

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 5, 2021

Неорганические материалы для регенеративной медицины

*Т. В. Сафронова* 467

Влияние водорода на структуру и магнитные свойства твердых растворов  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{Fe}_{17}$  ( $x = 0.1, 0.4$ )

*С. В. Веселова, И. С. Терешина, В. Н. Вербецкий, К. В. Захаров, А. Н. Васильев* 500

Оценка температурного диапазона процессов синтеза порошковых композиционных материалов  $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2$  и  $\text{V}_4\text{C}-\text{ZrB}_2$

*В. А. Шестаков, Т. С. Гудыма, Ю. Л. Крутский, Н. Ф. Уваров, А. Е. Брестер, И. Н. Сквородин* 506

Морфология и электроемкостные характеристики наноструктурированных композитов  $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$

*Ю. А. Захаров, Г. Ю. Сименюк, Е. В. Качина, Ю. Н. Дудникова, В. Г. Додонов, З. Р. Исмаилов* 512

Синтез сплава  $\text{W}-\text{Zr}-\text{Ti}$  при горении в системе  $\text{WO}_3-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{Mg}$

*В. И. Вершинников, Д. Ю. Ковалев, Т. И. Игнатьева* 523

Синтез и физико-химические свойства наноструктурированного  $\text{TiO}_2$  с повышенной фотокаталитической активностью

*И. Б. Дорошева, А. А. Валеева, А. А. Ремпель, М. А. Тресцова, И. А. Утепова, О. Н. Чупахин* 528

Влияние содержания  $\text{TiO}_2$  на синтез и физико-химические свойства тонкопленочных кальций-фосфатных материалов

*Л. П. Борило, Е. С. Лютова* 536

Изобарно-изотермические полиэдры твердых растворов системы  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co}-\text{O}$

*Г. Д. Нипан* 543

Извлечение из растворов ионов сурьмы(III) сорбентами на основе соединений титана(IV)

*Р. И. Корнейков, В. И. Иваненко, А. М. Петров* 549

Синтез, тепловое расширение и спекание фосфатов  $\text{Na}-\text{Zr}-\text{Ni}$  и  $\text{Ca}-\text{Zr}-\text{Ni}$

*Д. О. Савиных, С. А. Хайнаков, М. С. Болдин, А. И. Орлова, А. А. Александров, А. А. Попов, А. А. Мурашов, С. Гарсия-Гранда, А. В. Нохрин, В. Н. Чувильдеев* 554

Влияние добавки кобальта на микроструктуру и свойства керамики титаната натрия-висмута

*Г. М. Калева, Е. Д. Политова, А. В. Мосунов* 567

Влияние механоактивации на высокотемпературное окисление галенита

*Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, К. В. Пикулин, С. Х. Эстемирова, С. В. Сергеева, С. А. Петрова* 573



УДК 666.3:666.9:542.65:544.778.4:546.41'46'33'32'185

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

© 2021 г. Т. В. Сафронова\*

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

\*e-mail: t3470641@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.08.2020 г.

После доработки 22.12.2020 г.

Принята к публикации 23.12.2020 г.

