксерогелей при температурах 400 (a, б) и 1000°C (в, г).

стично произошедшем карботермическом синтезе непосредственно в процессе пиролиза органических компонентов при температуре 1000°С. Чтобы оценить содержание карбидной фазы в составе стартового порошка, приняли предположение, что процессы окисления синтезированного карбида и пиролитического углерода не перекрываются и прирост массы 2.6% связан с полным окислением TaC—HfC. Полученные расчеты свидетельствуют о том, что в системе, образовавшейся в ходе наиболее высокотемпературной карбонизации ксерогеля, содержится не менее 19—20 мол. % карбидной фазы.

Оценку реакционной способности полученных образцов в процессе карботермического синтеза карбида тантала-гафния выполняли путем исследования их термического поведения при нагреве в токе аргона до температуры 1400°С (рис. 5). Для сравнительных экспериментов использовали навески порошков в количестве 73 ± 5 мг.

Показано, что минимальная потеря массы (17.8%) характерна для образца исходной системы Ta_2O_5 —HfO₂—C—(Ta,Hf)C, полученной в результате карбонизации ксерогеля при наивысшей температуре 1000°C. Этому процессу соответству-

ет выраженный эндотермический эффект с минимумом при 1254°С.

Лишь немногим бо́льшая потеря массы за счет карботермии наблюдается для образца, полученного при температуре 700°С (19.0%), причем кривая ДСК свидетельствует о том, что реакционный процесс имеет ступенчатый характер: на термограмме присутствует уширенный слабый экзотермический эффект с максимумом при ~820°С, который, вероятно, связан с термической деструкшией остаточных органических фрагментов (потеря массы ~1.3%). При бо́льших температурах наблюдаются два эндотермических эффекта с минимумами при 1094 и 1363°C, что приводит к мысли о возможности раздельного синтеза карбидов на основе TaC и HfC. Гипотеза о присутствии в системах сушественно различающихся по дисперсности фракций, для которых различна и реакционная способность, маловероятна, так как не подтверждается данными РЭМ на различных ускоряющих напряжениях.

Максимальная потеря массы (24%) в результате нагрева системы Ta_2O_5 -HfO₂-C до 1400°C в токе аргона свойственна образцу, полученному при минимальной температуре карбонизации

2021



Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных при термическом анализе ксерогеля в токе аргона (I), а также в результате карбонизации при температурах 400 (2), 700 (3) и 1000°С (4).

400°С. Однако следует учитывать, что зафиксированное изменение массы является результатом протекания следующих процессов:

 окончательного пиролиза органических фрагментов (чему соответствуют уширенные и слабые экзотермические эффекты с максимумами при температурах 486, 742 и 802°С, положение которых близко к таковым для случая пиролиза ксерогеля (рис. 16);

 карботермического синтеза сложного карбида (Ta,Hf)C, сопровождающегося эндотермическими эффектами с максимумами при температурах 1104 и >1345°C.

Смещение положения первого эндоэффекта в область больших температур может быть объяснено частичным перекрыванием температурных интервалов первого и второго процессов. В рассматриваемом случае также возможно формирование двухфазной системы (Ta,Hf)C + (Hf,Ta)C с явным превалированием первого продукта, что, в принципе, свойственно для низкотемпературного синтеза карбидов тантала-гафния [35, 56, 57].

На рентгенограммах продуктов, полученных в результате нагрева образцов в процессе карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащих ксерогелей при различных температурах (400–1000°С), присутствуют интенсивные рефлексы, соответствующие фазе сложного карбида (Ta,Hf)С на основе карбида тантала [58] с параметром решетки 4.451–4.453 Å, а также рефлексы фазы орторомбического оксида тантала [55]. Для образца, полученного при наивысшей температуре 1000°С, помимо названных фаз присутствуют также орто-



Рис. 4. Кривые ДСК (а) и ТГА (б) в токе воздуха образцов, полученных в результате карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащих ксерогелей при температурах 400, 700 и 1000°С.

ромбический оксид гафния [59] и низкотемпературная модификация *о*-Та₂O₅ [60].

Оценка содержания фазы (Ta,Hf)С в полученных продуктах с применением метода Ритвельда показала, что максимальное ее количество (88.7%) образовалось при нагреве образца, синтезированного при минимальной температуре карбонизации 400°С, что свидетельствует о его высокой реакционной способности. Содержание карбидной фазы в образце, полученном при температуре 700°С, существенно ниже – 69.1%. Наиболее интересная ситуация просматривается для образца, полученного в результате карбонизации при температуре 1000°С: содержание фазы (Ta, Hf)С в нем приближается к таковому для первого образца и составляет 85.4%. Однако с учетом того, что в исходном порошке уже после карбонизации количество карбида тантала-гафния составляет не ме-



Рис. 5. Кривые ДСК (а) и ТГА (б) в токе аргона образцов, полученных в результате карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащих ксерогелей при температурах 400, 700 и 1000°С.



Рис. 6. Рентгенограммы продуктов нагрева до температуры 1400°С в токе аргона образцов, полученных в результате карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащих ксерогелей при температурах 400 (*1*), 700 (*2*) и 1000°С (*3*).

нее 19-20%, увеличение его количества в ходе динамического нагрева до 1400°C составляет лишь ~65-66%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследований разработан новый метод получения высокодисперсного и химически активного состава Ta₂O₅-HfO₂-C, перспективного для реакционного горячего прессования или искрового плазменного спекания керамических материалов на основе сложного карбида танталагафния.

Метод включает в себя одновременную инициацию процессов гидролиза тантал-гафнийсодержащих прекурсоров класса алкоксидов и алкоксоацетилацетонатов металлов и кислотно-катализируемой полимеризации фурфурилового спирта с образованием плотного геля (методика создания взаимопроникающих органо-неорганических сеток). Определены концентрационные интервалы, позволяющие избежать неконтролируемого гидролиза или полимеризации, препятствующих формированию связнодисперсных систем.

На основе полученного после сушки ксерогеля путем карбонизации в условиях динамического вакуума при различных температурах (400, 700 и 1000°С) получены образцы системы Та₂O₅-HfO₂-С с различной реакционной способностью с точки зрения карботермического синтеза сложных карбидов. Изучен их элементный и фазовый состав, микроструктура и термическое поведение в токе воздуха. Отмечено, что благодаря высокой температуре карбонизации (1000°С) уже на данной стадии возможно образование ≥19-20% нанокристаллической карбидной фазы, окисление которой на воздухе начинается уже при температуре ~220°С. Для образца же, синтезированного при минимальной температуре 400°С, отмечается присутствие достаточно высокого количества непиролизованных органических фрагментов (до 3-4 мас. %).

Анализ термического поведения полученных систем Ta_2O_5 — HfO_2 —C при нагреве до температуры 1400°C в токе инертного газа показал, что, как и ожидалось, наибольшей реакционной способностью (максимальное количество синтезированного в данном процессе карбида тантала-гафния) обладает образец, температура карбонизации которого минимальна. Однако в случае его применения для реакционной высокотемпературной консолидации карбидной керамики необходимо иметь в виду вероятное активное газовыделение на начальной стадии прессования, которое может срывать вакуум в камере.

Минимальную реакционную способность именно при карботермическом синтезе в токе аргона продемонстрировала система Ta₂O₅-HfO₂-

С-(Ta, Hf)С, полученная в результате карбонизации ксерогеля при наивысшей температуре 1000°С. Несмотря на высокое финальное содержание карбидной фазы (~85%) и отсутствие остаточных органических фрагментов, ее вряд ли стоит использовать для реакционного горячего прессования или ИПС, поскольку при нагреве кристаллизуется не только оксид тантала, но и существенно менее реакционноспособный оксид гафния.

Полученные данные позволяют осознанно выбирать температуру карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащих ксерогелей с формированием максимально реакционноспособных составов Ta₂O₅-HfO₂-C для последующего изготовления карбидной керамики в системе TaC-HfC.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20–03-00502). Изучение микроструктуры и фазового состава образцов выполнено с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Samsonov G.V.* // Refractory transition metal compounds. N.Y.: Academic Press, 1964.
- Rudy E., Benesovsky F., Toth L.E. // Z. Metallkd. 1963. V. 54. P. 345.
- 3. *Nowotny H., Kieffer R., Benesovsky F. et al.* // Monatsh. Chem. 1959. V. 90. № 5. P. 669.
- 4. Agte C., Alterthum H. // Z. Techn. Phys. 1930. V. 6. P. 182.
- Deadmore D.L. // J. Am. Ceram. Soc. 1965. V. 48. № 7. P. 357. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14760.x
- Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I. et al. // Powder Metall. Met. Ceram. 1967. V. 6. № 1. P. 65. https://doi.org/10.1007/BF00773385
- 7. Barantseva I.G., Paderno V.N., Paderno Y.B. // Powder Metall. Met. Ceram. 1967. V. 6. № 2. P. 139.
- Rudy E., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1963. V. 94. № 3. P. 507. https://doi.org/10.1007/BF00903490
- 9. Фесенко В.В., Болгар А.С. Испарение тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1966.
- 10. *Киффер Р., Бенезовский Ф*. Твердые материалы. М.: Металлургия, 1968.

- Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. М.: Металлургия, 1988.
- 12. *Rudy E., Nowotny H., Benesovsky F. et al.* // Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. 1960. V. 91. № 1. P. 176. https://doi.org/10.1007/BF00903181
- 13. Nowotny H., Kieffer R., Benesovsky F. et al. // Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. 1959. V. 90. № 5. P. 669. https://doi.org/10.1007/BF00902392
- Bittner H., Goretzki H. // Monatsh. Chem. 1960. V. 91. № 4. P. 616. https://doi.org/10.1007/BF00899797
- 15. Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 37962. https://doi.org/10.1038/srep37962
- Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 907. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.030
- Zhang C., Gupta A., Seal S. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 5. P. 1853. https://doi.org/10.1111/jace.14778
- Zhang C., Boesl B., Agarwal A. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 17. P. 14798. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.227
- Feng L., Kim J.-M., Lee S.-H. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 4. P. 1129. https://doi.org/10.1111/jace.14144
- Shahedifar V, Kakroudi M.G. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2018. V. 71. P. 15. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.10.025
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1697. https://doi.org/10.1134/S0036023619140079
- 22. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г. и др. Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции. М., 2020.
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 2. P. 1088. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 446. https://doi.org/10.1134/S0036023620030146
- Liu H.-L., Liu J.-X., Liu H.-T. et al. // Scripta Mater. 2015. V. 107. P. 140. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.06.005
- 26. *Xiang M., Gu J., Ji W. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 7. P. 8417.
 - https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.035
- Ghassemi Kakroudi M., Dehghanzadeh Alvari M., Shahedi Asl M. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 3. P. 3725. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.093
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 82. № 3. P. 748. https://doi.org/10.1007/s10971-017-4367-2
- 29. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1134/S0036023618010187

- 30. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 386. https://doi.org/10.1007/s10971-019-05029-9
- 31. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1849. https://doi.org/10.1134/S0036023619140109
- 32. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 5. P. 661. https://doi.org/10.1134/S0036023611050214
- 33. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 11. P. 1681. https://doi.org/10.1134/S0036023611110258
- 34. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Derbenev A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 10. P. 1143. https://doi.org/10.1134/S0036023613100215
- 35. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Petrichko M.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1317. https://doi.org/10.1134/S0036023619110196
- 36. Li F., Liu J., Huang X. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 10. P. 5746. https://doi.org/10.1111/jace.16488
- 37. *Zhang X.-F., Chen Z., Feng Y. et al.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 1. P. 1068. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03375
- Miao Y., Yang Z., Rao J. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 5. P. 4372. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.083
- Chandrasekar M.S., Srinivasan N.R. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 7. P. 8900. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.145
- 40. Kong Y., Zhong Y., Shen X. et al. // Mater. Lett. 2013. V. 99. P. 108.
- https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.047
 41. *Kong Y., Zhong Y., Shen X. et al.* // J. Porous Mater. 2013. V. 20. № 4. P. 845.
- https://doi.org/10.1007/s10934-012-9660-4 42. *Badhe Y., Balasubramanian K.* // RSC Adv. 2014. V. 4.
- 42. Baane 1., Balasubramanian K. // KSC Adv. 2014. V. 4 № 55. P. 28956. https://doi.org/10.1039/C4RA03316G
- Liu B., Ju W., Zhang J. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 83. № 1. P. 100. https://doi.org/10.1007/s10971-017-4400-5
- 44. Wang D.H., Fu X. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 194–196. P. 562. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.194-196.562
- 45. *Mojarad B.S., Nourbakhsh A., Kahrizsangi R.E. et al.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 4. P. 5287. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.007
- 46. *Zhang Y., Yuan Z., Zhou Y.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 6. P. 7873. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.134
- 47. *Zhou M., Rodrigo P.D.D., Wang X. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 8. P. 1949. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.028
- 48. *Wang X., Lu M., Qiu L. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 1. P. 122. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.017
- Zhong J., Peng Y., Zhou M. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2014. V. 190. P. 309. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.029

657

- Zhong J., Liang S., Zhao J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 12. P. 3407. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.047
- 51. Ang C., Seeber A., Williams T. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 12. P. 2875. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.015
- 52. *Li F, Huang X.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 4. P. 1103. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.031
- Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 3. P. 307. https://doi.org/10.1134/S0036023612030278
- 54. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Ezhov Y.S. et al. // Phys. At. Nucl. 2015. V. 78. № 12. P. 1357. https://doi.org/10.1134/S106377881512011X

- 55. Aleshina L.A., Loginova S.V. // Crystallogr. Reports. 2002. V. 47. № 3. P. 415. https://doi.org/10.1134/1.1481927
- 56. *Fedorov T.F.* Carbon–Hafnium-Tantalum Ternary Alloy Phase Diagram 1000C. ASM Alloy Phase Diagrams Cent., 2007.
- 57. *Гусев А.И.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 579.
- 58. von Schwarz M., Summa O. // Met. Met. 1933. V. 12. P. 298.
- Ohtaka O., Yamanaka T., Kume S. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1991. V. 99. № 1153. P. 826. https://doi.org/10.2109/jcersj.99.826
- Stephenson N.C., Roth R.S. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1971. V. 27. № 5. P. 1037. https://doi.org/10.1107/S056774087100342X

= НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.02:54.05

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$ (m = 4-9) ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ СООСАЖДЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ

© 2021 г. Н. А. Ломанова^{*a*, *}, М. В. Томкович^{*a*}, А. В. Осипов^{*b*}, В. Л. Уголков^{*b*}, В. В. Панчук^{*c*, *d*}, В. Г. Семенов^{*c*, *d*}, В. В. Гусаров^{*a*}

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

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

^сСанкт-Петербургский государственный университет,

Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

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

Поступила в редакцию 30.11.2020 г. После доработки 29.12.2020 г. Принята к публикации 30.12.2020 г.

Нанокристаллы фаз Ауривиллиуса $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ (m=4-9) синтезированы термическим разложением соосажденной смеси гидроксидов висмута, железа и титана. Средний размер кристаллитов в нанопорошках зависит от m и составляет 50–100 нм. Образцы охарактеризованы с помощью синхронного термического и элементного анализа, рентгенодифракционного и мессбауэровского исследований. Установлено, что начало кристаллизации $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ находится вблизи температуры плавления неавтономной (поверхностной) фазы на основе оксида висмута (450°С). Показано, что соединения $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ с $m \le 5$ кристаллизуются в одну стадию. На первом этапе образования соединений с m > 5 формируется фаза Ауривиллиуса с $m \approx 5$ и аморфная фаза. На втором этапе компоненты аморфной фазы встраиваются в перовскитоподобные блоки фазы Ауривиллиуса с $m \approx 5$, скорее всего, через их наружные перовскитоподобные слои. После дальнейшей термообработки происходит перераспределение компонентов между наружными и внутренними слоями перовскитоподобных блоков. Обнаруженная зависимость механизма формирования нано-кристаллов $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ от их состава может быть использована в технологии направленного синтеза нанокристаллических мультиферроиков.

Ключевые слова: перовскитоподобные оксиды, фазы Ауривиллиуса, BiFeO₃, нанокристаллы, термическое поведение, мессбауэровская спектроскопия **DOI:** 10.31857/S0044457X21050093

введение

Сложные перовскитоподобные оксиды семейства фаз Ауривиллиуса $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ вызывают большой интерес как потенциальные материалы для магнитоэлектроники, фотовольтаики, катализа и т.д. [1–7]. Элементарная ячейка структуры этих соединений состоит из чередующихся висмут-кислородных слоев ($\operatorname{Bi}_2\operatorname{O}_2$)²⁺ и перовскитоподобных блоков ($\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+1}$)²⁻, состоящих из *m* монослоев. Среди известных фаз Ауривиллиуса гомологический ряд $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ обладает наибольшей вариабельностью состава, так как *m* может изменяться от 3 до 9, принимая в том числе и дробные значения [5].

В работе [8] указывается на близость структурных параметров перовскитоподобного блока многослойных фаз Ауривиллиуса (m > 7) и перовскитоподобного BiFeO₃. Последний поэтому может рассматриваться как некоторый предел, к которому приближается гомологический ряд Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti₃O_{3m+3} при $m \to \infty$. В работах [8, 9] понижение термической устойчивости фаз Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti₃O_{3m+3} при увеличении m связывается с метастабильным характером BiFeO₃ [10–13]. Сложность синтеза многослойных фаз Ауривиллиуса (m > 5) обусловлена большим содержанием BiFeO₃ в перовскитоподобном блоке их структуры [14].

Особенности формирования нанокристаллов $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ с m < 5 в условиях методов "мягкой химии" описаны во многих работах [15–25]. В работе [24] описан механизм формирования $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ (m = 6) в гидротермальных

условиях через серию промежуточных продуктов c m < 6, имеющих существенные различия в морфологии частиц. Следует отметить, что такая этапность характерна и для синтеза фаз Ауривиллиуса $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$ с большим числом слоев в перовскитоподобном блоке методом твердофазных химических реакций [14, 26]. Однофазный продукт на основе многослойных фаз Ауривиллиуса сложно получить как высокотемпературным методом твердофазного синтеза [8, 26, 27], так и при применении низкотемпературных методов [25]. По-видимому, это связано с потенциальной возможностью формирования при их синтезе многокомпонентной смеси на основе фаз, реализующихся в системе $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - TiO_2$. К ним относятся, например, соединения Bi₁₂TiO₂₀/Bi₂₅FeO₃₉, Bi₂Ti₂O₇, BiFeO₃, Bi₂Fe₄O₉ и др. [2, 9, 10, 13, 25]. Изучение особенностей формирования слоистой перовскитоподобной структуры в условиях "мягкой химии" является важной задачей для развития технологии материалов на основе фаз Ауривиллиуса.

Как показано в ряде работ [28-37], для определения механизма химических превращений в сложных железосодержащих перовскитоподобных оксидах полезную информацию дает мессбауэровское исследование состояния железа. В работах [3, 6, 27, 29, 31] установлено, что важным фактором, влияющим на устойчивость фаз Ауривиллиуса, является распределение катионов Fe³⁺ и Ti⁴⁺ по внутренним и внешним позициям перовскитоподобного блока, в частности, показано, что характер распределения ионов Fe³⁺ в структуре резко изменяется при $m \approx 5$, а при $m \rightarrow 9$ их распределение по структурно-неэквивалентным позициям приближается к чисто случайному, при этом устойчивость фаз Ауривиллиуса понижается. Связь между процессом образования нанокристаллов $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$ и распределением катионов в структуре ранее не исследовалась.

Целью работы являлось определение механизмов формирования нанокристаллических фаз Ауривиллиуса состава $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ (m = 4-9) при термическом разложении соосажденной смеси гидроксидов висмута, железа и титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили в несколько этапов. На первом этапе готовили растворы исходных компонентов. В качестве исходных веществ использовали пятиводный нитрат висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ квалификации "ч.", девятиводный нитрат железа(III) Fe(NO_3)_3 · 9H_2O квалификации "ч." и тетраизопропоксид титана Ti[OCH(CH_3)_2] (97%). Нитраты растворяли в разбавленной азотной кислоте с концентрацией 0.1 моль/л (pH < 2), тетраизопропоксид титана для предотвращения гидролиза растворяли в этиловом спирте. Полученные исходные растворы смешивали в пропорциях, обеспечивающих соотношение катионов железа, висмута и титана, отвечающее формулам соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$ (m = 4, 5, 6, 7, 8, 9). Далее растворы медленно вливали в раствор аммиака с постоянным перемешиванием и контролем значения pH > 8. Полученные осадки промывали на фильтре дистиллированной водой и высушивали. Полученные таким образом порошки подвергали термообработке в режиме нагрев-изотермическая выдержка-охлаждение в диапазоне температур 450-890°C в зависимости от степени завершенности процесса образования целевого продукта. Изотермическая выдержка составляла 1 ч при каждой температуре.