В основе методов, используемых в регенеративной медицине, лежит присущая живым организмам способность к регенерации собственных тканей. В том случае, если дефект превышает некоторый критический размер (объем), регенерация может быть инициирована и поддержана с помощью резорбируемых пористых матриц из природных, искусственных или синтетических материалов, временно компенсирующих дефект. Модифицированные лекарственными препаратами, специфическими белками или клетками такие пористые матрицы называют конструкциями тканевой инженерии. Чаще всего неорганические резорбируемые материалы используют при лечении дефектов костной ткани. Естественная кость представляет собой композит с полимерной (коллагеновой) матрицей, наполненной нанокристаллами фосфатов кальция в виде устойчивого к растворению гидроксиапатита кальция. По этой причине материалы на основе фосфатов кальция являются лидерами медицинского неорганического материаловедения. Разработаны резорбируемые биосовместимые материалы на основе трикальцийфосфата, пирофосфата кальция, брушита, монетита, октакальциевого фосфата. Гидроксиапатит кальция известен как неорганический ионообменник. Поэтому в составе костной ткани кроме фосфат-ионов и ионов кальция присутствуют карбонат-ионы, силикат-ионы, сульфат-ионы, а также ионы натрия, калия, магния, железа, стронция, цинка и ряда других металлов. Присутствие в костной ткани анионов, замещающих ортофосфат-ион или гидроксид-ион в гидроксиапатите кальция костной ткани, вдохновило исследователей на создание резорбируемых материалов на основе сульфатов кальция, карбоната кальция и фосфатов кальция с замещением ортофосфат-иона названными анионами. Катионные замещения в гидроксиапатите кальция костной ткани и химический состав среды организма стали основанием для создания и использования в качестве резорбируемых материалов для костных имплантатов катионзамещенных фосфатов кальция и двойных фосфатов кальция-биосовместимого катиона, таких как натрийзамещенный трикальцийфосфат, калийзамещенный трикальцийфосфат, натриевый ренанит, калиевый ренанит, двойной пирофосфат кальция-магния. Управление резорбцией неорганического материала, предназначенного для использования в качестве лекарственного средства, может быть осуществлено проектированием заданного фазового состава. Перечисленные выше биосовместимые резорбируемые фазы могут быть использованы в различных сочетаниях в уже созданных и создаваемых новых композиционных материалах. Формирование микроструктуры биосовместимого резорбируемого неорганического материала может быть осуществлено в результате различных физико-химических процессов. Фазовый состав и микроструктура керамического материала формируются в процессе твердофазного, жидкофазного спекания, а также в результате гетерогенных химических реакций, протекающих при обжиге. Фазовый состав и микроструктура цементного камня формируются в результате реакций химического связывания, инициированных добавлением воды или водных растворов. Аморфные материалы могут быть получены сплавлением исходных компонентов или с использованием золь-гель-технологии. Остеокондуктивность биосовместимого неорганического резорбируемого материала – важное свойство, необходимое для проникновения в материал имплантата питающих жидкостей организма и костных клеток. Макропористость, определяющая остеокондуктивность неорганического резорбируемого материала, создается с использованием различных технологических приемов. Методы 3D-печати позволяют получать материалы необходимого фазового состава и микроструктуры с проницаемой макропористостью заданной архитектуры. Развитая поверхность пористого неорганического материала рассматривается как фактор управления скоростью резорбирования. В настоящем обзоре обобщена информация о существующих биосовместимых резорбируемых неорганических материалах для регенеративной медицины, рассмотрены физико-химические основы создания и способы их получения с использованием синтетических исходных порошков и природных материалов.

**Ключевые слова:** биосовместимые фосфаты, пористые матрицы, керамика, цемент, композит, фазовый состав, микроструктура

**DOI:** 10.31857/S0002337X21050067

## ВВЕДЕНИЕ

Неорганические резорбируемые материалы чаще всего используют при лечении дефектов костной ткани. В научной литературе отражены различные стратегии создания и использования биосовместимых материалов для компенсации и лечения дефектов костной ткани, размер которых превышает критический. Критическим размером дефекта костной ткани принято считать наименьший костный дефект в конкретной кости определенного вида живого организма, который не заживает самопроизвольно или показывает менее 10% костной регенерации в течение его жизни [1]. Компенсация дефекта костной ткани с размером более критического может быть осуществлена с применением аутотрансплантатов, аллоимплантатов, ксеноимплантатов или биосовместимых синтетических материалов [2–5]. Применение аутотрансплантатов связано с высокой травматичностью пациента, применение аллоимплантатов или ксеноимплантатов несет в себе опасность отторжения вследствие иммунного ответа организма реципиента на чужеродную ткань донора. Применение синтетических биосовместимых материалов позволяет обойтись без излишней травматизации пациента и нежелательного иммунного ответа его организма.

### **Состав и структура костной ткани как подсказка.**

Естественная кость представляет собой композит с полимерной (коллагеновой) матрицей [6], наполненной нанокристаллами фосфатов кальция преимущественно в виде устойчивого к растворению гидроксиапатита кальция. Были предприняты неоднократные попытки воспроизвести структуру естественной костной ткани сочетанием полимерной или гидрогелевой матрицы и неорганического, предпочтительно кальций-фосфатного, наполнителя [7, 8]. Хотя природные, искусственные (полусинтетические) и синтетические полимеры имеют свои преимущества [9], взаимодействие костной ткани живого организма и имплантата, содержащего полимеры и гидрогели, может сопровождаться нежелательными процессами. Воспаление в области имплантации при лечении дефектов костной ткани с использованием полимеров и гидрогелей может быть обусловлено недостаточной очисткой полимеров природного происхождения и присутствием следов токсичных продуктов в искусственных и синтетических полимерах, привнесенных при их синтезе или переработке. Роль фосфатов и других солей кальция как наполнителя в композите с полимерной матрицей или компонента материала неорганической природы прежде всего заклю-

чается в сообщении сигнала костным/стволовым клеткам о дружелюбной среде для их распространения, роста, деления и дифференциации [10–12].

В настоящее время регенеративные методы лечения дефектов костной ткани приобретают все большую популярность. Для реализации регенеративных методов лечения дефектов костной ткани необходимо создание имплантатов из биосовместимых резорбируемых материалов, которые, выполнив свое предназначение временного заполнения дефекта, затем перерабатываются организмом при восстановлении костной ткани. Используемые для изготовления костных имплантатов резорбируемые фосфаты и другие соли кальция являются источником ионов для построения новой костной ткани. Регенерация костной ткани может быть инициирована и подержана с помощью резорбируемых пористых матриц из природных, искусственных или синтетических материалов, временно компенсирующих дефект. Модифицированные белками, клетками, антибиотиками пористые резорбируемые матрицы – конструкции тканевой инженерии – относят к последнему поколению синтетических материалов для лечения дефектов костной ткани [13–16]. Поверхность костного имплантата из неорганического оксидного материала гидрофильна. При внесении в костный дефект неорганический пористый имплантат пропитывается кровью пациента и его поверхность в этот же момент подвергается модификации. Предварительная модификация поверхности неорганического пористого имплантата антибиотиками и факторами роста до применения в качестве лекарственного средства является предметом интенсивных исследований [17]. Управление свойствами костных имплантатов или конструкций тканевой инженерии на основе неорганических кальцийфосфатных материалов может быть осуществлено с использованием модификации поверхности органическими и неорганическими веществами [18, 19]. Изменение рельефа также может рассматриваться как вариант модификации поверхности костного имплантата [20], в том числе обработкой поверхности материала выдерживанием в модельных средах [21].

**Биосовместимые минералы в организме человека.** По данным научной литературы в химическом и минералогическом составе неорганического компонента костной ткани преобладает гидроксиапатит [22]. Структура гидроксиапатита костной ткани отличается от структуры стехиометрического гидроксиапатита из-за многочисленных катионных и анионных замещений [23]. Гидрок-

**Таблица 1.** Характеристика растворимости и резорбции некоторых солей кальция, применяемых для лечения или компенсации дефектов костной ткани

Материалы	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$pK_s (= -\lg K_s)$	118	28.9	8.4 (кальцит) 8.2 (арагонит)	6.6	4.2
Растворимость $s$ , моль/л	$0.4 \times 10^{-7}$	$0.6 \times 10^{-6}$	$0.6 \times 10^{-4}$	$0.5 \times 10^{-3}$	$0.8 \times 10^{-2}$
$pCa (= -\lg s)$	7.4	6.2	4.2 – 4.1	3.3	2.1
Оценка резорбции по литературным данным	--	–	+	++	++

Примечание. Оценка резорбции: “--” – очень слабая, “–” – невысокая (время резорбции порядка полугода), “+” – высокая, “++” – очень высокая (время резорбции порядка 3 месяцев).

сиапатит кальция известен как неорганический ионообменник [24–26]. Данное свойство гидроксиапатита проявляется замещениями в структуре природного гидроксиапатита  $\text{PO}_4^{3-}$  на  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  [27], гидроксильной группы  $\text{OH}^-$  на  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , а также  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  [28]. Соблюдение электронейтральности соединения приводит не только к сочетанию анионных и катионных замещений, но и к образованию вакансий в структуре апатита. Исследования элементного состава костной ткани показали, что список элементов в структуре гораздо богаче и включает следующие элементы: Na, K, Mg, Zn, Si, Fe, Sr, Ni, Al, Cr, Ba, Ti, Cu, Co, Mn, Sn, V, Pb, Sr [29, 30].

Следует отметить, что химический и фазовый состав биосовместимых минералов, сформированных в организме млекопитающего в результате патологических процессов при нарушении обмена веществ [31–34], также может быть принят во внимание как мотивирующий при создании неорганических материалов для костных имплантатов. В списке среди минералов, сформированных в результате нарушения обмена веществ, находятся: гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , трикальцийфосфат – витлокит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , струвит  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , гидратированный пирофосфат  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , брушит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , октакальциевый фосфат  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , карбонаты кальция  $\text{CaCO}_3$  (ватерит, арагонит и кальцит), силикат кальция – хатрурит  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , увеллит  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , уедделлит  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , урицит  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ , дигидрат мочевой кислоты  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , урат аммония  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4(\text{NH}_4)_2$  [35–37]. Об использовании оксалатов кальция, уратов или дигидрата мочевой кислоты для создания биоматериалов как лекарственных средств в научной литературе не сообщается. Остальные минералы, в основном соли кальция и магния, которые могут формироваться в результате патологических процессов в организме млекопитаю-

щих, в том или ином виде применяются для создания костных имплантатов.

**Биосовместимые и биорезорбируемые фазы материалов для костных имплантатов.** Для развития передовых методов лечения дефектов костной ткани методами регенеративной медицины [38] особый интерес представляют пористые неорганические матрицы, состоящие из биосовместимых биорезорбируемых фаз. Список таких фаз достаточно объемный. Следует упомянуть следующие биорезорбируемые фазы неорганической природы: Ca-дефицитный гидроксиапатит, карбонатзамещенный гидроксиапатит, трикальцийфосфат, пирофосфат кальция, тромелит, полифосфат кальция, Na- и/или K-замещенный трикальцийфосфат, калиевый и натриевый ренаниты, двойные пирофосфаты кальция-натрия и кальция-калия, силикат кальция, аморфные фазы (в системах, содержащих оксиды-стеклообразователи  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2$ ), брушит, монетит, гидратированные пирофосфаты кальция, карбонаты кальция, сульфаты кальция. Материалы неорганической природы, включающие эти фазы, могут быть переработаны (резорбированы) организмом при имплантации, поскольку хотя бы и в незначительной степени растворимы в воде либо физиологическом растворе в модельных экспериментах или при имплантации в среде организма [39].