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200 с приставкой EDAX).

По данным рентгеновской дифракции (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 15.401$ нм) определяли фазовое состояние образцов и рассчитывали параметры элементарных ячеек с использованием программного комплекса PDWin 4.0. Размеры кристаллитов определяли по формуле Шеррера на основании данных об уширении линий рентгеновской дифракции.

Термическое поведение соосажденных гидроксидов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) совместно с термогравиметрией (ТГ) в диапазоне температур 25–1250°С в воздушной среде со скоростью нагрева 10 град/мин (анализатор Netzsch STA 429). Анализ проводили в режиме термопрограммируемого нагрева и охлаждения образцов.

Мессбауэровское исследование выполняли на спектрометре Wissel в геометрии на поглощение при комнатной температуре (источник ⁵⁷Со в матрице родия, величины изомерных сдвигов (*IS*) определены относительно *IS* α -Fe).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нанокристаллические порошки фаз Ауривиллиуса, номинальное соотношение элементов в которых задавалось по стехиометрии соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ с m = 4, 5, 6, 7, 8 и 9 (табл. 1, образцы 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответственно), получали разложением соосажденых гидроксидов.

Термограммы (ДСК/ТГ) высушенных осадков показаны на рис. 1, из которого видно, что до 450°С на кривых ТГ фиксируются два накладывающихся эффекта потери массы, связанные, повидимому, с потерей адсорбированной воды и разложением гидроксидов. На кривых ДСК при ~450°С фиксируется начало хорошо выраженно-го экзотермического эффекта с экстремумом око-

Габли	ца 1. Состав, усле	овия си	интеза, размерные пај	раметры нанокрист	аллов фаз Ауривилл	іиуса Ві _{<i>m</i> -}	$+ {}_{1}{\rm Fe}_{m-3}{\rm Ti}_{3}{\rm O}_{3m+1}$	3	
Ž	Номинальный состав	ш	Состав по данным ЕDX*	Примесные и промежуточные фазы	Метод синтеза	$T_{s0}^{**, \circ C}$	$T_{\text{cnhr}}^{***, \circ}$ C; t, t	d (D)****, нм	Источник
I	${\rm Bi_4Ti_3O_{12}}$	3	I	I	Соосаждение	450	450; 10/800; 1	50/124	[25]
_				Bi_2O_3	Соосаждение	600	750; 2	20	[15]
_				I	Гидротермальный	100	180; 48	>100	[16]
_				$Bi_2Ti_2O_7$	Соосаждение	470	650; 1	~ 100	[18]
-	$Bi_5FeTi_3O_{15}$	4	${ m Bi}_{4.9}{ m Fe}_{1.1}{ m Ti}_{3.0}{ m O}_{15}$	I	Соосаждение	450	890; 1	>100	Ι
_				Ι	Гидротермальный	180	900	>100	[20]
_				$Bi_2O_2CO_3$	Золь-гель	500	180; 72	>100 (микроцветы)	[22]
_							160; 15	>100 (наноцветы)	
							160; 15	20-40 (наночастицы)	[22]
ç	Bi Fe Ti O	v	Bi. Fe. Ti. O.	I	Соосампение	450	890-1		I
1	D161 V2 113 V 18	r	D15.61 V1.4 113.0 16.6		COCCUMPTINIC	001	1,070		
ŝ	$Bi_7Fe_3Ti_3O_{2l}$	9	$Bi_{6.8}Fe_{2.6}Ti_{3.0}O_{20.1}$	ф. Аурив. с <i>m</i> < 6 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Соосаждение	460	850; 1	86	Ι
				Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ Bi ₅ FeTi ₃ O ₁₅ Bi ₂₅ FeO ₄₀	Гидротермальный	200	200; 48	>100 (наношельф)	[15]
4	${\rm Bi_8Fe_4Ti_3O_{24}}$	٢	$Bi_{7.6}Fe_{3.9}Ti_{3.0}O_{23.3}$	ф. Аурив. с <i>m</i> < 6 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Соосаждение	460	850; 1	80	I
5	Bi ₉ Fe ₅ Ti ₃ O ₂₇	∞	$Bi_{9.7}Fe_{5.5}Ti_{3.0}O_{29.0}$	ф. Аурив. с <i>m</i> < 6 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Соосаждение	460	850; 1	75	I
9	$\mathrm{Bi_{10}Fe_6Ti_3O_{30}}$	6	$Bi_{10.8}Fe_{7.3}Ti_{3.0}O_{33.2}$	ф. Аурив. с <i>m</i> < 6 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Соосаждение	460	850; 1	53	I
_	BiFeO ₃	8	I	Bi ₂₅ FeO ₃₉ Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Соосаждение	600	600; 0.1–0.15	<50	[46]
_				Bi ₂₅ FeO ₃₉ Bi ₂ O ₂ CO ₃	Раств. горен.	450	550; 0.2 420	70 20	[42]
_				Ι	Гидротерм.	420		20	[36]
_				${ m Bi}_{25}{ m FeO}_{39}$	у3-распыление	500	750	>100 (полые сферы)	[45]
* C ** T *** T ? **** d	редний элементнь «0 – температура н: инт – температура (D) – размер крист	ый соста ачала к синтеза галлито	ив образца с расчетом с ристаллизации. а. в или частиц целевого	одержания кислоро. продукта.	да по зарядовой комп	енсации.			

660

ЛОМАНОВА и др.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 5

²⁰²¹

ло 500°С, относящегося к процессу формирования кристаллических фаз Ауривиллиуса в системе Bi_2O_3 — Fe_2O_3 — TiO_2 из продуктов дегидратации соосажденных гидроксидов. Это подтверждает анализ приведенных на рис. 2а рентгеновских дифрактограмм, на которых после термообработки соосажденной смеси при 450°С (1 ч) наблюдаются хорошо выраженные рефлексы соединений со структурой фаз Ауривиллиуса. Характер фоновой кривой на дифрактограммах указывает на присутствие в образцах также и аморфной фазы.

Следует отметить, что несмотря на то, что максимум тепловыделения на термограммах всех образцов находится в одной температурной области, вид зависимости экзотермического эффекта от температуры на термограммах различается (рис. 1). В образце 1, состав которого, как следует из данных элементного анализа (табл. 1), близок к составу четырехслойной фазы Ауривиллиуса, данный эффект размыт и плохо определяется. В образце 2 с номинальным составом, отвечающим m = 5, этот пик достаточно узкий.

Для образцов 3-6 (m > 5) на кривой ДСК наблюдается уширенный пик, растянутый в высокотемпературную область, который можно рассматривать, как наложение двух или большего числа экзотермических эффектов. В высокотемпературной области на термограммах наблюдаются интенсивные эндотермические эффекты с началом около 940-1040°С в зависимости от состава образцов. В соответствии с данными о квазибинарном разрезе BiFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ [9] диаграммы состояния системы Ві₂O₃-Fe₂O₃-TiO₂, они отвечают началу перитектического плавления фаз Ауривиллиуса. При этом на термограммах образцов, состав которых соответствует многослойным фазам, можно выделить серию эндотермических эффектов, связанных с последовательным перитектическим плавлением фаз Ауривиллиуса, протекающим с образованием фаз Ауривиллиуса с меньшим числом слоев в перовскитоподобном блоке.

После окончательного расплавления образцов наблюдается небольшая потеря массы на кривых TГ, связанная с испарением компонентов расплава, главным образом оксида висмута [38–40]. При охлаждении образовавшегося расплава ниже точки его равновесной кристаллизации в образцах наблюдаются экзотермические пики, отвечающие кристаллизации фаз Ауривиллиуса. В соответствии с диаграммой состояния системы $Bi_4Ti_3O_{12}$ — $BiFeO_3$ [9], эти пики соответствуют кристаллизации соединений с меньшими значениями *m*. В качестве примера данный процесс показан для образца 6 на вкладке к рис. 1.

В табл. 1 приведены данные об условиях формирования нанокристаллов фаз Ауривиллиуса при использовании разных методов "мягкой химии". Следует отметить, что температура начала формирования фаз Ауривиллиуса (Т_{s0}) коррелирует во всех рассмотренных случаях с температурой плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы на основе оксила висмута (460 \pm 40°C [41]), при которой стартует процесс формирования сложных висмутсодержащих перовскитоподобных оксидов при использовании низкотемпературных методов синтеза [25, 36, 42-45]. Можно видеть, что, независимо от состава этих фаз, в большинстве систем наблюдаются близкие значения температуры начала их образования $T_{s0} =$ = 450-600°С (табл. 1). Некоторый разброс данных в значениях температуры T_{s0} , по-видимому, может быть связан с формированием примесных фаз в реакционной композиции.

Рентгеновские дифрактограммы образцов после завершающей стадии синтеза приведены на рис. 26. Анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что наряду с целевым продуктом при образовании фаз Ауривиллиуса $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$ с m > 5 в некоторых образцах обнаруживаются небольшие количества примесной фазы Bi₂Fe₄O₉. Наличие примесной фазы потенциально может быть связано либо с нарушением заданной стехиометрии образцов на этапе синтеза, в частности, из-за высокой летучести оксида висмута [38], либо с кинетическими затруднениями образования фаз Ауривиллиуса с большим содержанием BiFeO₃ в перовскитоподобном блоке, что подробно анализировалось в работах [14, 26]. Варианты возможных примесных фаз при формировании соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$ в различных условиях приведены в табл. 1.

Полученные в работе (рис. 2б) и литературные (табл. 1) данные показывают, что при синтезе соединений $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ с $m \le 5$ примесные фазы образуются реже и в меньших количествах, чем при m > 5. Причем в случае синтеза фаз Ауривиллиуса с m < 5 после термообработки выше 700°С примесные компоненты расходуются на формирование основной фазы. При синтезе BiFeO₃ примесные фазы, как правило, образуются в большем количестве (табл. 1), что затрудняет формирование однофазного материала. Исключение составляет синтез этого соединения в гидротермальных условиях и при использовании методов высокоинтенсивного смешения реагентов при их соосаждении [46, 47].

На рис. 3 приведены зависимости V = V(m)объема элементарной ячейки V фаз Ауривиллиуса от *m* после низкотемпературной (*I*) и высокотемпературной (*2*) обработки образцов. Можно видеть, что обе зависимости совпадают до значения $m \approx 5$. При m > 5 значения V = V(m) зависимости *I* практически не меняются, а зависимость *2* имеет линейный вид на всем интервале изменения ве-



Рис. 1. Кривые ДСК/ТГ образцов исходной композиции в режиме нагрева. На вставке показан режим охлаждения для образца 6.

личины *m* и хорошо описывает как полученные в работе экспериментальные результаты, так и данные работ [27, 29, 45]. Из этого можно заключить, что после низкотемпературной обработки сооса-

жденных гидроксидов с соотношением катионов, отвечающим соединению $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с m > 5, формируются фазы Ауривиллиуса с $m \approx 5$ (рис. 3, кривая *I*).



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов после термообработки при 450°С (а) и 850-890°С (б).

Непрореагировавшие при данных температурах компоненты образуют аморфную фазу. Дальнейшая высокотемпературная обработка этих образцов приводит к образованию фаз Ауривиллиуса с объемом элементарной ячейки, соответствующим целевому продукту (рис. 3, кривая 2). Таким образом, полученные результаты показывают, что по характеру образования фаз Ауривиллиуса соединение $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$ (m = 5) является граничным с точки зрения механизма формирования соедине-



Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки V фаз Bi_{*m* + 1}Fe_{*m* - 3}Ti₃O_{3*m* + 3} от номинального значения *m* на разных этапах термообработки: 1 - 450; 2 - 850 - 890°C.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 5 2021

ний гомологического ряда $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$. При $m \leq 5$ эти соединения формируются сразу после дегидратации гидроксидов при ~450°С в один этап, а при m > 5 после дегидратации гидроксидов сначала образуется кристаллическая фаза, состав которой отвечает фазе Ауривиллиуса с $m \approx 5$, и аморфная фаза. И только последующая более длительная и высокотемпературная обработка приводит к формированию фазы Ауривиллиуса заданного состава вследствие встраивания в перовскитоподобный блок компонентов из аморфной фазы. Схематически данный процесс представлен на рис. 4.

Отметим, что полученный результат согласуется с данными работ [14, 26], в которых синтез фаз Ауривиллиуса проводили разными методами. Это показывает, что независимо от условий формирования многослойных соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$ с m > 5 их синтез проходит через стадию образования фаз Ауривиллиуса с меньшим значением *m*. В частности, в работе [24] установлено, что формирование нанокристаллов $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ (*m* = 6) в гидротермальных условиях протекает через серию промежуточных продуктов, основными из которых являются Bi₄Ti₃O₁₂ (*m* = 3) и Bi₅FeTi₃O₁₅ (*m* = 4) (табл. 1). В работе [26] была описана аналогичная этапность формирования этого соединения при протекании твердофазной химической реакции в смеси оксидных реагентов - от формирования сначала соединений с меньшим числом слоев в перовскитоподобном блоке с последующим встраиванием в него компонентов исходных фаз. Так как этапный механизм форми-



Рис. 4. Схема процесса формирования соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$.

рования соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ с большими значениями *m* характерен для различных методов синтеза, можно сделать заключение, что особенности фазообразования в данном случае зависят главным образом от особенностей строения самих фаз Ауривиллиуса в рассматриваемой системе.

Для уточнения связи между особенностями формирования фаз Ауривиллиуса с большим числом слоев в перовскитоподобном блоке (m > 5) и параметрами их строения был проведен мессбауэровский анализ образцов 2 (m = 5) и 4 (m = 7) после их термообработки при 450°С и после высокотемпературной обработки (890°С – образец 2, 850°С – образец 4). Такой выбор связан с тем, что, как показано выше, характер фазообразования при синтезе фаз Ауривиллиуса кардинально изменяется при $m \approx 5$. Приведенные на рис. 5 мессбауэровские спектры представлены дублетными линиями, которые в зависимости от состава и температуры обработки образца могут быть разложены на два или три дублета. Параметры мессбауэровских спектров образцов 2 и 4 и размеры кристаллитов соответствующих фаз Ауривиллиуса приведены в табл. 2 в сопоставлении с литературными данными. Сравнение параметров дублетов D1 и D2 (изомерного сдвига IS, квадрупольного расщепления QS) образцов, термообработанных при 450°C, с литературными данными показывает, что состояние ионов Fe^{3+} в них соответствует состоянию в соединении Bi₆Fe₂Ti₃O₁₈ со структурой фазы Ауривиллиуса (m = 5), т.е. близкие значения параметров имеют оба рассматриваемых образца, хотя их номинальный состав сильно отличается. Этот результат согласуется с описанными выше данными рентгенодифракционного исследования, показывающими, что на начальной стадии синтеза независимо от номинального со-

става в этих образцах формируется фаза Ауривиллиуса со значением $m \approx 5$. Следует отметить, что отличие значений параметров дублетов D1 и D2 от литературных данных состоит только в соотношении долей дублетов, соответствующих ионам Fe³⁺ на внутренних (B1) и внешних (B2) позициях перовскитоподобных блоков (табл. 2). Параметры (IS и OS) третьего дублета (D3) у образца 4, как следует из их сравнения с литературными данными [36], близки по своим значениям к соответствующим параметрам аморфного BiFeO₃. Учитывая, что дублет D2 соединения $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$ (*m* = 5) близок по значению параметров *IS* и *QS* к параметрам одного из дублетов аморфного BiFeO₃, этот дублет можно рассматривать как наложение соответствующих дублетов фазы Ауривиллиуса и аморфной фазы на основе ортоферрита висмута. Используя данные о соотношении долей дублетов аморфного BiFeO₃ [36], можно уточнить соотношение долей дублетов фазы Ауривиллиуса в образце 4 после термообработки при 450°С. После такой корректировки соотношение долей дублетов в образцах 2 и 4 становится приблизительно одинаковым D1 : D2 = 69 : 31. Это соотношение лежит между значениями, характерными для чисто случайного распределения железа по внутренним и наружным слоям перовскитоподобного блока (60:40), и случаем, описанным в [29] для фазы Ауривиллиуса состава Bi₆Fe₂Ti₃O₁₈ (m = 5) после ее длительной термообработки, т.е. после установления близкого к равновесному распределению компонентов между структурнонеэквивалентными позициями – 78 : 22 (табл. 2). Следует отметить, что дальнейшая термообработка образцов 2 и 4 при более высокой температуре приводит к уменьшению отношения D1 : D2 в обоих образцах до значений 56 : 44 и 51 : 49 соответственно. Причем в образце 4 это уменьшение вы-



Рис. 5. Мессбауэровские спектры образцов с номинальным значением m = 5 и 7 после разных стадий термообработки (в скобках указано реальное значение *m*, соответствующее параметрам спектров).

ражено больше, чем в образце 2 (табл. 2). Учитывая наличие некоторого количества аморфной фазы в образцах после термообработки при 450°С, которое, как следует из данных рентгенодифракционного и мессбауэровского исследований, невелико при синтезе соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}c$ $m \leq 5$, но резко возрастает при синтезе фаз Ауривиллиуса с m > 5, указанное выше изменение в распределении ионов железа по позициям можно объяснить следующим образом. При высокотемпературной обработке (850, 890°С) в перовскитоподобные блоки фаз Ауривиллиуса ($m \approx 5$), сформировавшихся при 450°С, встраиваются компоненты из аморфной фазы на основе BiFeO₃. Причем, как можно заключить на основе данных мессбауэровской спектроскопии, встраивание BiFeO₃ происходит, по-видимому, в основном через наружные (В2) слои перовскитоподобных блоков (рис. 5). Более длительная термическая обработка, приводящая к установлению более равновесного распределения компонентов по подрешеткам в фазах Ауривиллиуса, является причиной перераспределения ионов железа и титана между внутренними и внешними слоями в перовскитоподобном блоке. В соответствии с этим ионы железа, как было показано в работе [29], будут иначе распределены по структурнонеэквивалентным позициям. Данный результат показывает, что в зависимости от способа, условий и этапа (продолжительности процесса) синтеза фаз Ауривиллиуса может наблюдаться различное распределение ионов железа и титана между внутренними и наружными слоями перовскитоподобного блока. Это объясняет, по-видимому, наблюдающееся в работах [6, 27, 29] разли-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 66

№ 5

2021

чие в соотношениях компонентов, занимающих позиции В1 и В2.

Важной составляющей исследования процессов формирования нанокристаллических фаз является анализ изменения размеров кристаллитов в ходе фазообразования. Построенная по экспериментальным данным зависимость размеров кристаллитов (d) от температуры (рис. 6) типична для поведения нанокристаллов, размер которых, как правило, увеличивается с повышением температуры синтеза. Для малослойных соединений $(m \le 5)$ с d > 100 нм зависимость d(m) носит оценочный характер, но позволяет охарактеризовать общую тенденцию увеличения размера кристаллитов при нагревании. На рис. 6 можно выделить два вида зависимости *d*(*T*) для соединений Ві_{*m*+1}Fe_{*m*-3}Ti₃O_{3*m*+3} с 3 ≤ *m* ≤ 5 и для фаз Ауривиллиуса с номинальными значениями m > 5. В первом случае наблюдается хорошо заметная тенденция к росту размеров кристаллитов с повышением температуры. Это связано, по-видимому, с увеличением скорости массопереноса между нанокристаллами образовавшейся фазы с ростом температуры синтеза. Во втором случае при *m* > 5 тенденция к росту кристаллитов с повышением температуры менее выражена.

Объяснение подобных различий может быть связано как с затрудненностью процесса перекристаллизации многослойных фаз Ауривиллиуса из-за уменьшения скорости диффузии (так как в сложных оксидных фазах для роста частиц требуется сопряженный массоперенос многих компонентов, чтобы обеспечить постоянство состава кристаллической фазы в процессе диффузии), так и с особенностями описанного выше механизма формирования фаз Ауривиллиуса с

ЛОМАНОВА и др.

Вещество	$m/(m_0)$	<i>Т</i> , °С	Компонент	$\frac{IS \pm 0.02}{\text{MM/c}},$	<i>QS</i> ±0.03, мм/с	A, %	Структурная позиция	Фазовое состояние	<i>d</i> , нм	Источник
Образец 2	5/(5)	450	Дуплет 1	0.410	0.574	69	B(1)	Кристаллическое	39	_
			Дуплет 2	0.280	0.604	31	B(2)			
		890	Дуплет 1	0.406	0.603	56	B(1)	Кристаллическое	116	_
			Дуплет 2	0.314	0.615	44	B(2)			
Bi ₆ Fe ₂ Ti ₃ O ₁₈	5	_	Дуплет 1	0.36	0.56	78	B(1)	Кристаллическое	>100	[29]
			Дуплет 2	0.27	0.63	22	B(2)			
Образец 4	7/(5)	450	Дуплет 1	0.412	0.573	54	B(1)	Кристаллическое +	39	_
			Дуплет 2	0.268	0.571	35	B(2)	+ аморфное		
			Дуплет 3	0.318	1.258	11	—		_	
	7/(7)	850	Дуплет 1	0.406	0.560	51	B(1)	Кристаллическое	80	_
			Дуплет 2	0.322	0.588	49	B(2)			
Bi ₈ Fe ₄ Ti ₃ O ₂₄	7	—	Дуплет 1	0.38	0.57	73	B(1)	Кристаллическое	>100	[29]
			Дуплет 2	0.31	0.61	27	B(2)			
BiFeO ₃	∞	—	Дуплет 1	0.30	1.06	50.9	—	Аморфное	—	[36]
			Дуплет 2	0.32	0.65	49.1	—			

Таблица 2. Параметры разложения мессбауэровских спектров, фазовое состояние и размер кристаллитов веществ

большим числом слоев в перовскитоподобном пакете (m > 5). Поскольку при температуре ~450°С, как было показано выше, формируются нанокристаллы $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \approx 5$ в тех случаях, когда образцы по своему составу соответствуют фазам Ауривиллиуса со значениями m > 5, можно сделать вывод, что рост кристаллитов



Рис. 6. Зависимость размера кристаллитов *d* от температуры синтеза и номинального значения *m* (голубая область – для $m \le 5$, оранжевая область – для m > 5).

в большой степени определяется изменением состава образовавшихся на начальном этапе синтеза соединений путем встраивания в их перовскитоподобные блоки компонентов аморфной фазы.

Таким образом, проведенное исследование процесса синтеза фаз Ауривиллиуса при термообработке соосажденных гидроксидов висмута железа и титана позволило предложить и с помощью синхронного термического анализа, рентгенодифракционного и мессбауэровского исследований обосновать механизм их формирования, схематически представленный на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что формирование фаз Ауривиллиуса при термообработке смеси соосажденных гидроксидов стартует при 450°С после дегидратации гидроксидов. Соединения $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \le 5$ образуются в один этап. Синтез многослойных фаз Ауривиллиуса с m > 5 происходит в два этапа. На первом этапе после разложения соосажденных гидроксидов образуется фаза с $m \approx 5$ и аморфная фаза на основе BiFeO₃. Дальнейшая более высокотемпературная обработка приводит к встраиванию компонентов аморфной фазы в перовскитоподобный блок фазы Ауривиллиуса, что приводит к увеличению числа слоев *m* до получения заданного по синтезу соотношения элементов в соединении $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+3}$. При этом встраивание компонентов происходит через наружные слои перовскитоподобного блока. Поскольку такое встраивание не отвечает равновесному распределению компонентов по структурнонеэквивалентным позициям в перовскитоподобных блоках фаз Ауривиллиуса, на следующем этапе идет процесс установления внутрикристаллического равновесия с перераспределением компонентов в решетке фаз Ауривиллиуса.

конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Keeney L., Smith R.J., Palizdar M. et al. // Adv. Electron. Mater. 2020. V. 6. № 3. P. 1901264. https://doi.org/10.1002/aelm.201901264
- Mitrofanova A.V., Fortal'nova E.A., Safronenko M.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. Р. 1654. [Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. T. 65. № 11. С. 1461.] https://doi.org/10.1134/S0036023620110133
- Pikul T., Dzik J., Guzdek P. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 14. P. 11442. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.008
- 4. *Steciuk G., Boullay Ph., Pautrat A. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 17. P. 8881.
- https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01373
- Shujie Sun, Changhui Liu, Guopeng Wang et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 9. P. 3033. https://doi.org/10.1111/jace.14312
- Birenbaum A.Y., Ederer C. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 214109.
- https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.21410
- Клуагеv А.V., Krasheninnikova O.V., Korokin V.Z. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. Р. 170. [Князев А.В., Крашенинникова О.В., Корокин В.З. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. С. 188.] https://doi.org/10.1134/S0020168514020083
- Lomanova N.A., Morozov M.I., Ugolkov V.L. et al. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. № 2. Р. 189. [Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 225.] https://doi.org/10.1134/S0020168506020142
- Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. Р. 616. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. С. 661.] https://doi.org/10.1134/S0036023611040188
- Meera A.V., Ganesan Rajesh, Gnanasekaran T. // J. Alloys Compd. 2019. V. 790. P. 1108. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.205
- 11. Selbach S.M., Einarsrud M.-A., Grande T. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 1. P. 169. https://doi.org/10.1021/cm802607p
- Akbashev A.R., Kaul A.R. // Russ. Chem. Rev. 2011.
 V. 80. Р. 1159. [Акбашев А.Р., Кауль А.Р. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 12. С. 1211.] https://doi.org/10.1070/RC2011v080n12ABEH004239
- Haumont R., Saint-Martin R., Byl C. // Phase Transitions. 2008. V. 81. P. 881. https://doi.org/10.1080/01411590802328642

- Morozov M.I., Gusarov V.V. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. № 7. Р. 723. [Морозов М.И., Гусаров В.В. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 7. С. 867.] https://doi.org/10.1023/A:1016252727831
- Chen Zhi-hui, Qiu Jun-fu, Liu Cheng et al. // Ceram. Int. 2010. V. 36. P. 241. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.022
- Chen Zh., Yu Y., Hu J. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2009. V. 117. № 3. P. 264. https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.264
- 17. Kan Y., Wang P., Li Y. et al. // Mater. Lett. 2002. V. 56. P. 910.

https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00636-5

- Zhang F., Karaki T., Adachi M. // Jpn. J. Appl. Phys. 2006. V. 45. № 9B. P. 7385. https://doi.org/10.1143/JJAP.45.7385
- García-Guaderrama M., Fuentes-Cobas L., Montero-Cabrera M.E. et al. // Integrated Ferroelectrics. 2005. V. 71. № 1. P. 233. https://doi.org/10.1080/10584580590965401
- Sun S., Wang W., Xu H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17835. https://doi.org/10.1021/jp807379c
- Hailili R., Wang Zh.-Q., Xu M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 21275. https://doi.org/10.1039/c7ta06618j
- Zhang H., Ke H., Ying P. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 85. P. 132. https://doi.org/10.1007/s10971-017-4530-9
- Thomazinia D., Gelfuso M.V., Eiras J.A. // Powder Technol. 2012. V. 222. P. 139. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.02.021
- 24. Li X., Ju Zh., Li F. et al. // J. Mater.Chem. A. 2014. V. 2. P. 13366. https://doi.org/10.1039/c4ta01799d
- 25. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Ugolkov V.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 6. Р. 831. [Ломанова Н.А., Томкович М.В., Уголков В.Л. и др. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 6. С. 673.] https://doi.org/10.1134/S1070427217060015
- Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 10. Р. 1541. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1634.] https://doi.org/10.1134/S0036023610100086
- Mazurek M., Jartych E. // Nukleonika. 2017. V. 62. № 2. P. 153. https://doi.org/10.1515/nuka-2017-0023
- Paneva D., Dimitrov M., Velinov N. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 217. P. 012043. https://doi.org/10.1088/1742-6596/217/1/012043
- Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V. et al. // J. Alloys Compd. 2012. V. 528. P. 103. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.040
- 30. *Prajapat D., Sagdeo A., Raghavendra Reddy V.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 15. P. 19093. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.154
- Jartych E., Pikula T., Mazurek M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 342. P. 27. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.046

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 5 2021

- 32. *Saha J., Jana Y.M., Mukherjee G.D. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 240. № 15. P. 122286. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122286
- 33. Albadi Y., Sirotkin A.A., Semenov V.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 1290. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2900-x
- Martinson K.D., Ivanov V.A., Chebanenko M.I. et al. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 6. P. 694. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-6-694-700
- Pikula T., Malesa B., Oleszak D. et al. // Solid State Commun. 2016. V. 246. P. 47. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.08.001
- 36. Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P. et al. // Chem. Eng. Process. – Process Intensif. 2019. V.143. P. 107598 https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107598
- 37. Koval V., Shi Y., Skorvanek I. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 8466. https://doi.org/10.1039/D0TC01443E
- Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I. et al. // Thermochim. Acta. 2020. V. 685. P. 178531. https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178531
- 39. Kargin Yu.F, Ivicheva S.N., Volkov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 5. Р. 619. [Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Волков В.В. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 691.] https://doi.org/10.1134/S0036023615050083

- 40. Risold D., Hallstedt B., Gauckler L.J. et al. // JPE. 1995. V. 16. P. 223. https://doi.org/10.1007/BF02667306
- 41. *Gusarov V.V., Suvorov S.A.* // J. Appl. Chem. 1990. V. 63. № 8. P. 1560.
- Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al. // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. № 17. https://doi.org/10.1007/s11051-018-4125-6
- 43. *Matin M.A., Rhaman M.M., Hossain M.N. et al.* // Trans. Electr. Electron. Mater. 2019. V. 20. P. 485. https://doi.org/10.1007/s42341-019-00140-8
- 44. Egorysheva A.V., Kuvshinova T.B., Volodin V.D. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 3. Р. 310. [Егорышева А.В., Кувшинова Т.В., Володин В.Д. и др. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 3. С. 316.] https://doi.org/10.1134/S0020168513030035
- 45. Dmitriev A.V., Vladimirova E.V., Kandaurov M.V. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 777. № 10. P. 586. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.387
- 46. Proskurina O.V., Tomkovich M.V., Bachina A.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 11. Р. 2507. [Проскурина О.В., Томкович М.В., Бачина А.К. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 11. Р. 1761.] https://doi.org/10.1134/S1070363217110019
- Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Il'ina T.S. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. Р. 2139. [Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 10. С. 1699.] https://doi.org/10.1134/S1070363218100183

_ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ___ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК [54.057+661.882.22-14/23-14+544.77.022.52]:631.81:632.934.1

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ФИТОПРОТЕКТОРНЫЕ ФУНКЦИИ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА И ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. О. А. Шилова^{*a*, *b*}, Г. Г. Панова^{*c*}, С. В. Мякин^{*b*, *d*}, А. С. Коваленко^{*a*}, А. М. Николаев^{*a*, *e*, *, В. П. Челибанов^{*f*}, И. В. Челибанов^{*f*}, Е. А. Ясенко^{*f*}, Д. Л. Корнюхин^{*g*}, А. М. Артемьева^{*g*}, А. С. Журавлева^{*c*}, О. Р. Удалова^{*c*}, А. Е. Баранчиков^{*h*}, Т. В. Хамова^{*a*}}

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

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

^сАгрофизический научно-исследовательский институт, Гражданский пр-т, 14, Санкт-Петербург, 195220 Россия

^dИнститут аналитического приборостроения РАН, Рижский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190103 Россия ^eСанкт-Петербургский государственный университет,

Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^fAO "ОПТЭК" (Инструменты для научных исследований),

Малый пр-т Васильевского острова, 58, Санкт-Петербург, 199178 Россия

⁸Всероссийский институт генетических ресурсов растений им. Н.И. Вавилова,

Большая Морская ул., 42, Санкт-Петербург, 190031 Россия

^hИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: floijan@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2020 г. После доработки 07.12.2020 г. Принята к публикации 08.12.2020 г.

Проведено комплексное исследование фазового состава, морфологии и текстуры нанопорошка диоксида титана, полученного осаждением из водного раствора TiCl₄, в сравнении с двумя коммерческими порошками. Изучены кислотно-основные свойства поверхности, заряд и изменение размера наночастиц нанопорошков диоксида титана в процессе их агрегации в водных суспензиях. Проведен сравнительный анализ влияния изученных характеристик нанопорошков на их фотокаталитическую активность и фитопротекторные свойства.

Ключевые слова: нанопорошки TiO₂, анатаз, рутил, кислотно-основные свойства поверхности, заряд поверхности, агрегативная устойчивость, кислотные и основные центры Бренстеда и Льюиса, водные суспензии, фотокаталитическая активность, фитопротекторные свойства **DOI:** 10.31857/S0044457X21050184

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана в наноразмерном состоянии и материалы на его основе уже несколько десятилетий являются объектом многочисленных исследований [1–7]. Это связано прежде всего с его фотокаталитической активностью. Под действием ультрафиолетового излучения в материалах и покрытиях на основе наноразмерного диоксида титана, преимущественно в кристаллической фазе анатаза, происходит генерация активных форм кислорода, поверхность приобретает супергидрофильные свойства. Благодаря этому материалы и покрытия на основе нанодисперсного диоксида титана находят применение как бактерицидные, фунгицидные и обеспечивающие эффект самоочистки поверхности.

В последние годы нанодисперсный диоксид титана стали апробировать в качестве адаптогенов и стимуляторов роста в препаратах, используемых для предпосевной обработки семян и проростков растений [8–11]. Чаще всего для этой цели используют водные суспензии наночастиц диоксида титана, в том числе модифицируют поверхность наночастиц для повышения седиментационной устойчивости суспензий и/или обогащения ее полезными для растений микроэлементами. Данный подход был продемонстрирован в работе [8] на примере двух материалов на основе

наночастиц диоксида титана со структурой анатаза размером ~5-10 нм, образующих в водных суспензиях агрегаты размером до ~210-240 нм и обладающих значениями ζ-потенциала от -10 до 8.5 мВ в зависимости от степени кристалличности. Полученные результаты показывают перспективность применения наночастиц диоксида титана (в определенных концентрациях) в составе биологически активных препаратов, способствующих борьбе с грибковыми инфекциями. По данным [11], использование кремнезолей на основе гидролизованного тетраэтоксисилана с добавкой нанодисперсного диоксида титана для предпосевной обработки семян пекинской капусты повышает количество эпифитных микроорганизмов на поверхности семян, увеличивая тем самым долю полезных бактерий, которые переводят органические и минеральные соединения азота в химические соединения, доступные для питания растений. Поскольку наночастицы диоксида титана используются преимущественно в виде водных суспензий, особый интерес представляет исследование свойств, приобретаемых наночастицами при взаимодействии с водной средой, включая заряд поверхности, изменение размера в процессе агрегации, а также изменение рН водной среды, оказывающее значительное влияние на растения.

Цель настоящей работы — сравнительное исследование влияния фазового состава, морфологии, текстуры и кислотно-основных свойств поверхности трех нанопорошков диоксида титана с различной структурой на их фотокаталитическую активность и изменение коллоидных характеристик при взаимодействии с водой, а также на фунгицидные, бактерицидные и фитопротекторные свойства. Полученные данные в перспективе могут найти применение при создании препаратов на основе нанопорошков диоксида титана для использования в растениеводстве открытого и защищенного грунта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок диоксида титана (1) получали методом химического осаждения из водного раствора TiCl₄. Для этого на первом этапе 15 мл 12 M раствора HCl растворяли в 300 мл дистиллированной воды. В полученный таким образом 2 M раствор HCl по каплям добавляли 15 мл охлажденного до 5°C TiCl₄ при постоянном перемешивании при 0°C. На втором этапе проводили осаждение путем добавления по каплям 200 мл 6.25%-ного раствора аммиака при постоянном перемешивании и температуре 0°C. Величина рН реакционной смеси в конце процесса осаждения была равна 10. В ходе осаждения образовался осадок TiO₂ белого цвета, который отделяли от маточного раствора фильтрованием с использованием воронки Бюхнера и фторопластового фильтра, а затем промывали дистиллированной водой 3 раза и сушили в сушильном шкафу при 100°С.

Полученный порошок (1) исследовали в сравнении с коммерческими порошками диоксида титана (2 и 3) производства Plasmotherm (Россия), которые существенно отличаются по свойствам. Порошки сравнения были выбраны исходя из характеристик (размер наночастиц и фазовый состав), указанных производителем. Однако структура и свойства этих порошков сравнения были исследованы наряду с синтезированным порошком 1.

Фазовый состав и кристаллическую структуру порошков изучали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (Cu K_{α} -излучение, $2\theta = 20^{\circ}-80^{\circ}$, шаг 0.0075°, выдержка 7 с, параметры решетки рассчитывали методом наименьших квадратов с помощью программного комплекса PDWin), а морфологию синтезированных нанопорошков – методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) высокого разрешения на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra 120. При расчете размеров областей когерентного рассеяния (**ОКР**) были использованы рефлексы 101 и 110 для анатаза и рутила соответственно.

Размер частиц, их морфологию и степень агломерации оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40 с детектором Oxford Instruments X-MAX (80 мм²) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Удельную поверхность и пористость исследуемых материалов анализировали методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Nova 1200е. Перед измерениями проводили дегазацию образца при 150°С в вакууме в течение 15.5 ч. Определение удельной площади поверхности образцов (S_{yg}) проводили с использованием моделей Брунауэра–Эммета–Теллера (по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота p/p_0 0.07–0.25) и Лэнгмюра. Удельный объем пор измеряли при парциальном давлении азота $p/p_0 = 0.995$.

Кислотно-основные свойства поверхности синтезированных порошков были охарактеризованы по кинетике изменения pH суспензии [12, 13], получаемой при введении навесок порошков массой ~30 мг в 30 мл дистиллированной воды с исходным значением pH ~6.5 при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Измерения pH суспензии проводили на pH-метре "Мультитест" ИПЛ-301 (НПП "СЕМИКО" Россия) через 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 с и далее через каждые 30 с в интервале от 1 до 5 мин и через каждые 60 с в течение последующих 5 мин после погружения навески порошка.

Агрегативную и седиментационную устойчивость водных суспензий исследовали методами динамического и электрофоретического рассеяния света с использованием прибора NanoBrook 90 Plus Zeta путем измерения среднего значения гидродинамического диаметра и С-потенциала частиц в суспензиях. Концентрации нанопорошков в суспензиях (3.0, 1.0, 0.3, 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001 г/л) для этих исследований были выбраны из расчета перспективности их использования в агротехнологиях. Было изучено влияние мощности УЗ-диспергирования на исследуемые характеристики. В первом варианте суспензии с концентрацией 1.0 и 0.1 г/л получали методом ультразвукового диспергирования нанопорошков в дистиллированной воде в течение 20 мин с использованием УЗ-ванны (240 Вт, 40 кГц). Измерения проводили через 3 сут после установления равновесия. Второй вариант исследования предусматривал более интенсивное ультразвуковое воздействие с помощью УЗ-диспергатора И100-840 (рабочая частота 22 кГц, 5 мин). Измерения проводили после выдержки в течение 20 мин.

Фотокаталитическую активность исследуемых нанопорошков оценивали по количеству выделяемого под действием ультрафиолетового излучения синглетного кислорода, подавляющего развитие патогенной флоры. Измерения проводили с использованием оборудования фирмы ЗАО "ОПТЭК", включающего генератор синглетного кислорода ГСК-1 и хемилюминесцентный газоанализатор синглетного кислорода 102. Одинаковые навески (по 2 мг) порошка диоксида титана и эталона (нанопорошок TiO₂ P-25 Degussa®) по отдельности наносили на пористые фторопластовые мембраны, которые поочередно помещали в генератор ГСК-1, где их освещали светодиодной матрицей фирмы CHANSON (P = 10 Вт, $\lambda = 365$ нм). Предварительно осушенный и очищенный с помощью угольного фильтра от активных форм кислорода воздух прокачивали через мембрану и подавали в газоанализатор синглетного кислорода. Синглетный кислород образовывался в мембране при взаимодействии фотокатализатора, активированного УФ-излучением, с молекулами обычного триплетного кислорода в прокачиваемом воздухе [14].