В табл. 1 [40] представлены данные по растворимости и резорбции некоторых материалов, применяемых в настоящее время для лечения и компенсации дефектов костной ткани.

Следует отметить, что существуют два подхода к управлению растворимостью/резорбируемостью синтетических неорганических материалов, предназначенных для изготовления костных имплантатов. Один из них предполагает создание ионных замещений в кристаллической структуре ионного соединения. И этот подход широко применяется для повышения растворимости/резорбируемости гидроксиапатита кальция. Другой подход предполагает создание композиционных материалов, которые сочетают в своем составе фазы, спо-

собные растворяются с различной скоростью. Оба подхода нашли свое развитие в рамках неорганического медицинского материаловедения как по отдельности, так и в сочетании.

**Проектирование фазового и химического состава резорбируемых неорганических материалов для лечения дефектов костной ткани.** Проектирование фазового и химического составов резорбируемых неорганических материалов для лечения дефектов костной ткани проводится с учетом химического и минералогического составов ее неорганической составляющей. Поскольку гидроксиапатит является преобладающим минералом костной ткани, то чаще всего при разработке неорганических (керамических или аморфных) материалов для костных имплантатов рассматривают оксидные системы, в которых присутствуют оксиды фосфора и/или кальция:  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  [41, 42],  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  [43, 44],  $\text{MgO-CaO-P}_2\text{O}_5$  [45, 46],  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  [47–50],  $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  [51, 52],  $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}$  [53],  $\text{CaO-SO}_3$  [54],  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3$  [55],  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  [56],  $\text{CaO-SO}_3\text{-SiO}_2$  [57, 58],  $\text{CaO-SO}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  [59],  $\text{CaO-CO}_2$  [60, 61],  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-CO}_2$  и  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  [62–65]. Следует упомянуть также и системы, в которых материалы получают в результате протекания реакций химического связывания:  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  [66],  $\text{CaO-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  [67–69],  $\text{NH}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O-MgO-P}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_2\text{O-NH}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$  [70],  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  [71],  $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  [72],  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  [73],  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  [74–76] и  $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  [77].

Перечисленные системы содержат множество фаз и подходят для проектирования и создания неорганических композитов, в которых резорбируемость (растворимость) может регулироваться сочетанием фаз, обладающих различной растворимостью. Примером наиболее изученного и широко используемого в медицинской практике материала является композит, который содержит одновременно гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и трикальцийфосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [78–82].

В качестве модификаторов микроструктуры керамики на основе ортофосфатов кальция использовали и используют вещества, содержащие ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  [83],  $\text{CO}_3^{2-}$  [84] и  $\text{Mg}^{2+}$  [85],  $\text{Zn}^{2+}$  [86], хлориды, фториды [87] и силикаты  $\text{Si}^{4+}$  [88]. Упомянутые добавки, если их содержание в порошковой системе невелико, вызывают формирование твердых растворов, иногда соединений,

влияют на процессы объемной и поверхностной диффузии при спекании.