Бактерицидные и фунгицидные свойства исследуемых веществ с концентрациями 0.003, 0.03, 0.3 и 3.0 г/л оценивали с применением в качестве тест-объектов двух фитопатогенов: возбудителя сосудистого бактериоза капусты Xanthomonas campestris pv. campestris (штамм 5212) и возбудителя темно-бурой пятнистости ячменя и корневой гнили гриба Cochliobolus sativus (S. Ito & Kurib.) Drechsler ex Dastur по методикам, описанным в

[15, 16]. Влияние обработки семян суспензиями нанопорошков на устойчивость растений к поражению фитопатогенными микроорганизмами оценивали с помощью методики, описанной в [16] на примере белокочанной капусты сорта Репса de Povoa. Семена капусты высевали в кассеты (12 семян на 1 ячейку кассеты объемом 150 см 3). наполненные субстратом на основе верхового торфа низкой степени разложения, зараженного возбудителями черной ножки капусты грибными патогенами (Pyhtium debaryanum Hesse, Olpidium brassicae Wor., Phizoctonia aderholdii Kolosh., Leptosphaeria maculans (Sowerby) P.Karst., Fusarium sp.). Кассеты обильно поливали и помещали в растильную камеру, в которой поддерживали постоянную температуру воздуха +18°С и режим день/ночь -16 ч/8 ч. Оценку проводили на 21-е сутки после появления всходов. Учитывали два показателя: число растений и степень поражения по шкале ВИР (1-отсутствие поражения, 3-слабые симптомы, 5 – типичные симптомы, 7 – сильно выраженные симптомы, некроз, 9 – отсутствие всходов). Средневзвешенный балл поражения по вариантам вычисляли по формуле:

$$M = \sum (ab)/N$$
,

где $\sum(ab)$ — сумма произведений числа пораженных вариантов на соответствующий балл (степень) поражения, N — общее число вариантов [17]. Контролем служили растения, выращенные из семян, обработанных водой. При этом часть контрольных семян проращивали на зараженном грибными фитопатогенами субстрате (контроль с заражением), а часть — высевали в кассету с авто-клавированным незараженным субстратом (контроль без заражения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фазового состава, морфологии и текстуры нанопорошков. Данные РФА для нанопорошков диоксида титана (рис. 1) показывают, что фазовый состав синтезированного образца 1 соответствует плохо окристаллизованной фазе анатаза. Для коммерческих порошков диоксида титана наблюдается более высокая степень кристалличности. Их состав соответствует фазам рутила (образец 2) и смеси анатаз : рутил в массовом соотношении 1 : 4 (образец 3).

Размер ОКР для синтезированного плохо окристаллизованного анатаза (1) составил 7 нм, для коммерческого рутила (2) – 80 нм, а для смеси анатаза и рутила (3) – 70 и 90 нм соответственно.

Анализ морфологии порошков, выполненный по данным СЭМ (рис. 2), показал, что синтезированный нанопорошок 1 (плохо окристаллизованный анатаз) состоит из плотно агрегированных частиц размером от ~20 до ~50–100 нм. Наночастицы коммерческих порошков 2 и 3 образуют



Рис. 1. Рентгенограммы нанопорошков диоксида титана: синтезированного (1) и коммерческих (2 и 3).

плотные агрегаты, имеющие четкие границы. Порошок 2 (рутил) характеризуется несколько большим размером агрегатов (~100–300 нм), в то время как агрегаты порошка 3, состоящего из смеси частиц рутила и анатаза, несколько меньше (~100–200 нм) и имеют более ярко выраженную анизометрическую форму.

Результаты, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота, приведены в табл. 1. Они показывают, что синтезированный порошок **1** характеризуется значительно более высокими значениями удельной поверхности и объема пор по сравнению с коммерческими порошками **2** и **3**, что согласуется с меньшим размером частиц нанопорошка **1** (по данным СЭМ) и соответственно более развитой мезопористой структурой, образующейся в процессе химического синтеза порошка.

Исследование кислотно-основных свойств. Кинетику изменения pH водных суспензий исследуемых образцов можно проследить на рис. 3. Вид зависимостей для высокопористого слабоокристаллизованного порошка 1 в значительной сте-

пени отличается от зависимостей, полученных для коммерческих порошков 2 и 3. Суспензия синтезированного порошка 1 со структурой анатаза характеризуется медленным, но довольно значительным ростом величины рН вплоть до насыщения – приблизительно через 2 мин. Такой слабоосновный характер поверхности может быть обусловлен преобладанием основных центров Бренстеда, по-видимому, образованных группами типа =Ti(OH)₂. Для суспензий с порошками 2 и 3 со структурой рутила и смешанной структурой анатаз-рутил наблюдается соответственно слабоосновная и слабокислая реакция с незначительным (не более ± 0.1) изменением величины рН, что, по-видимому, отражает конкурирующие процессы гидролиза бренстедовских основных (=Ti(OH)₂) и кислотных (=Ti-OH) групп [18, 19].

Интересно отметить, что степень кристалличности, морфологические и текстурные особенности исследуемых нанопорошков TiO_2 оказывают на кислотно-основные свойства поверхности значительно большее влияние, чем фазовый со-

Таблица 1. Текстура нанопорошков TiO₂, рассчитанная на основе анализа полных изотерм адсорбции–десорбции азота

Параметр*	Синтезированный	Порошки сравнения		
	порошок 1 (анатаз)	2 (рутил)	3 (анатаз-рутил)	
$S_{\text{Langmuir}}, \mathrm{M}^2/\Gamma$	_	_	5.9 ± 0.2	
$S_{ m BET}$, м 2 /г	369 ± 7	13.3 ± 0.3	-	
$V_{p/p_0 \cong 0.995}, \mathrm{CM}^3/\Gamma$	0.270	0.044	0.031	

Примечание. Параметры текстуры охарактеризованы на основе полных изотерм адсорбции–десорбции азота с помощью моделей Ленгмюра (Langmuir) и Брунауэра–Эммета–Теллера (Brunauer–Emmett–Teller, BET): S_{Langmuir} и S_{BET} – удельная площадь поверхности, V_{p/p₀} → 0.99 – удельный объем пор. став. Суспензия коммерческого порошка со структурой хорошо окристаллизованного рутила (2) проявляет слабоосновную реакцию. Использование в составе суспензии порошка (3), состоящего из смеси хорошо окристаллизованных анатаза и рутила, содержащей 20 мас. % анатаза, приводит к изменению реакции водной среды на столь же слабо выраженную кислую. Это может свидетельствовать об образовании на поверхности материала кислотных групп типа ≡Ti-OH. Напротив, поверхность плохо окристаллизованного анатаза (1) обладает выраженной основной реакцией. Этот эффект может быть обусловлен увеличением числа поверхностных атомов, имеющих "свободные" связи, не участвующие в образовании кристаллической структуры и способные к образованию групп типа =Ti(OH)₂ или даже -Ti(OH)₃, гидролизующихся в водной среде с отщеплением гидроксил-ионов.

Исследование агрегативной устойчивости водных суспензий нанопорошков оксидов титана. Полученные значения размеров агрегатов частиц и ζ-потенциала поверхности исследуемых нанопорошков в водных суспензиях с различной концентрацией приведены в табл. 2.

Полученные данные показывают, что для суспензий, полученных на основе исследованных нанопорошков диоксидов титана, размер образованных наночастицами агломератов в целом коррелирует с размерами частиц в исходных порошках. Размеры агломератов частиц на основе коммерческих порошков (2 и 3) существенно больше. При этом образец, имеющий фазовый состав рутила, сохраняет размер агломератов после разбавления неизменным. Кроме того, наночастицы в этой суспензии обладают значением ζ-потенциала, близким к значениям ζ-потенциалов устойчивых суспензий. Размер агрегатов синтезированного нанопорошка диоксида титана (1) в водной суспензии слабо изменяется при разбавлении. Однако малое по абсолютной величине значение ζ-потенциала свидетельствует о его недостаточной стабильности, что подтверждается образованием осадка на дне сосуда, наблюдаемым при длительном хранении. В отличие от остальных порошков, для диоксида титана со смешанным фазовым составом анатаз-рутил (3) наблюдается существенное уменьшение размеров агломератов в водных суспензиях при разбавлении, что указывает на относительно невысокую прочность межчастичных связей, разрушающихся при ультразвуковом воздействии. Исходя из значения ζ-потенциала можно заключить, что суспензия порошка 3 также является недостаточно стабильной.

В табл. 3 проанализировано влияние более интенсивного ультразвукового воздействия с помощью ультразвукового диспергатора (вместо УЗ-ванны) на характеристики поверхности нанопорош-



200 HM





Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности нанопорошков: а, а* – синтезированного химическим осаждением (1) и б, в – коммерческих (2 и 3 соответственно).

ков диоксида титана при дальнейшем разбавлении. Коллоидные характеристики нанопорошков – синтезированного плохо окристаллизованного анатаза (1) и смеси хорошо окристаллизованных анатаза и рутила (3), водные суспензии которых в дальнейшем были использованы для обработки семян растений, представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 3, тенденция к уменьшению размера агрегатов наночастиц по мере разбавления суспензий сохранилась и при более



Рис. 3. Кинетика изменения рН водных суспензий синтезированного порошка 1 и порошков сравнения 2 и 3.

мощном УЗ-воздействии. Однако их размер у более аморфизированного и химически активного нанопорошка 1 стал больше, а у содержащего фазу анатаза кристаллического нанопорошка 3, наоборот, меньше, за исключением суспензии с самой высокой концентрацией 3.0 г/л. Знак заряда наночастиц не изменился.

Совсем другая картина наблюдалась для порошка **2**, состав которого отвечает рутилу (табл. 4). Видно, что применение ультразвука высокой интенсивности способствует растворению нанопорошка [20, 21]. В дисперсионной среде появляются положительные полиядерные комплексы, приводящие к перезарядке поверхности. Состав этих комплексов и их заряд зависят от pH и концентрации твердой фазы.

Сравнительное исследование фотокаталитической активности. Результаты измерений фотокаталитической активности нанопорошков показали, что наилучшие фотокаталитические характеристики (200 у.е.) наблюдаются для порошка **3**, два других порошка проявляют намного более низкую активность: 17 у. е. для синтезированного порошка 1 и 13 у.е. для порошка 2. Высокая фотокаталитическая активность, достигнутая в случае нанопорошка 3 со смешанной структурой анатазрутил, может быть обусловлена присутствием фазы анатаза с высокой степенью кристалличности, в отличие от недостаточно окристаллизованной структуры анатаза у образца 1 или структуры рутила у порошка 2. Кроме того, кислая реакция поверхности образца 3 может отражать некоторое разупорядочение ее функционального состава и присутствие гидроксильных групп кислотного типа, способных вносить вклад в проявляемую материалом фотокаталитическую активность.

Оценка фитопротекторных свойств. Оценка способности изучаемых суспензий нанопорошков диоксида титана подавлять рост и развитие ряда грибных и бактериальных фитопатогенных микроорганизмов показала, что в тестируемых концентрациях, не оказывающих негативного влияния на растения [15], они не обладают фунгицидными и бактерицидными свойствами. Только нанопорошок диоксида титана (3) со смешанной структурой анатаз-рутил и высокой фотокаталитической активностью при концентрации

Таблица 2. Коллоидные характеристики нанопорошков TiO₂ в водных суспензиях, обработанных в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц, 20 мин), с последующей выдержкой в течение 3 сут

	Средний гидродинамический диаметр частиц (<i>D</i> , нм) в водных суспензиях различной концентрации					
Характеристика	синтезированный	ый порошки сравнения				
	порошок 1 (анатаз)	2 (рутил)	3 (анатаз-рутил)			
Концентрация, г/л						
1.0	350	1800	1500			
0.1	290	1800	700			
ζ-потенциал, мВ	-18	-27	-18			

С г/п	Синтезированный	порошок 1 (анатаз)	Порошок сравнения 3 (анатаз-рутил)		
0,1/51	<i>D</i> , нм	ζ, мВ	<i>D</i> , нм	ζ, мВ	
3.0	841	-18 ± 3	2700	$-11.5 \pm 1,5$	
0.3	800	-15 ± 2	806	-12 ± 3	
0.1	705	-28 ± 2	486	Не удалось измерить	
0.01	550	Не удалось измерить	403	-17 ± 4	

Таблица 3. Коллоидные характеристики нанопорошков TiO₂ (1 и 3) в водных суспензиях, обработанных с помощью УЗ-диспергатора (22 кГц, 5 мин), с последующей выдержкой в течение 20 мин

Примечание. *D* – гидродинамический радиус наночастиц в водных суспензиях, ζ – дзета-потенциал.

3 г/л показывает бактериостатический эффект в отношении возбудителя сосудистого бактериоза капусты — бактерий *Xanthomonas campestris pv. campestris*, штамм 5212.

Дальнейшие исследования влияния обработки семян суспензиями нанопорошков 1 и 3 с концентрациями 0.3 и 3.0 г/л на развитие растений белокочанной капусты сорта Penca de Povoa в субстрате, зараженном возбудителями заболевания черная ножка – грибными патогенами (*Pyhtium* debaryanum Hesse, Olpidium brassicae Wor., Phizoctonia aderholdii Kolosh., Leptosphaeria maculans (Sowerby) P. Karst., Fusarium sp.), показали, что суспензии этих нанопорошков диоксида титана проявили выраженный фитопротекторный эффект (табл. 5). При этом более значимым он был у фотокаталитически малоактивного плохо окристаллизованного порошка диоксида титана (1) в варианте с высокой концентрацией 3.0 г/л, а у отличающегося более высокой фотокаталитической активностью порошка 3 (рутил-анатаз) – в варианте с меньшей концентрацией (0.3 г/л). Выживаемость растений под влиянием указанных наиболее эффективных (в уменьшении степени их поражаемости болезнью черная ножка) вари-

Таблица 4. Коллоидные наночастицы нанодисперсного порошка 2 (рутил) после обработки с помощью ультразвукового диспергатора (22 кГц, 5 мин) с последующей выдержкой в течение 20 мин

<i>D</i> , нм	ζ, мВ
~40	$+30\pm 6$
226	Не удалось измерить
296	0
368	-19 ± 3
342	-27 ± 5
	<i>D</i> , нм ~40 226 296 368 342

антах обработки семян суспензиями нанопорошков диоксида титана повышалась относительно зараженного контроля, однако имела существенно более низкие значения (на 43 и 54% соответственно) по сравнению с незараженным контролем. Полученные данные свидетельствуют о необходимости качественного и количественного усовершенствования составов синтезированных веществ для повышения их фитопротекторной функции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическим осаждением из раствора TiCl₄ получен нанопорошок диоксида титана, обладающий высокой пористостью, развитой поверхностью и отвечающий фазовому составу анатаза (OKP = 7 нм), кристаллиты которого образуют плотноупакованные агломераты размером ~20– 100 нм. В качестве порошков сравнения были выбраны два коммерческих низкопористых, хорошо окристаллизованных нанопорошка. Один из них отвечает фазовому составу рутила (OKP = 90 нм) и образует плотные агрегаты размером ~100–300 нм. Второй состоит из смеси кристаллитов анатаза (OKP = 70 нм) и рутила (OKP = 90 нм), образующих агрегаты анизометрической формы размером ~100–200 нм.

Установлено, что фазовый состав, морфология и текстура нанопорошков диоксида титана оказывают сильное влияние на его фотокаталитическую активность, а также на размер агрегатов, заряд и кислотно-основные свойства поверхности порошков в водных суспензиях, что имеет большое значение для их последующего применения в агротехнологиях. Фотокаталитическая активность в наибольшей степени зависит от фазового состава (наличия фазы анатаза) и степени окристаллизованности нанопорошков. Размер агрегатов частиц, образующихся в водных суспензиях, в основном коррелирует с размером наночастиц в порошках. Однако при интенсивном

Таблица 5.	Выживаемость растений белокочанной капусты и ее поражаемость за	аболеванием черная ножка при
выращиван	нии в зараженном грибными возбудителями корневой гнили субстрате	из семян, обработанных изуча-
емыми веш	цествами	

Вариант обра	ботки семян	Лоля живых растений	Средневзвешенный балл поражения, М (шкала ВИР [17])	
наименование	концентрация нанопорошка	(среднее значение), %		
Вода	0	38.9 ± 3.4	7.9	
1 (плохо окристаллизован-	0.3	34.3 ± 2.6	6.1	
ный анатаз)	3.0	57.2 ± 4.1	5.3	
3 (хорошо окристаллизо-	0.3	45.7 ± 1.2	5.2	
ванные анатаз-рутил)	3.0	34.3 ± 0.8	5.1	
Стерильная почва		100	100	

ультразвуковом воздействии может происходить уменьшение размера агрегатов и перезарядка поверхности наночастиц. Агрегативная устойчивость суспензий диоксида титана не зависит от развитости поверхности, а в основном определяется величиной ее заряда, что обеспечивает эффект отталкивания одноименно заряженных частиц. Водные суспензии на основе синтезированного высокопористого нанопорошка диоксида титана с высокоразвитой поверхностью обладают слабоосновной реакцией, благодаря доминирующему процессу гидролиза с образованием бренстедовских основных (=Ti(OH)₂) групп, что благоприятно для обработки семян и проростков растений.

Тестируемые нанопорошки диоксида титана проявляют протекторный эффект, обеспечивающий снижение степени развития у белокочанной капусты заболевания черная ножка при выращивании ее в условиях заражения субстрата комплексом фитопатогенных грибов, вызывающих это заболевание. При этом отмечаются различия в концентрационной зависимости проявления указанного эффекта у нанопорошков диоксида титана с разной фотокаталитической активностью. Так, у порошка диоксида титана (плохо окристаллизованный анатаз) с низкой фотокаталитической активностью (17 у. е.) более значимым указанный эффект был в варианте с высокой концентрацией (3.0 г/л), а у порошка, отличающегося более высокой фотокаталитической активностью (200 у. е.) (хорошо окристаллизованные рутил/анатаз), – в варианте с меньшей концентрацией (0.3 г/л).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00442).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Soonchul K., Maohong F.* // Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 2008. V. 38. № 3. P. 197. https://doi.org/10.1080/10643380701628933
- 2. Исмагилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шикина Н.В. и др. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 942. https://doi.org/10.1070/RC2009v078n09ABEH004082
- Ruffini Castiglione M., Giorgetti L. // J. Nanopart. Res. 2010. V. 10. P. 24. https://doi.org/10.1007/s11051-010-0135-8
- 4. Lai Y., Wang L., Liu D. et al. // J. Nanomater. 2015. Art. 250632.
- https://doi.org/10.1155/2015/250632
- Jukapli N.M., Bagher S. // J. Photochem. Photobiolog. B: Biol. (Inv. Rev.) 2016. V. 163. P. 421. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.08.046
- 6. Жеребцов Д.А., Куликовских С.А., Викторов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 132. https://doi.org/10.1134/S0044457X19020235
- 7. Фаттахова З.А., Захарова Г.С., Андрейков Е.И., Пузырев И.С. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 700. https://doi.org/10.1134/S0044457X19070079
- Janmohammadi M., Amanzadeh T., Sabaghia N., Dashti S. // Acta Agriculturae Slovenica. 2016. V. 107. № 2. P. 265. https://doi.org/10.14720/aas.2016.107.2.01
- 9. Шилова О.А., Хамова Т.В., Панова Г.Г. и др. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 1. С. 32. https://doi.org/10.31857/S004446182001003X
- Palmqvist N.G.M., Bejai S., Meijer J. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 10146. https://doi.org/10.1038/srep10146
- 11. Shalaby T.A., Bayoumi Y., Abdalla N. et al. Nanoparticles, Soils, Plants and Sustainable Agriculture. In: Nanoscience in Food and Agriculture 1 / Eds. Ranjan S.,

Dasgupta N., Lichtfouse E. Cham. Springer, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39303-2_10

- 12. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань, 2017. 284 с.
- 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. 271 с.
- Daimon T., Nosaka Y. // Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 11. P. 4420. https://doi.org/10.1021/jp070028y
- 15. Панова Г.Г., Семенов К.Н., Шилова О.А. и др. // Агрофизика. 2018. № 3. С. 48. https://doi.org/10.25695/AGRPH.2018.03.09
- 16. *Shilova O.A., Panova G.G., Nikolaev A.M. et al.* // Lett. Appl. NanoBioScience. 2021. V. 10. № 2. P. 2215. https://doi.org/10.33263/LIANBS102.22152239

- Сазонова Л.В. и др. Методические указания ВИР. Изучение и поддержание коллекции овощных растений (морковь, сельдерей, петрушка, пастернак, редька, редис). Л., 1981. 190 с.
- Diebold U. // Appl. Phys. A. 2003. V. 76. P. 681. https://doi.org/10.1007/s00339-002-2004-5
- Wendt S., Matthiesen J., Schaub R. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. № 6. P. 066107. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.066107
- 20. *Хмелев В.Н., Попова О.В.* Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 160 с.
- Tsai W.B., Kao J.Y., Wu T.M. et al. // J. Nanopart. 2016. Art. 6539581. https://doi.org/10.1155/2016/6539581

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 5, с. 678-681

____ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ _____ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666-405.8:544.636/.638

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОМПОЗИТНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ Pt@C ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ТВЕРДОПОЛИМЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2021 г. А. Г. Иванова^{*a*, *}, Н. Н. Губанова^{*a*, *b*}, О. А. Загребельный^{*a*}, Е. Л. Краснопеева^{*a*, *c*}, И. Ю. Кручинина^{*a*, *d*}, О. А. Шилова^{*a*, *d*, *e*}

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия ^bНИЦ КИ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,

мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, 188300 Россия

^сИнститут высокомолекулярных соединений РАН, В. О. Большой пр-т, 31, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^dСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ", ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

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

> **e-mail: agp-13@inbox.ru* Поступила в редакцию 22.12.2020 г. После доработки 29.12.2020 г. Принята к публикации 30.12.2020 г.