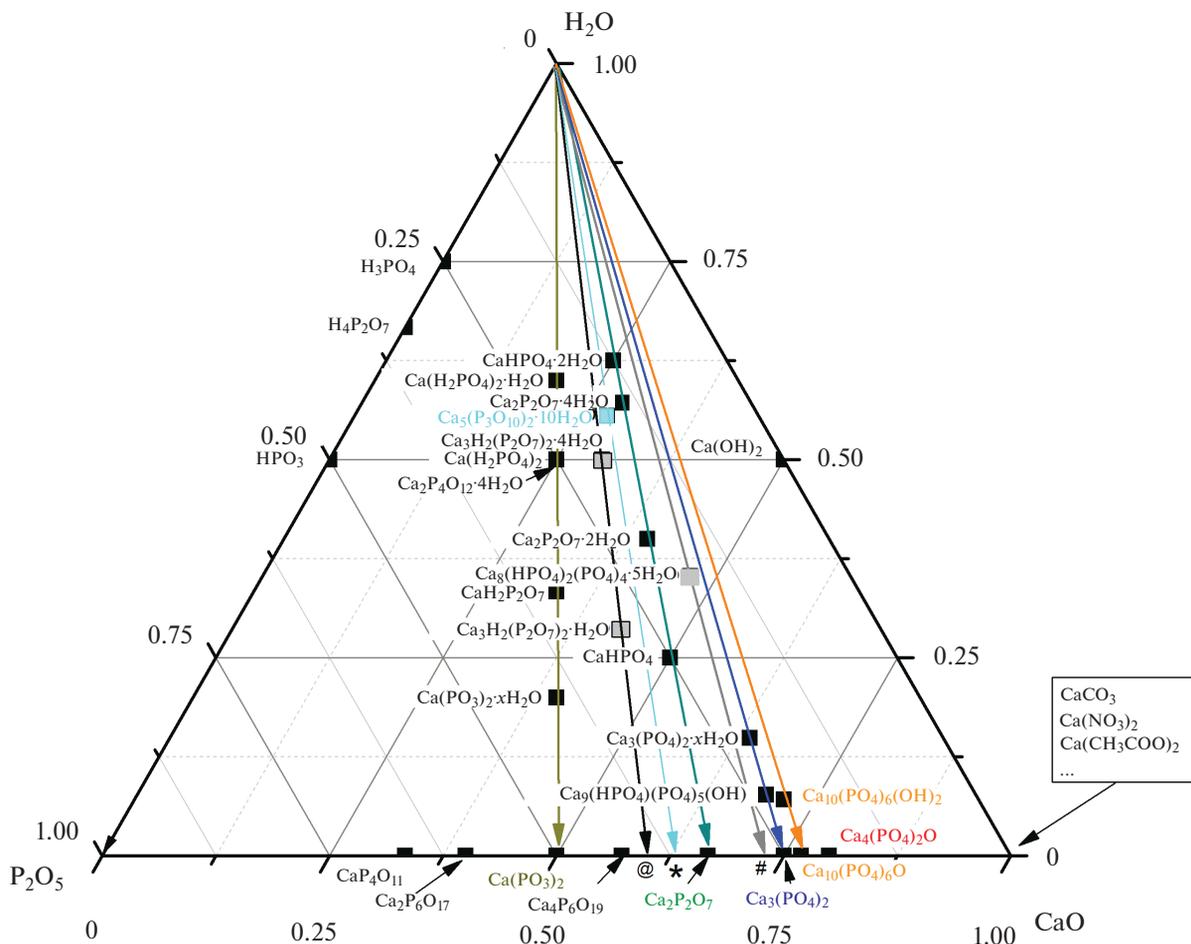
При синтезе порошков фосфатов кальция [89], создании керамических или цементных материалов для костных имплантатов в их состав могут вводиться допирующие ионы [90, 91], придающие материалу особые свойства, например антибактериальные [92]. Использование многокомпонентных оксидных систем, в состав которых входят оксиды натрия или калия, при создании материалов для костных имплантатов привлекательно еще и тем, что в них присутствуют соединения и эвтектики с низкой температурой плавления. Использование добавок, формирующих расплавы и затем биосовместимые фазы, а при растворении дающих биосовместимые ионы, делает получение керамических материалов более удобным за счет снижения температуры обжига.

Совокупность в одном материале различных фаз, обладающих различной прочностью, скоростью биодеградации или способностью вызывать различный уровень pH при погружении в среду организма, позволяет управлять свойствами создаваемых костных имплантатов. Так, например, композиты, содержащие натриевый  $\text{NaCaPO}_4$  или калиевый  $\text{KCaPO}_4$  ренаниты, при взаимодействии с водой подвергаются гидролизу, в результате чего pH среды становится щелочным [21, 43]. А вот при взаимодействии трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с водой происходит закисление среды [93]. При сочетании фаз, генерирующих сильнощелочной или сильноокислый уровень pH, при их сопоставимой растворимости можно ожидать приемлемого, т.е. близкого к нейтральному, уровня pH среды вокруг материала костного имплантата.

Упомянутые оксидные системы и их сочетания являются основой для создания неорганических композиционных материалов с заданными свойствами. Рассмотрим некоторые оксидные системы, которые чаще всего используются для получения неорганических резорбируемых материалов.

### СИСТЕМА $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

Рассмотрение данной системы важно по нескольким причинам. Гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (основной неорганический компонент костной ткани), формула которого может быть записана как  $10\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , принадлежит этой системе. Данной системе принадлежат синтетические порошковые прекурсоры, используемые в дальнейшем при получении гранул, композитов с полимерными/гидрогелевыми матрицами, керамических и цементных материалов. В данной системе происходит формирование различных кальцийфосфатных цементов. Система  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  и сосуществование в ней различ-

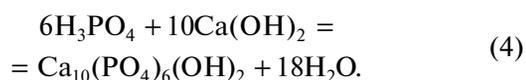
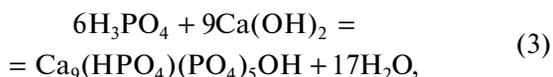
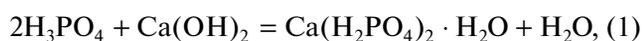


**Рис. 1.** Треугольник мольных соотношения оксидов в соединениях, принадлежащих системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O (формула соединения указана слева от точки, кроме Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O, Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>.

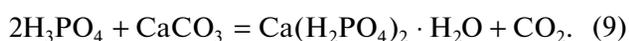
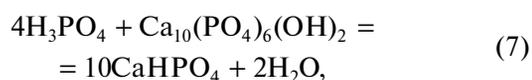
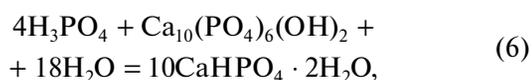
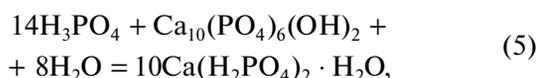
ных фосфатов кальция неоднократно рассмотрены в литературе при различных температурах [94, 95], давлениях и pH [96, 97], а также с оценкой термодинамических параметров образования существующих там соединений [98–102]. Как часть системы CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O важна и система CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [103]. На рис. 1 представлен треугольник мольных соотношений оксидов в соединениях, принадлежащих системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O. На рис. 1 отмечены различные существующие в нем соединения, использование которых возможно при получении материалов для костных имплантатов. В табл. 1 приведены координаты точек для соединений данного треугольника мольных соотношений.

Для синтеза фосфатов кальция, расположенных в поле треугольника, рационально использовать соединения, расположенные в вершинах и на сторонах треугольника. При синтезе определенного фосфата кальция важно не только рассчитанное по уравнению реакции количество реагентов, но и pH, а также температура в зоне реакции, которые, по сути, и определяют результат

синтеза [41]. Представленный треугольник мольных соотношений может быть использован для определения пары реагентов для получения целевого фосфата кальция. Образование кислых и основных фосфатов кальция в системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O протекает в результате кислотно-основного взаимодействия, к которому обобщенно относят реакции ионного обмена, нейтрализации, гидролиза, дегидратации и т.д. [104]. Примером кислотно-основного взаимодействия может служить взаимодействие фосфорных кислот и гидроксида кальция. Фосфорные кислоты и гидроксид кальция/оксид кальция используют как исходные вещества при синтезе различных фосфатов кальция. Взаимодействие данных веществ в виде растворов или суспензий (паст) при поддержании заданного pH и соотношения реагентов позволяет получить фосфаты кальция, не содержащие кроме воды других сопутствующих продуктов реакции синтеза. Реакции (1)–(4) описывают взаимодействие водного раствора ортофосфорной кислоты H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и гидроксида кальция Ca(OH)<sub>2</sub>:



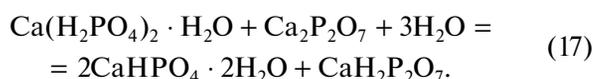
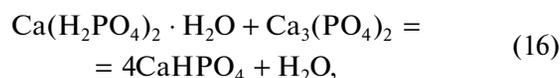
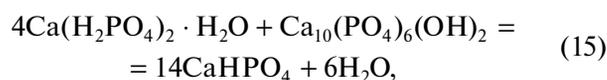
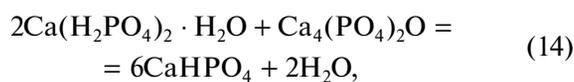
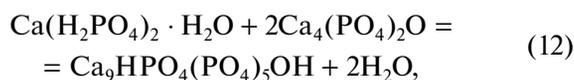
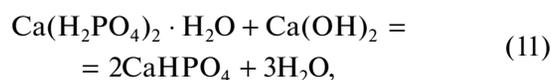
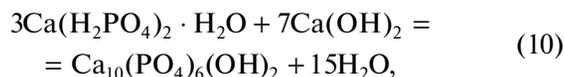
Моногидрат монокальцийфосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (реакция (1)) из-за достаточно высокой растворимости и низкого pH при растворении не используют напрямую в качестве материала для костных имплантатов, однако в качестве прекурсора его применяют для синтеза порошков других фосфатов кальция, при создании кальцийфосфатных цементов и в качестве прекурсора полифосфата кальция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  в керамических материалах. Моногидрат монокальцийфосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  может быть синтезирован и при взаимодействии других реагентов, принадлежащих системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ . Разработан синтез гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  по реакции (4) [105]. В форме порошкового прекурсора  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  был синтезирован по реакции (5) из гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и водного раствора ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [106]. Взаимодействие гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и водного раствора ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  позволяет синтезировать и другие кислые фосфаты кальция (реакции (6), (7)). При взаимодействии водного раствора фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  возможно образование брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (реакция (6)) и монетита  $\text{CaHPO}_4$  (реакция (7)). Моногидрат монокальцийфосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  может быть синтезирован также и из карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  и водного раствора фосфорной кислоты по реакции (9) [107]:



Использование  $\text{CaCO}_3$  как источника оксида кальция  $\text{CaO}$  при получении фосфатов кальция в системах  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  оказывается весьма удобным. Оксид кальция  $\text{CaO}$  при хранении может претерпевать превращения под

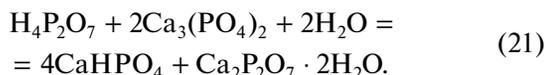
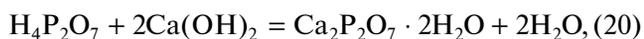
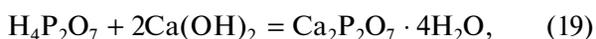
действием влаги воздуха и углекислого газа. Изменение состава оксида кальция при хранении может быть причиной неточного дозирования исходных компонентов для синтеза фосфата кальция с заданным мольным соотношением Ca/P. Углекислый газ как сопутствующий продукт реакции карбоната кальция с водными растворами фосфорных кислот при получении кислых фосфатов кальция не загрязняет и не модифицирует поверхность получаемого продукта.

Реакции (2)–(5), (7), (8) могут быть применены для получения кальцийфосфатного цементного камня и для синтеза порошков (реакция (2)) [108]. Взаимодействием порошка  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  получены трехмерные пористые образцы брушита (реакция (9)) [109, 110]. Синтез октакальциевого фосфата  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , по литературным данным, может быть осуществлен в ограниченной области значений температуры и pH, для поддержания которых необходимо использование буферных растворов [111]. Реакции (11)–(16) используют для получения кальцийфосфатного цементного камня [112–116] и для синтеза порошков (реакции (11), (12), (15)) [117, 118]. Взаимодействие моногидрата монокальцийфосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (реакция (17)) использовано при формировании прекерамических полуфабрикатов [119]:



Взаимодействие водного раствора пирофосфорной кислоты  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  может быть отражено реакциями (18)–(20). Взаимодействие водного раствора пирофосфорной кислоты  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (реакция (21)) использовано для полу-

чения кальцийфосфатного цементного камня [120, 121]:

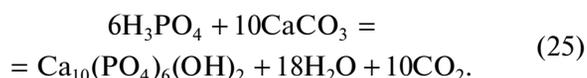
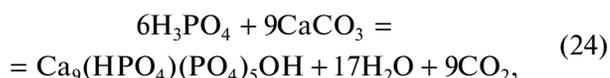
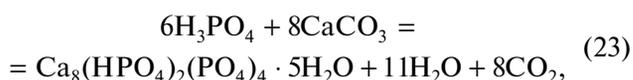


Использование конденсированных фосфорных кислот для синтеза фосфатов кальция несколько осложнено, так как доступность этих реактивов на рынке ограничена. Коммерческая пирофосфорная кислота  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , получаемая методом термической конверсии  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержит также ортофосфорную и различные полифосфорные кислоты [122]. В качестве удобного способа получения водных растворов пирофосфорной  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [123, 124] или полифосфорной  $\text{HPO}_3$  [125] кислот может быть рассмотрен ионный обмен из соответствующих растворимых фосфатов натрия. В научной литературе синтез гидратированных пирофосфатов кальция чаще рассматривается из-за необходимости лучшего понимания процессов, протекающих при развитии артрита и артроза, и для исследования свойств данных минералов [126]. Отмечается влияние pH и температуры синтеза на возможность образования различных модификаций дигидрата пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , тетрагидрата пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и аморфного продукта [127]. Синтез порошков гидратированного пирофосфата кальция проводят также и с целью дальнейшего использования для получения керамики на основе пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [124, 128].

Следует отметить, что в работах [124, 126–128] для синтеза гидратированного пирофосфата кальция используются обменные реакции и такие пары прекурсоров (растворимые пирофосфаты и растворимые соли кальция), которые помимо целевого фосфата кальция образуют хорошо растворимые сопутствующие продукты реакции, биосовместимые [129] или удаляемые при обжиге [124, 128]. Из-за требования биосовместимости получаемых с использованием обменных реакций фосфатов кальция, которые используют без термообработки, предпочтение отдается таким синтезам, в которых сопутствующими продуктами реакции являются хлориды или ацетаты калия ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KCH}_3\text{COO}$ ) или натрия ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ). После удаления основной массы сопутствующего продукта реакции промыванием адсорбированные на поверхности частицы фосфатов кальция ионы этих солей не проявляют агрессивности к живым тканям, как это характерно, например, для нитрата аммония. Введение в зону реакции некоторых ионов при синтезе рассматривается как фак-

тор, управляющий процессом кристаллизации, который способствует образованию аморфного пирофосфата кальция [130]. Разработка способов синтеза гидратированного пирофосфата кальция привлекает интерес и по той причине, что он может быть использован как прекурсор для получения биосовместимых аморфных материалов [131] или керамики [124, 128].