Жидкофазным методом синтеза получен и исследован каталитический композитный материал, содержащий высокопроводящую сажу Carbon black, Super P и наночастицы платины. Выявлено увеличение электроактивности наночастиц Pt в присутствии высокопроводящей сажи по сравнению с эталонным образцом — платинированной углеродной сажей E-tek, где в качестве углеродного материала используется сажа Vulcan XC-72. Показано влияние природы углеродного материала на каталитическую активность наночастиц платины. Методом циклической вольтамперометрии определено значение электрохимически активной площади поверхности разработанного каталитического материала и каталитического материала на основе катализатора Etek, которое составляет 54 и 20 м²/г соответственно.

Ключевые слова: катализатор, наночастицы платины, электроактивность, электрохимически активная площадь поверхности

DOI: 10.31857/S0044457X2105007X

введение

Одной из важнейших задач электрокатализа является сокращение количества платины в каталитическом слое электродов твердополимерного топливного элемента (ТПТЭ) [1]. Другой серьезной проблемой ТПТЭ является быстрое разрушение (коррозия) катализатора на электродах (особенно на катоде) в процессе его эксплуатации [2–4].

В последние десятилетия активно ведутся научные исследования высокодисперсных платиносодержащих катализаторов, проявляющих существенно более высокую каталитическую активность, чем металлическая платина, при меньших концентрациях.

Помимо этого, усиливается интерес к коррозионно-устойчивым композитным материалам дисперсным осадкам Pt и/или Pd, осажденным на различные носители — оксиды, карбиды переходных металлов (титана, церия, железа, вольфрама и т.д.) – и на проводящий углеродный материал [10–15].

Более того, ведутся исследования, направленные на частичную или полную замену платины на наночастицы других переходных металлов (Ni, Co, Ag, Cu и т.д.), их композиты и комплексы на их основе [16, 17].

Перечисленные композитные материалы, в особенности те, в состав которых входят оксиды, способствуют созданию электрохимической стабильности катализатора. Композиты на основе оксидов и карбидов переходных металлов уступают композитам на основе углеродных материалов по величине их электропроводности. Наночастицы металлов неплатиновой группы, входящие в состав композитов, в процессе работы ТПТЭ подвержены быстрому окислению. Углеродсо-



Рис. 1. Рентгенограмма электрода с каталитическим слоем на основе композита Pt@C-supercarbon после термообработки при температуре $130^{\circ}C$.

держащие материалы корродируют лишь при длительной эксплуатации топливного элемента.

Коммерческий каталитический углеродсодержащий композитный материал E-teK на основе углеродной сажи и платиновой черни, используемый в ТПТЭ, является недостаточно электроактивным материалом, в особенности для реакции восстановления молекулярного кислорода, проходящей на катоде ТПТЭ. Возможный путь устранения этого недостатка – разработка новых углеродсодержащих композитных каталитических материалов, что предполагает поиск оптимального сочетания и соотношения функциональных компонентов этих материалов. Таким образом, целью настоящей работы является разработка и исследование каталитического композитного материала электрода ТПТЭ, содержащего новый катализатор Pt@C-Supercarbon, где C-Supercarbon — коммерческая высокопроводящая сажа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез каталитического композитного порошка Pt@C-supercarbon проводили путем восстановления гексахлорплатиновой кислоты ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) в присутствии C-supercarbon высокопроводящей сажи Alfa AesarTM Carbon black, Super PTM Conductive, 99+% (metals basic).

Для этого к свежеприготовленному водному раствору гексахлорплатиновой кислоты (х. ч., производитель Merck) добавляли сажу (C-supercarbon) в массовом соотношении Pt : сажа = 20 : 80 и восстановитель — концентрированную муравьиную кислоту в мольном соотношении Pt : HCOOH = = 1 : 200. Соотношение Pt : сажа = 20 : 80 соответствует соотношению платиновой черни к проводящей саже Vulcan XC-72 в коммерческом катализаторе E-teK. Реакцию восстановления проводили при постоянном перемешивании в течение 5 сут при комнатной температуре. Затем образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре.

Для приготовления каталитических "чернил", согласно методике [18], использовали композитный каталитический порошок Pt@C-supercarbon и ионпроводящий и одновременно связующий материал смолу Нафион®. Полученные "чернила" наносили лакокрасочным способом на углеродную подложку (углеродная бумага Toray®). Образец высушивали до постоянной массы при температуре 70 и 130°С. Аналогичным способом был приготовлен эталонный электрод с каталитическим слоем на основе коммерческого катализатора E-teK.

Электрохимические испытания проводили в трехэлектродной ячейке с помощью метода циклической вольтамперометрии, где электрод с катализатором Pt@C-supercarbon использовали как рабочий. Измерение потенциала рабочего электрода осуществляли относительно псевдоэлектрода сравнения — серебряной проволоки. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую пластину или платиновую сетку. Трехэлектродная ячейка была подключена к потенциостату-гальваностату P-8S. Скорость развертки напряжения составляла 100 мВ/с. В качестве электролита использовали 1 М раствор серной кислоты.

Исследование состава каталитического материала осуществляли методом рентгенофазового анализа (D8 Advance, счетчик Vantec). Расчет размеров областей когерентного рассеяния (**OKP**) катализатора Pt@C-supercarbon проводили по формуле Шеррера, ошибка при определении OKP кристалла размерами до 200 нм составляла ~20% [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгенограммы электрода с катализатором Pt@C-supercarbon подтвердил восстановление платины и образование наночастиц Pt⁰ с размером областей когерентного рассеяния 7 нм (рис. 1).

Каталитическую активность электродов с катализаторами Pt@C-supercarbon и E-teK оценивали косвенно по их адсорбционной емкости с помощью метода циклической вольтамперометрии (рис. 2). Площадь циклической вольтамперограммы разработанного электрода в несколько раз больше площади циклической вольтамперограммы электрода, являющегося эталоном. Это указывает на более высокую электроактивность и адсорбционную емкость каталитического материала. что соответствует большей каталитической активности Pt@C-supercarbon по сравнению с катализатором E-teK.

Электрохимически активная область на вольтамперограммах определяется пиками, интенсивность которых указывает на эффективность адсорбции/десорбции атомарного водорода и кислорода на поверхности наночастиц платиновых металлов, и пропорциональна количеству генерируемой энергии. На каждом поверхностном атоме в наночастицах платины или палладия адсорбируется один атом водорода или кислорода.

В результате электрохимически активная площадь поверхности катализатора (ESA, м²/г) может быть оценена через отношение [20]:

$$ESA = Q_{\rm H}/m \times 2.1, \tag{1}$$

$$ESA = Q_0 / m \times 4.2, \qquad (2)$$

где $Q_{\rm H}$ и $Q_{\rm O}$ – количество электричества, затраченное на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода и кислорода, полученное интегрированием пиков циклической вольтамперограммы, Кл; *т* – загрузка катализатора на электроде, г; 2.1 и 4.2 – количество электричества, Кл, затраченное соответственно на адсорбцию атомарного водорода и атомарного кислорода на 1 м² поверхности идеально гладкого электрода.

Как видно из табл. 1, значение ESA немонотонно изменяется с увеличением массовой загрузки Pt на электроде. Это значение зависит от равномерности распределения каталитических наночастиц на углеродном материале и по поверхности электропроводящей подложки, что обусловлено их формой и размером [23], поэтому при практически равной массовой загрузке Pt на разработанном (0.68 мг) и эталонном (0.65 мг) электродах значение ESA катализатора Pt@C-supercarbon в 2.7 раз больше, чем на ESA E-teK.



Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электродов с каталитическим слоем на основе катализаторов ЕteK (1) и Pt@C-supercarbon (2), измеренные относительно псевдоэлектрода сравнения – серебряной проволоки в 1 М растворе H₂SO₄ при скорости развертки напряжения 100 мВ/с.

ESA катализатора Pt@CNT меньше ESA катализатора Pt@C-supercarbon, несмотря на то что массовая загрузка платины для него выше. Это указывает на менее равномерное распределение платины по поверхности нанотрубок углерода в катализаторе Pt@CNT.

Интересно отметить, что преимущество сажи Vulcan XC-722 (S_{vn}, 270–290 м²/г) катализатора E-teK перед сажей C-supercarbon ($S_{v\pi}$, 62 м²/г) катализатора Pt@C-supercarbon и нанотрубками углерода (S_{yg} , 50–60 м²/г) катализатора Pt@CNT не способствовало увеличению электроактивности наночастиц Pt.

По-видимому, высокая электропроводность проводящей сажи повышает электроактивность

Тип катализатора	Размер частиц углеродного материала, нм	Удельная площадь поверхности углеродного материала <i>S</i> _{уд} , м ² /г	Массовая загрузка Pt на единицу площади электрода, мг/см ²	ESA, m²/Γ
Pt@C-supercarbon	27 [21]	62 [21]	0.226	54
E-teK коммерческий	50 ¹	$270 - 290^2$	0.216	20
Pt@CNT* [22]	_	50-60	0.5	48

Таблица 1. Сравнительная таблица характеристик катализаторов

* Pt@CNT – композит, состоящий из наночастиц Pt и нанотрубок углерода.

Примечание. ESA оценивали по количеству электричества, затраченному на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода (1). ¹URL: http://www.epsilonpigments.com/inorganic-pigment/carbon-black/Super-Conductive-Carbon-Black.htm/ сайт фирмы "Ep-

silonl", 2020 (дата обращения: 6.12.2020). ²URL: https://www.fuelcellstore.com/vulcan-xc-72r/ сайт фирмы "Fuellcellstore", 2020 (дата обращения: 5.12.2020).
и, соответственно, каталитическую активность наночастиц Pt.

В дальнейшем планируется исследовать циклируемость и электропроводность разработанного каталитического материала, сравнить с полученными биметаллическими катализаторами, не содержащими платину, а также испытать их в составе мембранно-электродного блока ТПТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе получен и исследован каталитический композитный материал для электродов твердополимерного топливного элемента, содержащий высокопроводящую сажу C-supercarbon и наночастицы платины и обладающий высокой электрохимической активностью. На основании анализа литературных и полученных нами экспериментальных данных выявлено, что электрохимическая и каталитическая активность наночастиц платины прежде всего зависит от природы углеродсодержашего материала, морфологии его поверхности и электрофизических свойств. Разработанный каталитический композитный материал пригоден для использования в составе мембранно-электродного блока водородно-воздушного твердополимерного топливного элемента, а также в качестве каталитического материала катода микробиологического топливного элемента.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН в области фундаментальных научных исследований и частично при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № А-20-03-00938).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. //* Fuel Cells. 2001. V. 1. № 1. P. 5. https://doi.org/10.1002/1615-6854(2001et 05)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G
- Yu K., Groom D.J., Wang X. et al. // Chem. Mater. 2014.
 V. 26. № 19. P. 5540. https://doi.org/10.1021/cm501867c
- Rabis A., Rodriguez P., Schmidt T. // J. ACS Catal. 2012. V. 2. P. 864. https://doi.org/10.1021/cs3000864
- Witte K.J., Bongard H.J., Topalov A.A. et al. // J. Nanotechnol. 2014. V. 5. P. 44. https://doi.org/10.3762/bjnano.5.5

- 5. Ganesan A., Narayanasamy M. // Materials for Renewable and Sustainable Energy. 2019. V. 8. № 18. P. 2. https://doi.org/10.1007/s40243-019-0156-x
- Shilova O.A., Gubanova N.N., Matveev V.A. et al. // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 1. P. 78. https://doi.org/10.1134/s1087659616010168
- Shilova O.A., Gubanova N.N., Ivanova A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 645. https://doi.org/10.1134/S0036023617050230
- Mayorova N.A., Zhigalina O.M., Zhigalina V.G., Khazova O.A. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. № 3. P. 223. https://doi.org/10.1134/S1023193514030082
- 9. Stolarov I.P., Cherkashina N.V., Yakushev I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 507. https://doi.org/10.1134/S003602362004021X
- Ren X., Lv Q., Liu L. et al. // Sustainable Energy Fuels. 2020. V. 4. P. 15. https://doi.org/10.1039/c9se00460b
- Zhanga Z., Liua J., Gua J. et al. // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 2535. https://doi.org/10.1039/C3EE43886D
- Brandão L., Passeira C., Gattia D.M., Mendes A.J. // Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 7198. https://doi.org/10.1007/s10853-010-4638-6
- Shrestha S., Mustain W.E. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. B1665. https://doi.org/110.1149/1.3489412
- Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 1623. https://doi.org/10.1134/S0036023620100034
- 15. Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Koryakova O.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 864. https://doi.org/10.1134/S0036023619070155
- 16. *Rajapakse R.M.G., Senarathna K.G.C., Kondo A. et al.* // Adv. Automob. Eng. 2015. V. 4. № 1. P. 1. https://doi.org/10.4172/2167-7670.1000121
- 17. *Khrizanforova V.V., Budnikova Y.G., Strelnik I.D. et al.* // RUCB. 2013. T. 62. № 4. C. 1003. https://doi.org/10.1007/s11172-013-0131-0
- Litster S., McLean G. // J. Power Sources. 2004. V. 130. P. 61. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.055
- Яценко Д.А., Цыбуля С.В. // Вестн. НГУ, сер. физ. 2008. Т. З. № 4. С. 47. [Yatsenko D.A., Tsybulya S.V. // Bull. Nsu. Ser. Phys. 2008. V. 3. № 4. P. 47.]
- 20. Trasatti S., Petrii O.A. // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 711. https://doi.org/10.1351/pac199163050711
- Xu Z., Zhang H., Zhong H. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 111. P. 264. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.007
- 22. Bharti A., Cheruvally G., Muliankeezhu S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 16. P. 11622. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.109
- 23. *Dicks A.L.* // J. Power Sources. 2006. V. 156. P. 128. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02753-5

____ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ___ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05+546.06+546.136

ВЛИЯНИЕ ДОПАНТОВ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЛИТИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2021 г. Л. С. Печень^{*a*, *}, Е. В. Махонина^{*a*, *}, А. Е. Медведева^{*a*}, А. М. Румянцев^{*b*}, Ю. М. Коштял^{*c*}, Ю. А. Политов^{*a*}, А. С. Головешкин^{*d*}, И. Л. Еременко^{*a*}

а Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

^сСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

^dИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*e-mail: lidia.s.maslennikova@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2020 г. После доработки 07.12.2020 г. Принята к публикации 08.12.2020 г.

Проведено сравнительное исследование влияния природы допанта на электрохимические характеристики оксидов с высоким содержанием лития общего состава $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.31}M_{0.02}O_2$ (M = Mg, Cr, Zr). Полученные материалы испытаны в качестве катода в дисковых макетах относительно лития. Результаты проведенных исследований свидетельствуют в пользу того, что основную роль в деградации материала играет миграция переходных металлов, которая зависит от энергии связи допанта с кислородом. Введение магния стабилизирует структуру оксида, замедляя процесс фазовой перестройки. К 110-му циклу в диапазоне напряжений 2.5–4.8 В при токе 100 мA/г образец с магнием сохраняет на 10% больше удельной энергии, чем исходный оксид.

Ключевые слова: слоистые оксиды с избытком лития, допированные катодные материалы, литийионный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0044457X21050147

введение

Создание высокоэнергоемких аккумуляторов одна из наиболее актуальных задач на сегодняшний день в связи с большим распространением электротранспорта, необходимостью иметь мощные резервные источники питания, развитием электросетей с накопителями энергии. Основной ресурс поудельной энергии литий-ионных вышения аккумуляторов (ЛИА) – использование более энергоемких материалов положительного электрода (катода). Используемые в настоящее время коммерческие материалы, такие как LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄, LiNi_xCo_(1 - x)O₂, LiNi_(x - y)Co_(1 - x - y)Al_yO₂ и LiNi, Mn, Co, O2, практически достигли пределов своих возможностей по удельной энергии и мошности. Недавно возникшее новое направление развития катодных материалов - сложные оксиды с избытком лития, в которых проявляет редокс-активность не только металл, но и кислород. Их использование позволяет существенно (практически двукратно) повысить удельную емкость ЛИА по сравнению с такими катодными

материалами, как LiCoO₂, LiMn₂O₄ и LiFePO₄. Общая формула оксидов с высоким содержанием лития (Li-rich, Li-excess оксиды) может быть записана как $Li_{(1+y)}M_{(1-y)}O_2$, где M – металлы с изменяющейся степенью окисления или их сочетание. Структура сложных оксидов также может быть различна: слоистая [1, 2], структура шпинели [3, 4], интегрированная слоисто-шпинельная [5, 6], разупорядоченная структура галита (каменной соли) [7, 8]. С точки зрения высокой удельной емкости наиболее привлекательны слоистые структуры. Обогащенные литием оксиды переходных металлов (Mn, Ni, Co и др.) обладают удельной разрядной емкостью 250 мА ч/г и более [9–12], что при среднем разрядном напряжении 3.6-3.7 В обеспечивает удельную энергию материала порядка 750-900 Вт ч/кг. Широко используемый материал катода LiCoO₂ имеет удельную энергию ~500 Вт ч/кг.

Структура любого катодного материала вообще, и рассматриваемых сложных оксидов в особенности, оказывает большое влияние на их

электрохимические свойства [11, 13]. К настоящему времени проведено большое число исследований оксидов на основе никеля, кобальта и марганца, которые были предложены первыми из обогащенных литием материалов [14-16]. Структуру таких оксидов можно рассматривать как состоящую из моноклинной (C2/m, Li₂MnO₃) и тригональной ($R\overline{3}m$, LiMO₂) фаз, а состав оксида может быть записан как $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_2$, где M = Mn, Ni, Co и т.д. Моноклинная фаза манганата лития Li₂MnO₃ и слоистая тригональная фаза LiMO₂ содержат слои с плотной гранецентрированной кубической упаковкой с межслоевым расстоянием ~4.7 Å между плоскостями (001) в моноклинной и (003) в тригональной фазах. Благодаря этому они могут легко интегрироваться одна в другую. Моноклинная фаза в составе таких структур стабилизирует тригональную фазу в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития до напряжения не выше 4.4 В [16, 17]. При заряде до более высокого напряжения (4.5-4.8 В) моноклинная структура Li₂MnO₃ электрохимически активируется [18, 19]. Глубокая деинтеркаляция лития по реакции $Li_2MnO_3 = Li_2O + MnO_2$ ведет к высоким значениям емкости и формированию при разряде (обратном внедрении лития) электрохимически активной фазы LiMnO2. Компенсация заряда происходит за счет вовлечения в обратимый редокс-процесс аниона кислорода, при этом может происходить удаление молекулярного кислорода [16, 20], формирование соединений типа перекисных (O²⁻-O²ⁿ⁻) [10, 21-23] или образование кислородных вакансий [16, 19]. Процесс более глубокого окисления-восстановления катионов переходного металла (ПМ), как правило, исключают, поскольку существование Mn⁵⁺ (наиболее вероятного кандидата на дальнейшее окисление) маловероятно в октаэдрических позициях.

Несмотря на большое число исследований структур оксидов с высоким содержанием лития в последнее десятилетие, для них остается ряд нерешенных проблем. Гистерезис напряжений заряда/разряда и падение емкости и напряжения при циклировании, необратимая емкость в первых циклах заряда/разряда за счет активации моноклинной фазы, сопровождающейся фазовой перестройкой с возможным выделением кислорода, что небезопасно при эксплуатации, являются основными препятствиями на пути коммерциализации данного типа катодных материалов. Наиболее дискутируемыми вопросами являются механизм анионного окисления, его связь с миграцией катионов и причины структурной перестройки сложных оксидов в процессе циклирования

Ранее нами было показано, что на стабильность кристаллической структуры и сохранение емкости

в процессе длительного циклирования оксидов состава $x Li_2 MnO_3 \cdot (1 - x) Li Mn_{1/3} Ni_{1/3} Co_{1/3} O_2$ значительно влияют как метод синтеза и морфология материала, в том числе наличие дефектов [24, 25]. так и фазовый состав обогащенных литием оксидов [26]. Введение допирующих добавок в позиции переходных металлов может изменять электронную структуру оксидов, что, в свою очередь, будет влиять на функциональные свойства катодов на их основе.

В настоящей работе исследовано влияние на свойства оксида состава *x*Li₂MnO₃ · (1 -x)LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ допантов магния, хрома и циркония (2 мол. %), введенных в позиции катионов ПМ. Синтезированные оксиды охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ІСР-МЅ), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и гранулометрического анализа с использованием статического рассеяния света. Исследованы стабильность циклирования и скоростные характеристики катодов на основе синтезированных оксидов в дисковых макетах относительно лития. Обнаружено существенное различие допированных образцов в отношении фазового перехода слоистой в шпинелеподобную фазу и циклировании высокими токами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксиды с высоким содержанием лития получали методом соосаждения с последующей твердофазной реакцией по методике, подробно описанной ранее [24]. В качестве исходных реагентов при синтезе использовали нитраты переходных металлов Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (99.9%, ABCR), $Co(NO_3)_2$ · 6H₂O (99%, Acros Organics) и $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (98%, Alfa Aesar), гидроксид лития LiOH · H₂O (99+%, Sigma-Aldrich). В качестве осадителя применяли карбонат натрия Na₂CO₃ (х. ч.), ХИММЕД с добавлением гидроксида аммония NH₄OH (ос. ч.), ХИММЕД. При допировании основного состава другими катионами дополнительно использовали нитрат магния Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (ч. д. а.), ХИММЕД, нитрат хрома Cr(NO₃)₂ · 9H₂O (99%, Acros Organics) и нитрат цирконила ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O (ч. д. а.), ХИММЕД.

При синтезе исходного оксида сравнения (обозначение LR) и допированных образцов (обозначения LR-Mg, LR-Cr, LR-Zr) методом соосаждения карбонатных прекурсоров предварительно готовили смешанный водный раствор нитратов никеля, кобальта, марганца (при допировании добавляли соль допирующего элемента) с общей концентрацией 2 моль/л и раствор осадителя — Na₂CO₃ (2 моль/л) с добавкой NH₄OH (0.3 моль/л). Концентрация вводимого допанта составляла 2 мол. % по отношению к сумме ПМ за счет уменьшения концентрации кобальта. Растворы с помощью перистальтических насосов автоматически подавали в стеклянный реактор с использованием специально разработанной программы для поддержания pH, температуры синтеза и скорости перемешивания. Осаждение карбонатного прекурсора проводили при подобранных ранее условиях в атмосфере углекислого газа [24, 25].

При расчете добавляемого лития на стадии твердофазной реакции образца LR-Cr учитывали, что карбонат хрома подвергается быстрому гидролизу до гидроксида хрома, а при синтезе образца LR-Zr — тот факт, что использование нитрата цирконила ведет к образованию ZrO₂.

Полученные осадки промывали большим количеством (5–7 л) деионизированной воды, ацетоном и диэтиловым эфиром и сушили в токе аргона при температуре 110°С в течение 16–20 ч. Высушенные прекурсоры смешивали с гидроксидом лития и тщательно гомогенизировали, перетирая в агатовой ступке в спиртовой среде, после чего отжигали в муфельной печи на воздухе при температуре 480°С в течение 6 ч. Затем образец снова тщательно перетирали и отжигали при температуре 900°С в течение 12 ч, в процессе высокотемпературного отжига смеси неоднократно гомогенизировали.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфологию и микроструктуру, а также равномерность распределения элементов по составу полученных оксидов изучали с помощью СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (**PCMA**) на приборе NVision-40 (Carl Zeiss).

Измерение распределения частиц по размерам проводили с использованием лазерного анализатора Analysette 22 MicroTec Plus в соответствии с процедурой, описанной в работах [24, 25]. Содержание металлов в полученных образцах определяли методом ICP-MS на приборе Agilent 7500се (Agilent Technologies Inc.).

Химическое состояние металлов определяли методом РФЭС на приборе PH I5500 Versa Probe II. Источник возбуждения – монохроматизированное Al K_{α} -излучение ($hv = 1486.6 \ B$), мощность – 50 Вт, диаметр – 200 мкм. Область анализа составляла 800 × 400 мкм². Энергию связи (E_{cB}) фотоэлектронных линий определяли по спектрам высокого разрешения C1s, O1s, Mn3s, снятым при энергии пропускания анализатора 23.5 эВ и плотности сбора данных 0.2 эВ/шаг, и спектрам Mn2p, Co2p3 и Ni2p3, Zr3d, а также Cr2p, Mg1s, снятым при 29.35 и 0.25 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса—Лоренца с добавлением (или без добавления) асимметрии. Калибровка шкалы энергии связи проведена по Au4*f* – 83.96 эВ и Cu2*p*3 – 932.6 эВ. Шкалу энергии связи корректировали по энергии связи спектра C1*s* адсорбированных углеводородов (284.9 эВ).

Дифрактометрические исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Си K_{α} -излучение, $\lambda = 0.15418$ нм, 40 кВт/40 мА) в режиме $\theta/2\theta$ -сканирования в интервале углов 20 5°-90° с шагом 0.02°. Съемку осуществляли в геометрии Брэгга-Брентано, образец наносили на кремниевый прободержатель (без фона) в виде суспензии в гексане. Для повышения точности измерения параметров элементарной ячейки съемку образцов осуществляли в широком угловом диапазоне с добавлением внутреннего стандарта (высококристаллический кремний). РФА проводили также на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance Vario (Си $K_{\alpha 1}$ -излучение) с Geмонохроматором и позиционно-чувствительным детектором LynxEve ($\theta/2\theta$ -геометрия) с вращением.

Сбор данных осуществляли с помощью программного комплекса Bruker DIFFRACplus, анализ — с помощью программ EVA, TOPAS. Методом Ритвельда проводили уточнение дифрактограмм, что позволило оценить соотношение фаз в обогащенных литием оксидах. Уширение линий было описано методом Вильямсона—Холла. Анизотропное уширение пиков моноклинной формы проводилось с помощью модели Стефенса.

Определение электрохимической активности полученных катодных материалов осуществляли в дисковых макетах габарита CR2032 с использованием зарядно-разрядных стендов Neware СТ3008W-5V10mA. Электродный слой состоял из исследуемого катодного материала (92 мас. %), электропроводящей добавки (сажа Super C65 (Timcal) – 5 мас. %) и связующего (поливинилиденфторид Solef 5130 (Solvay) - 3 мас. %). Для изготовления электрода в сухую смесь катодного вешества добавляли связующее, растворенное в н-метилпирролидоне (СТП ТУ КОМП 2-207-10, х. ч., Компонент реактив). Полученную активную массу тщательно перемешивали и наносили на алюминиевую фольгу с применением намазочной машины (AFA 1, MTI) и приспособления Dr Blade (зазор 100 мкм). Затем фольгу с нанесенным активным слоем сушили на воздухе при температуре 60°С, вырубали диски электродов и сушили их под вакуумом при температуре 110°C, затем без контакта с атмосферой переносили в камеру перчаточного бокса Omni-Lab (VAC) для последующей сборки дисковых макетов CR 2032 в атмосфере сухого аргона (ГОСТ 10157-20160, ЗАО "НУЗ"). В качестве отрицательного электрода,



Рис. 1. СЭМ-микрофотографии полученных оксидов.

сепаратора и электролита применяли литиевую фольгу, два слоя Celgard 2325 и TC-E918 (Tinci) соответственно.

После сборки дисковых макетов при малых токах ~20 мА/г (<C/10) проводили циклы формировки: два цикла заряда/разряда в диапазоне напряжений 2.5—4.2 В, два цикла в диапазоне 2.5— 4.4 В, за которыми следовала электрохимическая активация моноклинной фазы в диапазоне напряжений 2.5—4.8 В. Величина тока при гальваностатическом циклическом заряде/разряде составляла 80—100 мА/г. Работоспособность материалов оценивали также при высоких токах разряда в диапазоне 10—500 мА/г, ток заряда был постоянным — 80—100 мА/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные катодные материалы обладают схожей микроструктурой и представляют собой шарообразные агломераты, состоящие из первичных частиц, размер которых находится в основном в диапазоне 250–750 нм, но может достигать 1.5–3 мкм (рис. 1).

По результатам гранулометрического анализа с использованием статического рассеяния света, все синтезированные образцы имеют узкое одномодальное распределение агломератов по размерам (рис. 2).

Образец сравнения LR (D50 = 13.1 мкм, D90 = 20.9 мкм) и образец, допированный магнием, LR-Mg (D50 = 12.8 мкм, D90 = 20.9 мкм) имеют близкие параметры распределения. Допирование оксида хромом (D50 = 8.5 мкм, D90 = 13.9 мкм) и цирконием (D50 = 10.1 мкм, D90 = 18.0 мкм) приводит к смещению распределения агломератов в сторону меньших значений.

По данным РСМА, переходные металлы и допанты равномерно распределены по объему агломератов (рис. 3).

В соответствии с результатами химического анализа методом ICP-MS, концентрации элементов в синтезированных оксидах близки к заложенным при синтезе соотношениям (табл. 1).

Таким образом, в процессе синтеза получены допированные образцы катодных материалов $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3-z}M_zO_2$ заданно-

Таблица 1. Состав полученных оксидов по данным ICP-MS анализа в сравнении с заложенным составом

Образец	Состав по данным ICP-MS	Заложенный состав
LR	$Li_{1.22}Mn_{0.529}Ni_{0.125}Co_{0.126}O_2$	$Li_{1.200}Mn_{0.540}Ni_{0.130}Co_{0.130}O_2$
LR-Mg	$Li_{1.20}Mn_{0.537}Ni_{0.124}Co_{0.119}Mg_{0.02}O_2$	$Li_{1.200}Mn_{0.540}Ni_{0.130}Co_{0.114}Mg_{0.016}O_{2}$
LR-Cr	$Li_{1.22}Mn_{0.527}Ni_{0.127}Co_{0.110}Cr_{0.014}O_2$	$Li_{1.200}Mn_{0.540}Ni_{0.130}Co_{0.114}Cr_{0.016}O_{2}$
LR-Zr	$Li_{1.21}Mn_{0.542}Ni_{0.130}Co_{0.107}Zr_{0.011}O_2$	$Li_{1.200}Mn_{0.540}Ni_{0.130}Co_{0.114}Zr_{0.016}O_2$



Рис. 2. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кривые распределения агломератов по размерам для оксидов.

го состава с равномерным распределением всех элементов по объему частиц.

Дифрактограммы полученных оксидных материалов схожи, сильных различий в уширении пиков и их положении не наблюдается (рис. 4). Наиболее интенсивные пики отвечают тригональной структуре с пр. гр. $R\overline{3}m$. Пики низкой интенсивности в интервале углов $20^{\circ}-30^{\circ}$ 20 (приведены для каждого образца во вставке) характеризуют наличие моноклинной структуры с пр. гр. C2/m в образцах катодных материалов. Уточнение дифрактограмм методом Ритвельда позволило установить соотношение фаз в образцах литированных оксидов. По результатам этой оценки, содержание моноклинной фазы в образцах составляет ~25–35% (табл. 2).

По зависимости уширения пиков от дифракционного угла для тригональной формы можно заключить, что наибольший вклад в рамках метода Вильямсона—Холла на уширение пиков вносит наличие микронапряжений в образце, тогда как размер кристаллитов вносит меньший вклад и составляет >200 нм.

Пики моноклинной фазы имеют сильное анизотропное уширение и перекрываются с пиками тригональной модификации, причем вклад в интенсивность перекрывающихся пиков гораздо выше у тригональной модификации. Поэтому определение размера кристаллитов и параметров ячейки моноклинной фазы может содержать систематические погрешности, исходя из этого, сопоставлять эти параметры между разными образцами достаточно проблематично. Достоверно удалось установить только параметры ячейки тригональной модификации во всех образцах, их значения приведены в табл. 2. Для всех допированных образцов параметры ячейки больше, чем для образца LR, что подтверждает включение допирующих катионов с большими ионными радиусами в состав тригональной фазы.

Методом РФЭС определена энергия связей фотоэлектронных линий элементов по спектрам высокого разрешения для всех оксидов, данные приведены в табл. 3.

Энергия связи Mn2p3 для всех образцов одинакова и составляет 642.0 эВ, что типично для иона Mn⁴⁺. Однако величина энергетического расстояния между высокоспиновым и низкоспиновым компонентами в Mn3s в фотоэлектронных спектрах Δ Mn3s различается для образцов (рис. 5). Зависимость Δ Mn3s от числа неспаренных 3*d*-электронов (степени окисления) на атоме марганца носит линейный характер [27] и дает возможность определения формальной валентности марганца в исследуемых оксидах.

В случае недопированного образца LR и образца с цирконием LR-Zr величины Δ Mn3s составляют 4.54 и 4.50 эВ, что соответствует заряду иона марганца q = +4 [27], а в образцах LR-Mg и LR-Cr эти значения равны соответственно 4.25 и 4.32 эВ. Вместе с тем линейную зависимость

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки и процентное содержание моноклинной фазы в образцах

Параметр	LR	LR-Mg	LR-Cr	LR-Zr
<i>a</i> , Å	2.8477(3)	2.8491(4)	2.8483(4)	2.8504(7)
<i>c</i> , Å	14.223(4)	14.227(5)	14.222(5)	14.234(9)
<i>V</i> , Å ³	99.888(4)	100.011(4)	99.927(5)	100.154(8)
фаза <i>C</i> 2/ <i>m</i> , %	29	32	26	34



Рис. 3. Карты распределения элементов, полученные с использованием РСМА образцов LR-Mg, LR-Cr и LR-Zr.



Рис. 4. Теоретические (красные линии) и экспериментальные (синие линии) дифрактограммы образцов и их разность (серые линии). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные – тригональной.

 Δ Mn3s от числа неспаренных 3*d*-электронов нельзя использовать напрямую для определения степени окисления в сложных системах [28], а наблюдаемые отклонения невелики, что позволяет предполагать в совокупности с данными энергии связи Mn2p3 в этих образцах четырехвалентное состояние марганца. Энергия связи Co2p3 для всех образцов находится в диапазоне значений 779.8–779.9 эВ. Все спектры Co2p3 имеют одинаковую форму – достаточно узкий асимметричный пик и сателлит, сдвинутый на +9.7 эВ с интенсивностью 7–9%, что характерно для Co³⁺ [29, 30]. Спектры Ni2p для всех образцов подобны по форме — широкий пик и сильный сателлит, отстоящий на 6.5 эВ. Полученные значения энергии связи Ni2*p*3 соответствуют заряду иона 2+ [29, 30].

Энергия связи Mg1s в образце LR-Mg составила 1302.9 эВ (рис. 6а), эта величина характерна для зарядового состояния ионов магния 2+ [31]. Энергия связи Zr3d, равная 182.0 эВ (рис. 6б), соответствует Zr⁴⁺ в образце LR-Zr. В спектре Cr2p3 образца LR-Cr обнаружено два дублета (рис. 6в): дублет 1-1' с E_{cB} (Cr2p3/2) = 577.0 эВ (30%) и дублет 2-2' с E_{cB} (Cr2p3/2) = 579.7 эВ (70%). Последний приписывают Cr⁶⁺ [30, 31]. По данным [32], мед-

	Энергии связи, эВ								
Образец	C1s	Mn2 <i>n</i> 3	$C_{0}2n3 \pm 0.2 aB/$	$Ni2n3 \pm 0.2 = B/$	0	Δ Mn3s, \Rightarrow B/q			
	пик 1 ±0.1 эВ	$\pm 0.30 \text{sB}$	ПШПВ	ПШПВ	пик 1 ±0.2 эВ	пик 2 ±0.2 эВ	±0.02 3B		
LR	284.9	642.0	779.8/1.2	854.6/1.7	529.1	531.0	4.54; q = +4.0		
LR-Mg	284.9	642.0	779.9/1.3	854.8/1.9	529.1	531.3	4.25; q = +4.0		
LR-Cr	284.9	642.0	779.9/1.3	854.8/2.0	529.1	531.3	4.32; q = +4.0		
LR-Zr	284.9	642.0	779.9/1.3	854.8/2.0	529.1	531.3	4.50; q = +4.0		

Таблица 3. Энергия связи в синтезированных катодных материалах

Примечание. ПШПВ – полуширина на полувысоте.



Рис. 5. Фотоэлектронные спектры Mn3s оксидов: a - LR, 6 - LR-Mg, b - LR-Cr и r - LR-Zr.

ленное окисление гидроксида хрома до шестивалентного состояния возможно при температурном отжиге в анаэробной атмосфере, а также в присутствии MnO_2 в водной среде как при наличии воздуха, так и без него. Данные РФЭС свидетельствуют в пользу такого сценария.

Зарядно-разрядные кривые первого цикла гальваностатического циклирования до высокого напряжения 4.8 В при токе 20 мА/г (циклы формировки) представлены на рис. 7а, соответствующие им дифференциальные кривые емкости по напряжению – на рис. 76.

На зарядных кривых наблюдается два плато, одно из которых соответствует деинтеркаляции лития из тригональной фазы, сопровождающейся окислением никеля и кобальта; ему соответствует пик при 4.0–4.05 В на дифференциальной кривой. Положение пика несколько смещается в зависимости от образца. Второе длинное плато при 4.5 В соответствует дальнейшему удалению ли-



Рис. 6. Фотоэлектронные спектры Mg1s образца LR-Mg (a), Cr2p образца LR-Cr – пики 1 и 2 – 2p3/2, пики 1' и 2' – 2p1/2 (б), и Zr3d образца LR-Zr (в).



Рис. 7. Зарядно-разрядные кривые на первом цикле циклирования до высокого напряжения (а) и первая производная емкости по напряжению от напряжения на том же цикле (б) (диапазон напряжений 2.5–4.8 В, удельный ток 20 мА/г; пик при 4.5 В не показан).

тия, связанному с редокс-процессом с участием кислорода [12] (на рисунке пик на дифференциальной кривой не показан). Разрядные кривые сглажены, а дифференциальные разрядные кривые характеризуются присутствием обратного катодного пика при 3.4 В, соответствующего восстановлению никеля и кобальта.

Значительно отличается поведение образца, допированного хромом. Уже в первом цикле на разрядной кривой для него наблюдается небольшое плато в районе 2.6 В, необычное для структур данного типа. На дифференциальной кривой этому плато соответствует пик, который не может быть отнесен к появлению в системе шпинели или шпинелеподобной структуры, для которых характерен пик при 2.7–2.9 В [33, 34]. Авторы работ [35, 36] также наблюдали наличие катионов хрома в степени окисления +6 в подобных оксидах. В работе [36] его наличие трактуют как результат процесса окисления первоначально присутствующего трехвалентного хрома или как возможное наличие обратимо работающей фазы Li_2CrO_4 . Однако в нашем случае Cr^{6+} присутствует в исходном соединении, как и в работе [35], авторами которой этот факт не комментируется. Возможно, в данном диапазоне напряжений при разряде происходит восстановление Cr^{6+} до более низких степеней окисления [37]. Следует отметить, что обратного пика окисления в нашем случае мы также не видим, а пик при 2.6 В постепенно исчезает в процессе циклирования. Такое поведе-

690

Образец	Зарядная емкость	Разрядная емкость	Необратимая емкость	Теоретическая емкость (на 1 ион лития)					
	1 цикл 2.5–4.8 В								
LR	314	203	111	250					
LR-Mg	307	203	104	254					
LR-Cr	312	212	100	250					
LR-Zr	323	230	93	251					

Таблица 4. Сравнение удельной емкости, величин необратимой емкости в первом цикле до 4.8 В и теоретических значений разрядной емкости оксидов

Примечание. Теоретическая емкость рассчитана при условии интеркаляции одного иона лития в структуру оксида, доли элементов в котором рассчитаны исходя из данных ICP-MS анализа.

ние образца, допированного хромом, несмотря на первоначально большие значения зарядной и разрядной емкости (табл. 4), должно приводить к постепенному ухудшению циклируемости образца.

Приведенные значения (табл. 4) близки для всех оксидов; наибольшей емкостью и меньшей необратимостью первого цикла обладает образец, допированный цирконием.

В зависимости от условий заряда/разряда снижается не только разрядная емкость, но и среднее разрядное напряжение, в связи с этим для оценки работоспособности целесообразно использовать изменение удельной энергии, включающей оба параметра. Поэтому результаты гальваностатического циклирования образцов в диапазоне напряжений 2.5–4.8 В (рис. 8) приведены в единицах отдаваемой при разряде энергии.

О ресурсе работы можно судить по величине сохранения энергии в результате проведения фиксированного числа циклов. Введение хрома и циркония практически не влияет на работоспособность катодных материалов. С другой стороны, площадь под кривой зависимости удельной энергии от числа циклов для этих образцов выше, чем для исходного образца. Это свидетельствует о большей величине запасаемой и отдаваемой энергии за фиксированное число циклов заряд/разряд. Вместе с тем отметим, что образец LR-Cr имеет самый большой процент падения по сравнению с остальными образцами, что согласуется с вышеприведенным предположением о необратимости восстановления хрома в процессе интеркаляции лития.

Образец, допированный магнием, демонстрирует более высокие значения удельной энергии, чем все остальные (рис. 8а); для него к 110-му циклу сохраняется почти 80% первоначальной энергии, и зависимость удельной энергии от числа циклов располагается выше, чем у других образцов. Этот же образец показывает лучшие характеристики при разряде высокими токами (рис. 8б). По сравнению с исходным образцом лучшую циклируемость при высоких скоростях показывают все допированные образцы, что, скорее всего, связано с большим ионным радиусом допантов.

Кривые заряда-разряда на 80-м цикле в том же диапазоне напряжений для всех образцов приве-



Рис. 8. Удельная энергия, отдаваемая материалом при разряде в диапазоне 2.5–4.8 В, в зависимости от номера цикла (а) и удельного тока разряда (б).



Рис. 9. Зарядно-разрядные кривые на 80-м цикле (а) и первая производная емкости по напряжению от напряжения на 80-м цикле заряда-разряда (б) (диапазон напряжений 2.5–4.8 В, удельный ток 100 мА/г).

дены на рис. 9а. Видно, что прогиб разрядной кривой имеется в районе 3.0 В, который соответствует переходу в шпинельную фазу, больше всего для образцов, допированных хромом и цирконием; средние разрядные напряжения для этих образцов составляют 2.98 и 2.96 В соответственно. Образцы LR и LR-Mg показывают большие значения, около 3.10 В. При этом образец, допированный магнием, сохраняет значительно большую разрядную емкость. Кривые первой производной разрядной емкости по напряжению, соответствующие окислительно-восстановительным потенциалам в процессе электрохимической работы ячейки, приведены на рис. 96. Катодный пик в районе 2.7 В подтверждает образование шпинельной фазы [33, 34] во всех оксидах, однако смещение в сторону низких напряжений для образцов с хромом и цирконием больше, чем для образца с магнием.

Таблица 5. Характеристики выбранных допантов, входящих в состав синтезируемых оксидов, по сравнению с Mn, Ni, Co и Li

Ион	Ионный радиус, Å	КЧ	Энергия связи с кислородом, кДж/моль
Co ³⁺	0.545	6	397.4 ± 8.7
Ni ²⁺	0.69	6	366.0 ± 30.0
Mn ⁴⁺	0.530	6	362.0 ± 25.0
Zr^{4+}	0.720	6	766.1 ± 10.6
Mg^{2+}	0.720	6	358.2 ± 7.2
Cr ³⁺	0.615	6	461.0 ± 8.7
Li ⁺	0.760	6	340.5 ± 6.3

При выборе допантов для исследования мы руководствовались тем, что процесс миграции ПМ рассматривается как основной механизм, ведущий к формированию шпинели или шпинелеподобной структуры [11, 12], что приводит к снижению среднего разрядного напряжения и разрядной емкости материала. Для подтверждения этого предположения выбраны элементы, энергия связи с кислородом у которых больше (хром, цирконий) и меньше (магний) по сравнению с Mn, Ni, Co (табл. 5) при сравнимых ионных радиусах. Большая энергия связи должна ослаблять связь ПМ с кислородом и способствовать их миграции в тетраэдрические позиции лития, тем самым ускоряя фазовый переход материала катода. Действительно, введение магния ведет к замедлению фазового перехода и стабилизации структуры образца LR-Mg.

Таким образом, различия в поведении допированных образцов обусловлены разной величиной их энергии связи с кислородом. В случае магния не исключена также роль вакансий кислорода, которые могут возникать при введении двухзарядного катиона Mg и, по данным [38, 39], улучшать электрохимические показатели обогащенных литием оксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование влияния магния, хрома и циркония на электрохимические характеристики оксида состава $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.31}M_{0.02}O_2$ (М – допант) с высоким содержанием лития. Оксиды синтезированы методом соосаждения в виде шарообразных агломератов с размером первичных частиц 250–750 нм. Составы полученных матери-

алов близки к заложенным при синтезе и характеризуются равномерным распределением элементов. Лифрактограммы оксилов илентифицированы на основе двух фаз: тригональной (пр. гр. $R\overline{3}m$) и моноклинной (пр. гр. C2/m). По данным РФА, доля моноклинной фазы варьируется от 25 до 35%. Все допированные образцы имеют лучшие скоростные характеристики. чем исходный образец, что, по-видимому, связано с большим ионным радиусом элементов по сравнению с радиусами ПМ. Среди допированных материалов образец с магнием показал лучшие результаты как при высоких токах, так и в ресурсных испытаниях в диапазоне напряжений 2.5–4.8 В. Анализ электрохимических данных показал. что введение магния замедляет процесс фазового перехода слоистой структуры оксида в шпинельную, появление которой ведет к снижению удельной емкости, напряжения и в итоге удельной энергии материала. Различие в поведении допированных образцов обусловлено разной величиной энергии связи допанта с кислородом.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ (20-13-00423).

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ates M.N., Mukerjee S., Abraham K.M. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 3. P. A355. https://doi.org/10.1149/2.070403jes
- Robert R., Villevieille C., Novák P. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 23. P. 8589. https://doi.org/10.1039/c3ta12643a
- Liddle B.J., Collins S.M., Bartlett B.M. // Energy Environ. Sci. 2010. V. 3. № 9. P. 1339. https://doi.org/10.1039/c0ee00059k
- 4. Buzanov G.A., Simonenko N.P., Zhizhin K.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. Р. 1482. [Бузанов А.Г., Симоненко Н.П., Жижин К.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1246.] https://doi.org/10.1134/S0036023619120040
- Feng X., Yang Z., Tang D. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 2. P. 1257. https://doi.org/10.1039/C4CP04087B
- 6. Long B.R., Croy J.R., Park J.S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 14. P. A2160. https://doi.org/10.1149/2.0681414jes

- Wang R., Li X., Liu L. et al. // Electrochem. Commun. 2015. V. 60. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.08.003
- Yu Z., Qu X., Dou A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 39. P. 35777. https://doi.org/10.1021/acsami.9b12822
- 9. *Ohzuku T., Nagayama M., Tsuji K. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 27. P. 10179. https://doi.org/10.1039/c0jm04325g
- Rozier P., Tarascon J.M. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 14. P. A2490. https://doi.org/10.1149/2.0111514jes
- 11. *Manthiram A., Knight J.C., Myung S.-T. et al.* // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 1. P. 1501010. https://doi.org/10.1002/aenm.201501010
- 12. *Wang J., He X., Paillard E. et al.* // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 21. P. 1600906. https://doi.org/10.1002/aenm.201600906
- Nipan G.D., Smirnova M.N., Kornilov D.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. Р. 573. [Нипан Г.Д., Смирнова М.Н., Корнилов Д.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 534.] https://doi.org/10.1134/S0036023620040130
- 14. *Lu Z., MacNeil D.D., Dahn J.R.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. V. 4. № 11. P. A191. https://doi.org/10.1149/1.1407994
- 15. Lu Z., Beaulieu L.Y., Donaberger R.A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 6. P. A778. https://doi.org/10.1149/1.1471541
- Thackeray M.M., Kang S.-H., Johnson C.S. et al. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 30. P. 3112. https://doi.org/10.1039/b702425h
- 17. Johnson C.S., Li N., Lefief C. et al. // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. № 4. P. 787. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.11.006
- Robertson A.D., Bruce P.G. // Chem. Mater. 2003. V. 15. Nº 10. P. 1984. https://doi.org/10.1021/cm030047u
- 19. Armstrong A.R., Holzapfel M., Nová P. et al. // JACS 2006. V. 128. № 26. P. 8694. https://doi.org/10.1021/ja062027
- 20. *Fell C.R., Qian D., Carroll K.J. et al.* // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 9. P. 1621. https://doi.org/10.1021/cm4000119
- Sathiya M., Rousse G., Ramesha K. et al. // Nat. Mater. 2013. V. 12. № 9. P. 827. https://doi.org/10.1038/nmat3699
- 22. Assat G., Iadecola A., Delacourt C. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 22. P. 9714. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03434
- 23. *McCalla E., Abakumov A.M., Saubanere M. et al.* // Science. 2015. V. 350. № 6267. P. 1516. https://doi.org/10.1126/science.aac8260
- Pechen L.S., Makhonina E.V., Rumyantsev A.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. Р. 1534. [Печень Л.С., Махонина Е.В., Румянцев А.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1522.] https://doi.org/10.1134/S0036023618120173
- 25. *Makhonina E.V., Pechen L.S., Volkov V.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 2. Р. 301. [*Махонина Е.В., Печень Л.С., Волков В.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хи-

мическая. 2019. С. 301.] https://doi.org/10.1007/s11172-019-2386-6

- 26. Pechen L.S., Makhonina E.V., Rumyantsev A.M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 2. Р. 293. [Печень Л.С., Махонина Е.В., Румянцев А.М. и др. // Изв. АН. Сер. химическая. 2019. № 2. С. 293.] https://doi.org/10.1007/s11172-019-2385-7
- Qi-Hui W., Thissen A., Jaegermann W. // Chin. Phys. Lett. 2006. V. 23. № 8. P. 2202. https://doi.org/10.1088/0256-307X/23/8/066
- Kochur A.G., Ivanova T.M., Shchukarev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. № 5. P. 625. https://doi.org/10.3103/S1062873810050126
- 29. Moses A.W., Flores H.G.G., Kim J.-G. et al. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. № 10. P. 4782. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.10.044
- 30. *Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 7. P. 2717. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051
- 31. https://srdata.nist.gov/xps/main search menu.aspx
- Apte A., Tare V., Bose P. // J. Hazard. Mater. 2006.
 V. 128. № 2–3. P. 164. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.057

- 33. Armstrong A.R., Dupre N., Paterson A.J. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 16. P. 3106. https://doi.org/10.1021/cm034964b
- 34. Thackeray M.M. // Prog. Solid State Chem. 1997. V. 25. № 1–2. P. 1. https://doi.org/10.1016/S0079-6786(97)81003-5
- 35. *Nisar U., Amin R., Shakoor A. et al.* // Emergent Mater. 2018. V. 1. № 3–4. P. 155. https://doi.org/10.1007/s42247-018-0014-0
- 36. *Mangani I.R., Park C.W., Yoon Y.K. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. № 4. P. A359. https://doi.org/10.1149/1.2509096
- 37. Wang W., Meng J., Yue X. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 98. P. 13809. https://doi.org/10.1039/C8CC07660J
- Sun Y., Cong H., Zan L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2017. V. 9. № 44. P. 38545. https://doi.org/10.1021/acsami.7b12080
- Huang Z., Xiong T., Lin X. et al. // J. Power Sources. 2019. V. 432. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.069

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 5, с. 695-704

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54-3+666-4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2021 г. М. М. Бакрадзе^{*a*}, О. Н. Доронин^{*a*}, Н. И. Артеменко^{*a*}, П. А. Стехов^{*a*}, П. С. Мараховский^{*a*}, В. Л. Столярова^{*b*}, *

^аВсероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия ^bСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: o-doronin@mail.ru Поступила в редакцию 03.12.2020 г. После доработки 29.12.2020 г. Принята к публикации 30.12.2020 г.

В продолжение изучения потенциальных возможностей разработки высокоэффективных теплозащитных покрытий на основе трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов, исследовано влияние компонентов на изменение теплофизических свойств керамики на основе системы Sm₂O₃–ZrO₂–HfO₂. Показано, что оксид самария стабилизирует керамику на основе рассматриваемой системы при содержании оксида самария >22.5 мол. %, оксида циркония <56.7 мол. %. Установлено, что температурный коэффициент линейного расширения изученных керамических материалов в интервале температур 20–1400°С может достигать величины $\alpha_L = (10.4 \pm 0.6) \times 10^{-6}$ при приемлемых значениях коэффициента теплопроводности на уровне 0.56–0.84 Вт/(м K).

Ключевые слова: теплозащитное покрытие, оксид самария, оксид циркония, оксид гафния **DOI:** 10.31857/S0044457X21050032

введение

Уникальные физико-химические свойства керамических материалов на основе оксида циркония, стабилизированного 7–10 мас. % оксида иттрия (ОЦСИ), среди которых высокий для оксидных керамик термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), достигающий значений до 12×10^{-6} 1/К, являются причиной широкого применения циркониевой керамики для создания специальных композитных материалов на металлической основе во многих отраслях промышленности и медицине [1, 2].

Одним из наиболее перспективных и высокотехнологичных применений таких материалов может быть формирование керамических слоев теплозащитных покрытий (ТЗП) для ракетной техники и газотурбинных двигателей. Эффективность использования рассматриваемых керамических материалов в составе ТЗП обусловлена их низкой теплопроводностью на уровне $\lambda = 1.95 - 2.44$ Вт/(м K) [3]. Однако при высоких температурах предел эксплуатации указанной керамики, нашедшей применение для ТЗП лопаток турбины газотурбинного двигателя (ГТД), ограничен температурами 1200—1250°С [4]. При более высоких температурах наблюдается скалывание керамического слоя как следствие протекающих в нем фазовых переходов. Следует отметить, что в настоящее время современные ГТД военного и гражданского назначения уже работают на предельных температурах до 1250°С, а необходимость повышения их КПД неизбежно требует увеличения рабочих температур [5—10].

Несмотря на интенсивные поиски альтернативных керамических материалов для замены ОЦСИ в составе ТЗП [1, 11–20], в настоящее время новые материалы не могут обеспечить его эффективное замещение. Учитывая, что коэффициент теплопроводности многих оксидов металлов находится в диапазоне 2–4 Вт/(м К), основной проблемой является обеспечение достаточно высоких и стабильных значений ТКЛР керамики и его стабильности при минимальном разбросе значений ТКЛР в диапазоне рабочих температур [1, 3].

Одним из направлений повышения эксплуатационных характеристик керамических материалов на основе оксида циркония является их стабилизация при введении оксидов иттрия, самария, гольмия, лантана, гафния и других редких и редкоземельных металлов [1, 17]. Например, цирконат гадолиния Gd₂Zr₂O₇ сохраняет свою структурную и фазовую стабильность при температурах выше 1300°С и в спеченном (теоретически плотном) состоянии имеет теплопроводность на уровне 1.0 Вт/(м К). Однако в современном газотурбостроении такие керамики получили чрезвычайно малое распространение из-за несогласованности их ТКЛР ($\alpha_L = (6-8) \times 10^{-6} 1/K [1, 18-21]$) с металлической основой. В связи с этим поиск новых керамических материалов для ТЗП, сочетающих в себе высокие значения ТКЛР (> 10×10^{-6} 1/K) с низкой теплопроводностью при высоких температурах, является приоритетным направлением.

На основании приведенных примеров можно утверждать, что исследование свойств трехкомпонентных систем керамических материалов, в частности на основе системы $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$, является актуальным научным направлением и в перспективе может существенно повысить уровень технических характеристик изделий высокотехнологичных отраслей производства [1, 22].

Настоящая работа является продолжением цикла фундаментальных и прикладных исследований, начатых ранее [1, 22], для изучения возможности создания высокоэффективных теплозащитных покрытий на основе трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов.

Перспективным направлением поиска альтернативных материалов для замены $ZrO_2-(7-8\%)Y_2O_3$ в составе ТЗП являются сложные керамики на основе оксида гафния, который обладает высокой структурной стабильностью и отсутствием фазовых переходов при температурах до 1700°С, причем ОЦСИ имеет достаточно низкий коэффициент теплопроводности при температурах выше 1000°С ($\lambda \le 1.8-2.9$ Вт/(м K)) [1, 4, 11, 23]. При этом важнейшей проблемой является повышение значения ТКЛР $\alpha_L = (6.1-7.06) \times 10^{-6}$ 1/K, которое потенциально может быть обеспечено за счет введения дополнительных компонентов.

При анализе физических и химических свойств оксидов циркония и гафния можно предположить, что варьирование ТКЛР в указанной системе можно осуществить в той или иной мере за счет изменения соотношения указанных компонентов. При этом диаграмма состояния бинарной системы ZrO_2 —HfO₂ демонстрирует достаточно хорошую совместимость этих оксидов [24]. По этой причине можно ожидать бо́льшую стабильность системы Sm_2O_3 —ZrO₂—HfO₂ по сравнению с исследованной ранее системой Sm_2O_3 — Y₂O₃-HfO₂ [1] из-за меньшего количества фазовых переходов в двойных системах.

Из рассмотрения диаграмм состояния бинарных систем Sm_2O_3 —ZrO₂ [25, 26] и Sm_2O_3 —HfO₂ [27] следует, что указанные оксидные системы характеризуются высоким уровнем нестабильности при изменении состава, связанным с образованием большого количества фаз, включая фазы пирохлора, флюорита, кубической, гексагональной, тетрагональной и моноклинной фаз. В связи с этим крайне затруднителен аналитический выбор наиболее перспективных составов этой системы для указанных целей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для синтеза образцов керамики на основе системы Sm_2O_3 -ZrO₂-HfO₂ использовали порошковые смеси соответствующих оксидов марок СмО-Л, ЦрО-1, ГФО-1.

Для твердофазного синтеза образцов от исходного порошка каждого из оксидов отбирали партию 20-30% массы и измельчали до фракции <5 мкм, далее выполняли отсев оставшейся крупной фракции. Смешивание технологического материала для твердофазного синтеза проводили в следующей пропорции: не более 80% фракции 5-100 мкм и не менее 20% фракции 0-5 мкм. Подготовку смесей для проведения твердофазного синтеза выполняли для составов керамики, приведенных в табл. 1 в строках "По синтезу". Взвешивание компонентов смесей проводили на аналитических весах Sartorius BP 221S фирмы Sartorius AG с точностью до 0.0001 г. После получения технологической смеси в нее добавляли до 3-10% поливинилового спирта. Диаграмма состояния системы Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂, на которой отмечены синтезированные экспериментальные составы, представлена на рис. 1.

Полученную шихту прессовали в цилиндрические штабики высотой 30 ± 5 мм и диаметром 32 ± 3 мм, затем полученные штабики подвергали многостадийной термообработке: низкотемпературной при температуре до 350°С в течение 2 ч с целью равномерного удаления органической связки и далее высокотемпературной при температуре выше 1600°С в течение 6 ч для проведения твердофазного синтеза и снижения открытой пористости. Наличие в составе технологической смеси фракции ≤5 мкм обеспечивало спекание штабиков всех составов керамики, приведенных в табл. 1, а наличие крупных частиц до 100 мкм обеспечивало также возможность изучения механизмов формирования керамических материалов при твердофазном синтезе.

Для идентификации состава полученных образцов керамики после твердофазного синтеза

No costado	Состар*	Мол. д., мол. %			Массовые доли металла, %			
JNº COCTABA	Состав*	Sm ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Sm	Zr	Hf	
1	По синтезу	22.5	22.5	55.0	36.31	11.01	52.68	
	По анализу				43.18 ± 2.8	9.27 ± 0.54	47.55 ± 3.12	
2	По синтезу	28.5	28.5	43.0	45.48	13.79	40.73	
	По анализу				48.51 ± 2.48	14.10 ± 0.74	37.40 ± 2.16	
3	По синтезу	42.5	42.5	15.0	66.10	20.05	13.85	
	По анализу				63.84 ± 3.76	21.07 ± 1.39	15.09 ± 0.88	
4	По синтезу	56.7	28.3	15.0	76.43	11.57	12.00	
	По анализу				75.90 ± 4.82	11.04 ± 0.72	13.06 ± 0.74	
5	По синтезу	28.3	56.7	15.0	52.02	31.61	16.37	
	По анализу				45.63 ± 2.92	41.78 ± 2.43	12.59 ± 0.68	
6	По синтезу	75.0	25.0	0.0	90.82	9.18	0.00	
	По анализу				91.68 ± 4.66	8.32 ± 0.45	0.00	
7	По синтезу	5.0	95.0	0.0	14.79	85.21	0.00	
	По анализу				20.60 ± 1.45	77.21 ± 4.84	2.19 ± 0.14	
8	По синтезу	20.0	80.0	0.0	45.19	54.81	0.00	
	По анализу				39.74 ± 2.56	58.61 ± 4.07	1.65 ± 0.10	
9	По синтезу	85.0	0.0	15.0	90.52	0.00	9.48	
	По анализу				89.70 ± 4.93	2.28 ± 0.13	8.02 ± 0.44	
10	По синтезу	70.0	15.0	15.0	83.88	5.45	10.67	
	По анализу				81.24 ± 4.56	6.22 ± 0.42	12.53 ± 0.87	
11	По синтезу	0.0	10.0	90.0	0.00	5.37	94.63	
	По анализу				1.57 ± 0.10	6.24 ± 0.31	92.19 ± 4.89	
12	По синтезу	4.0	6.0	90.0	6.75	3.07	90.18	
	По анализу				11.11 ± 0.74	3.48 ± 0.20	85.42 ± 4.72	

Таблица 1. Составы керамических материалов на основе системы Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂, синтезированные и изученные в настоящей работе

Примечание. "По синтезу" – состав исходной шихты для твердофазного синтеза, "По анализу" – среднеинтегральное содержание (массовая доля) основного компонента в синтезированном материале.

были проведены металлографические и металлофизические исследования на растровом электронном микроскопе QuantaInspect F50 фирмы FEI (Голландия) с использованием энергодисперсионного анализатора EDS фирмы Edax (США). Для подтверждения соответствия состава синтезированных образцов расчетным составам ("По синтезу") было найдено среднеинтегральное значение по области 1000 × 1000 мкм массовой доли в образцах основных элементов: Sm, Zr и Hf. Результаты определения содержания основных элементов в составе синтезированных образцов приведены в табл. 1 в строках "По анализу". В среднем отклонение расчетного состава от синтезированного не превышало 15.3%, а относительно высокое отклонение составов "По синтезу" и "По анализу" объясняется погрешностью метода МРСА, которая составляла до 7%.

Исследование теплофизических свойств синтезированных образцов (табл. 1) выполнено в температурном интервале от 20 до 1400°С с использованием методик, разработанных ранее. Определение теплоемкости образцов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии по методике [1, 28] на установке DSC404F1 фирмы Netzsch (Германия). Температуропроводность образцов определяли методом лазерной вспышки по методике [1, 29] на установке Netsch LFA 427 фирмы Netzsch (Германия). Плотность рассматриваемой керамики измеряли методом гидростатического взвешивания на установке GR 200 фирмы A&D (Япония). Значения ТКЛР изученных образцов определяли дилатометрическим методом по методике [1, 30] на установке DIL402С фирмы Netzsch (Германия).

Следует отметить, что для исследования физико-химических свойств было синтезировано по



Рис. 1. Диаграмма состояния системы Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ при 1793°C [31].

три образца каждого состава, причем при наличии существенных (>15%) отклонений в значениях физико-химических свойств проводили дополнительный синтез образца такого же состава. В дальнейших расчетах учитывали результаты для трех наиболее близких по физико-химическим свойствам образцов.

На основании полученных данных проводили расчет коэффициента теплопроводности $\lambda(T)$ образца исследуемого состава по формуле [1, 32]:

$$\lambda(T) = \alpha(T)\rho(T)C_p(T), \qquad (1)$$

где $\alpha(T)$ – коэффициент температуропроводности, м²/с; $\rho(T)$ – плотность, кг/м³; $C_p(T)$ – удельная теплоемкость, Дж/(кг К).

Для совокупной оценки основных теплофизических физико-механических характеристик исследованных керамических материалов введена характеристическая функция керамического слоя ТЗП Ω , которая рассчитывается по формуле:

$$\Omega = \frac{\alpha_L}{\lambda \Delta \alpha_L},\tag{2}$$

где λ — коэффициент теплопроводности при максимальной температуре 1400°С, α_L — максимальное значение ТКЛР в диапазоне 200—1400°С, $\Delta \alpha_L$ — разница максимального и минимального значений α_L в интервале температур 200—1400°С.

Проведено измерение ТКЛР 12 образцов керамики на основе системы Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 , составы которых приведены в табл. 1, в интервале температур 200–1400°С. Результаты измерений приведены на рис. 2а, 2б.

Полученные экспериментальные данные позволили установить, что в образцах 1–4, 6, 10, 12 наблюдается монотонное увеличение значения ТКЛР в заданном интервале температур. Зависимости ТКЛР образцов 5, 8, 11 и 7 имеют аналогичный резкий скачок в интервале температур 1100–1400°С, при этом максимальное значение ТКЛР для состава 7 наблюдалось при 300°С, для составов 5 и 8 – при 400–600°С, а для состава 11 – при 1200°С. Необходимо отметить резкий скачок значений ТКЛР состава в интервале температур 300–1200°С, в то время как максимальное отклонение величин ТКЛР для остальных составов (кроме состава 9) не превышало 16.5%. Образцы состава 9 разрушились при температуре 350–450°С.

Проведено измерение удельной теплоемкости одиннадцати образцов керамики на основе системы Sm₂O₃−ZrO₂−HfO₂, составы которых приведены в табл. 1, в интервале температур 20−1400°С. Результаты измерения представлены на рис. 3. Установлено, что значение удельной теплоемкости всех изученных одиннадцати образцов монотонно возрастает с ростом температуры. Наименьшие значения удельной теплоемкости в области высоких температур (≥300°С) наблюдались у образцов 11 и 12. Как следует из значений, приведенных на рис. 3, образцы 5, 7 и 8 с содержани-



Рис. 2. Результаты измерения ТКЛР синтезированных образцов керамики на основе системы Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 (состав образцов см. табл. 1) дилатометрическим методом по методике [1, 28] на установке DIL402C фирмы Netzsch (Германия) (содержание оксидов указано согласно табл.1 в мол. % по синтезу).

ем оксида циркония более 56.7 мол. % имеют аналогичный характер (как и изменение удельной теплопроводности в исследуемом интервале температур) — наблюдается интенсивный рост рассматриваемых величин в интервале температур 0— 600°С. Определить удельную теплопроводность образцов состава 9 не удалось из-за его разрушения при температурах до 150°С.

Измерена плотность двенадцати исследуемых образцов керамики на основе системы Sm_2O_3 -ZrO₂-HfO₂, составы которых даны в табл. 1. Принимая во внимание величины ТКЛР, получили

значения плотности в интервале температур 20– 1400°С. Полученные результаты приведены на рис. 4.

На основании выполненных измерений установлено, что значения плотности образцов 1-12 при комнатной температуре находятся в диапазоне 4810—6880 кг/м³ и практически не изменяются в исследуемом интервале температур, в отличие от образцов системы Sm₂O₃—Y₂O₃—HfO₂, исследованных ранее [1]. По сравнению с образцами системы Sm₂O₃—ZrO₂—HfO₂, изученными в на-



Рис. 3. Результаты измерения удельной теплоемкости синтезированных образцов керамики на основе системы Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ (табл. 1) методом дифференциальной сканирующей калориметрии по методике [1, 28] на установке DSC404F1 фирмы Netzsch (Германия) (составы указаны согласно табл. 1 в мол. % по синтезу).



Рис. 4. Результаты измерения плотности синтезированных образцов керамики на основе системы $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ (табл. 1) методом гидростатического взвешивания на установке GR 200 фирмы A&D (Япония) (составы указаны согласно табл. 1 в мол. % по синтезу).

стоящей работе, в образцах системы $Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2$ в ряде составов наблюдался резкий скачок плотности и понижение ТКЛР при температуре выше 1300°С, что было следствием полиморфных превращений.

С учетом плотности индивидуальных оксидов самария, циркония и гафния, равной соответственно 8350, 5680 и 9680 кг/м³ [1, 3], можно сделать вывод, что спеченные штабики имеют пористость на уровне 15–35%, которая соответствует



Рис. 5. Результаты измерения коэффициента температуропроводности синтезированных образцов керамики на основе системы Sm_2O_3 -Zr O_2 -Hf O_2 (табл. 1) методом лазерной вспышки по методике [1, 29] на установке Netsch LFA 427 фирмы Netzsch (Германия) (составы указаны согласно табл. 1 в мол. % по синтезу).

пористости керамических слоев ТЗП, получаемых методом атмосферного плазменного напыления [1, 11].

В интервале температур $20-1400^{\circ}$ С измерены коэффициенты температуропроводности десяти образцов керамики на основе системы Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂, составы которых даны в табл. 1. Результаты измерения представлены на рис. 5.

В результате установлено, что коэффициент температуропроводности практически всех образцов имеет минимальные значения в интервале 750–900°С. При дальнейшем повышении температуры температуропроводность изученных образцов начинает увеличиваться. Необходимо отметить резкое изменение значений коэффициента температуропроводности образцов 11 и 12, содержащих 90 мол. % HfO_2 , в интервале температур 0–900°С на 70.6 и 51.5% соответственно. Определить температуропроводность образцов 7 и 9 не удалось из-за их разрушения при механической обработке.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

По результатам измерений удельной теплоемкости, плотности и коэффициента температуропроводности по формуле (1) рассчитаны значения коэффициента теплопроводности для десяти образцов системы $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$. Полученные результаты приведены на рис. 6. Расчет температуропроводности образцов 7 и 9 не проводили из-за отсутствия исходных данных, вызванных разрушением образцов при изготовлении и испытаниях.

Известно, что при разработке керамических слоев ТЗП наиболее важными требованиями являются:

- снижение коэффициента теплопроводности λ;
- увеличение ТКЛР более 8×10^{-6} 1/K;

– уменьшение отклонений ТКЛР $\Delta \alpha_L$ (разность максимального и минимального значений ТКЛР). Для общей оценки свойств исследованных керамических материалов проведен расчет характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП Ω по формуле (2). Результаты расчета даны в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Резкое изменение значений ТКЛР образцов керамики 5, 7, 8 в системе $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ в интервале температур 1100–1400°С имеет общий для всех трех составов характер: резкое падение при нагревании от 1100 до 1200°С с последующим ростом ТКЛР при температуре 1100°С. С учетом того, что составы 7 и 8 соответствуют бинарной системе $Sm_2O_3-ZrO_2$, а состав 7 содержит всего 5 мол. % Sm_2O_3 , можно заключить, что обнаруженное явление связано с полиморфным превращением решетки оксида циркония из тетрагональной в кубическую [3, 25, 26]. Наличие аналогичного по характеру изменения ТКЛР для состава 11 системы ZrO_2-HfO_2 , содержащего 90 мол. % HfO₂, с учетом неограниченной взаим-



Рис. 6. Расчетный коэффициент теплопроводности синтезированных образцов керамики на основе системы Sm₂O₃– ZrO₂–HfO₂ (табл. 1) (составы указаны согласно табл. 1 в мол. % по синтезу).

ной растворимости оксидов ZrO_2 и HfO₂ [3, 24] позволяет констатировать, что полиморфные превращения оксида циркония определяют характер изменения ТКЛР тройной системы Sm_2O_3 - ZrO_2 -HfO₂ при содержании оксида циркония >56.7 мол. %.

Образцы керамики 7 и 9 в бинарных системах $Sm_2O_3-ZrO_2$ и $Sm_2O_3-HfO_2$ соответственно продемонстрировали существенную нестабильность, которая по аналогии с составами, исследованными ранее [1], может быть связана с полиморфными превращениями. Образец керамики 9 в бинарной системе $Sm_2O_3-HfO_2$ в ряде испытаний разрушился при незначительных колебаниях температуры.

Наиболее высокие значения ТКЛР $\alpha_L = (10.4 - 10.7) \times 10^{-6}$ 1/К были найдены в образцах 3, 6 и 10 с содержанием оксида самария >40 мол. %. С увеличением содержания оксида гафния ТКЛР существенно снижается вплоть до величины 3.4 × $\times 10^{-6}$ 1/К, что неприемлемо для применения в

составе теплозащитных покрытий для никелевых жаропрочных сплавов.

Анализ полученных результатов для всех изученных образцов керамики в системе Sm_2O_3 — ZrO₂—HfO₂ (табл. 1) позволяет утверждать, что оксид самария стабилизирует исследованную тройную систему при уменьшении содержания в ней оксида циркония до 56.7 мол. %, при этом характер изменения ТКЛР становится более плавным, резких скачков и отклонений ТКЛР при изменении температуры не зафиксировано.

Образцы керамики 5, 7, 8 с высоким содержанием оксида циркония при температурах 0–600°С продемонстрировали наиболее резкое изменение удельной теплоемкости, которое вызвало циклический перепад коэффициента теплопроводности в образцах 5 и 8 в указанном температурном интервале.

По результатам расчета характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП Ω по

Таблица 2. Результаты расчета характеристической функции физических свойств керамического слоя ТЗП для образцов керамики 1–12 в системе Sm₂O₃–ZrO₂–HfO₂, приведенных в табл. 1

Параметр	№ образца (см. табл. 1)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
λ	0.64	0.61	0.71	0.79	0.76	1.15	Н/д	0.76	Н/д	0.97	1.14	1.03
$\alpha_L \times 10^{-6}$	9.2	9.3	10.4	10.3	9.0	10.7	*	8.8	*	10.4	4.8	7.7
$\Delta \alpha_L \times 10^{-6}$	0.6	0.6	0.6	2.1	1.9	2.1	»	1.6	*	2.6	1.5	2.3
Ω	23.56	23.81	23.76	6.11	6.17	4.46	»	7.48	*	4.15	2.86	3.32

формуле (2) можно сделать вывод, что самые низкие и стабильные значения коэффициента теплопроводности (0.56–0.84 Вт/(м К)) в интервале температур 20–1400°С наблюдались в образцах керамики 1, 2, 3 трехкомпонентной системы Sm₂O₃–ZrO₂–HfO₂, которые также показывают достаточно высокие значения ТКЛР ($\alpha_L = (9.2-$ 10.4) × 10⁻⁶ 1/К) и наибольшую стабильность ТКЛР в исследованном интервале температур ($\Delta \alpha_L = 0.6 \times 10^{-6}$). Таким образом, по результатам расчета характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП Ω можно рекомендовать образцы керамики 1–3 к опробованию в составе ТЗП.

Следует отметить, что на фазовой диаграмме системы $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$, приведенной на рис. 1, составы образцов 1–3 расположены на одной линии, приблизительно описываемой уравнением (коэффициент детерминации $R^2 = 1.0$):

$$N_{\rm Sm_2O_3} = N_{\rm ZrO_2} = \frac{1 - N_{\rm HfO_2}}{2},$$
 (3)

где $N_{\rm ZrO_2}$, $N_{\rm SmO_3}$, $N_{\rm HfO_2}$ — мольные доли оксидов циркония, самария и гафния соответственно.

Важно отметить, ярко выраженный минимум коэффициентов температуропроводности и теплопроводности образцов 11 и 12, содержащих 90% HfO₂, при температурах около 800°C, для которых в интервале температур 800–1400°C наблюдается резкий рост коэффициента теплопроводности в 2.2 и 1.3 раза соответственно. При этом значения коэффициента удельной теплопроводности указанных образцов керамики при 1400°C являются одними из самых высоких. По этой причине вызывает сомнение возможность создания керамических слоев ТЗП с низкой теплопроводностью при высоких температурах на основе HfO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По итогам проведенного исследования можно заключить, что оксид самария стабилизирует термический коэффициент линейного расширения образцов керамики в изученной трехкомпонентной системе Sm₂O₃–ZrO₂–HfO₂. При содержании оксида самария >22.5 мол. % и оксида циркония <56.7 мол. % термический коэффициент линейного расширения керамических материалов системы Sm₂O₃–ZrO₂–HfO₂ может достигать $\alpha_L = 10.4 \times 10^{-6}$ при колебании значений $\Delta \alpha_L =$ = 0.6 × 10⁻⁶ 1/К при приемлемых значениях коэффициента теплопроводности на уровне 0.56– 0.84 Вт/(м K).

2. Совокупная оценка колебаний термического коэффициента линейного расширения и коэффициента теплопроводности позволяет рекомендовать для дальнейшего изучения образцы, содержа-

щие, мол. %: $22.5Sm_2O_3$: $22.5ZrO_2$: $55.0HfO_2$, $28.5Sm_2O_3$: $28.5ZrO_2$: $43.0HfO_2$ и $42.5Sm_2O_3$: $42.5ZrO_2$: $15.0HfO_2$.

3. Для изученных образцов керамики на основе системы Sm_2O_3 -Zr O_2 -Hf O_2 можно отметить наилучшее сочетание свойств: наибольшая стабильность ТКЛР при минимальных значениях коэффициента теплопроводности наблюдалась в образцах керамики, расположенных в концентрационной области диаграммы, которая может быть описана соотношением $N_{Sm_2O_3} = N_{ZrO_2} = \frac{1-N_{HrO_2}}{2}$, где N_i – мольная доля индивидуаль-

ного оксида.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящее исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00721).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Каблов Е.Н., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 855. https://doi.org/10.31857/S0044457X20060070
- Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. и др. Керамические материалы на основе диоксида циркония / Под ред. Головина Ю.И. М.: Техносфера, 2018. 358 с. ISBN 978-5-94836-529-9
- 3. Самсонов Г.В., Борисова А.Л. и др. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
- Будиновский С.А., Смирнов А.А., Матвеев П.В., Чубаров Д.А. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. № 4. С. 5. https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-4-5-5
- 5. *Каблов Е.Н.* // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
- 6. *Кашин Д.С., Стехов П.А.* // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. № 2. С. 10. https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-2-10-10
- 7. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Будиновский С.А., Мин П.Г. // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 1. С. 20.

https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-1-20-23

- Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2. С. 3. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14
- 9. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г, Петрушин Н.В. // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 34. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-34-40

- Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Висик Е.М. // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 14. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-14-25
- 11. Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G. // J. Mater. Sci. 2001. № 36. P. 3003.
- 12. *Чубаров Д.А., Матвеев П.В.* // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 4. С. 43.
- Kazuhide Matsumoto, Yoshiyasu Itoh, Tsuneju Kameda // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. № 4. P. 153.
- Гречанюк Н.И., Кучеренко П.П., Гречанюк И.Н. и др. // Міжвузівський збірник "Наукові нотатки". 2011. № 31. С. 92.
- Gurrappa I., Sambasiva Rao A. // Surf. Coat. Technol. 2006. № 201. P. 3016. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.026
- Ramana C.V., Choudhuri A.R. Hafnia-Based Thermal Barrier Coatings for Advanced Hydrogen Turbine Technology. UTSR Workshop, Oct. 3–5, 2012.
- Moscal G., Swadzba L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012.
 V. 32. № 9. P. 2025. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.043
- Zhao H., Begley M.R., Heuer A. et al. // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 205. P. 4355. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.028
- 19. *Didnik E.V., Lakiza S.N. et al.* // Powder Metall. Met. Ceram. 2018. V. 57. № 5-6. P. 301. https://doi.org/10.1007/s11106-018-9983-Z
- Thermal Spray Materials Guide. https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon_BRO-0001.17 TS MaterialGuide EN.pdf
- Folomeikin Y.I., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 934. https://doi.org/10.1134/S0036023619070088

- Kablov E., Stolyarova V., Vorozhtcov V. et al. // Rapid Comm. Mass Spectrom. 2020. V. 34. P. e8693. https://doi.org/10.1002/rcm.8693
- Guskov V.N., Gavrichev K.S., Gagarin P.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1265. https://doi.org/10.1134/S0036023619100048
- 24. *Kim D.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 8. P. 1415.
- Лопато Л.М., Нигманов Б.С., Шевченко А.В., Зайцева З.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 5. С. 771.
- Foex M., Traverse J.P. // Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires. 1966. V. 3. P. 429.
- 27. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Зайцева З.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 9. С. 1530.
- 28. МИ 1.2.030 "Методика измерений теплоемкости материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20 до 1400°С". Федеральный реестр № 1.32.2011.10648.
- 29. МИ 1.2.031 "Методика измерений тепло- и температуропроводности материала на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20 до 1400°С". Федеральный реестр № 1.32.2011.10649.
- 30. МИ 1.2.029 "Методика измерений термического коэффициента линейного расширения материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20 до 1400°С". Федеральный реестр № 1.32.2011.10647.
- Шевченко А.В., Лопато Л.М., Назаренко Л.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 11. С. 1862.
- 32. Михеев М.А., Михеева И.М. Физические основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977. 344 с.