Список реакций и вариантов синтеза может быть существенным образом расширен при рассмотрении ряда соединений, которые могут быть использованы в качестве источников оксидов, образующих данный треугольник. Так, например, в качестве источника  $\text{CaO}$  может быть рассмотрен  $\text{CaCO}_3$ . При взаимодействии карбоната кальция с фосфорными кислотами и моногидратом монокальцийфосфата могут образовываться различные фосфаты кальция. Ниже приведены реакции, которые могут протекать при взаимодействии порошка/суспензии карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  и водного раствора ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



Использование в синтезе суспензии  $\text{CaCO}_3$  может приводить к образованию карбонатзамещенного гидроксиапатита А-, В- или АВ-типа при соответствующих значениях pH [132].

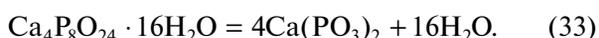
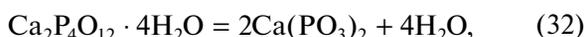
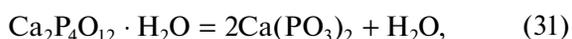
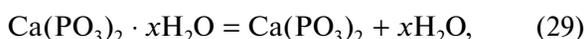
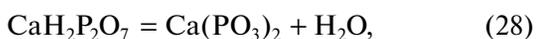
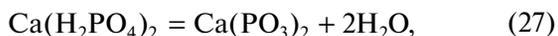
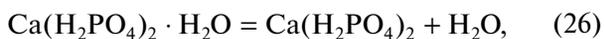
Треугольник мольных соотношений (рис. 1) может быть использован и для более широкого планирования синтезов представленных там фосфатов кальция. Так, например, для синтезов в качестве источника оксида кальция в целевых соединениях могут быть использованы кроме карбоната кальция следующие соли кальция: нитрат [124, 133], хлорид [134], ацетат [124, 128, 135], формиат [136], лактат [137], малат [138], цитрат [139, 140] и сахарат [141, 142]. В свою очередь в качестве источника оксида фосфора для соединений данного треугольника мольных соотношений могут быть рассмотрены кроме фосфорных кислот фосфаты аммония, калия и натрия.

Следует учитывать влияние сопутствующего продукта реакции синтеза (солей аммония, натрия, калия различных кислот) [143]. Так, например, такой сопутствующий продукт реакции, как ацетат аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , при синтезе из растворов с высокой концентрацией может выступать в качестве стабилизатора pH в зоне реак-

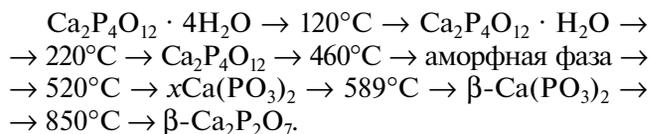
ции [144]. Если сопутствующий продукт реакции удален промыванием или для солей аммония термообработкой, то возможный вклад этих соединений в формирование микроструктуры керамики незначителен или исключен. Образующийся из солей карбоновых кислот при нагревании аморфный углерод может выступать в качестве физического препятствия роста зерен [145]. Если соли натрия и/или калия как сопутствующие продукты реакции сохранены в синтезированном порошке, тогда формирование фазового состава и микроструктуры керамики будет проходить уже не в системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а в CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Na<sub>2</sub>O [146], CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–K<sub>2</sub>O [147] или CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O [44].

При получении материала в форме цементного камня выбор порошкового прекурсора, жидкости затворения и концентрации в ней солей и добавок ограничен в большей степени, поскольку реакция химического связывания завершает формирование материала. И удаление сопутствующих продуктов реакции в этом случае промыванием или термообработкой невозможно. Присутствие удаляемых или частично удаляемых сопутствующих продуктов реакции в цементном камне допустимо, если этот цементный камень является промежуточным полуфабрикатом и подлежит затем обжигу для получения керамического материала [112, 116, 119, 139, 140, 148].

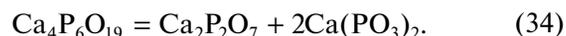
Стрелки из вершины “H<sub>2</sub>O” треугольника мольных соотношений оксидов в соединениях системы CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O, направленные вниз, схематично отображают превращения в фосфатах кальция при нагревании. Кислые орто- и пирофосфаты с мольным соотношением Ca/P = 0.5 при нагревании (реакции (26)–(28)) превращаются в полифосфат кальция Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [149]. Гидратированные фосфаты кальция с мольным соотношением Ca/P = 0.5 при нагревании также превращаются в полифосфат кальция (реакции (29)–(33)):



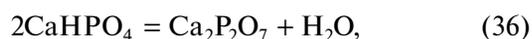
Термическое разложение тетраметафосфата кальция Ca<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> · 4H<sub>2</sub>O (Ca/P = 0.5) может быть представлено в виде последовательности трансформаций [150–152]:



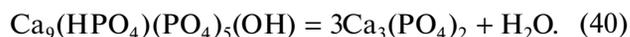
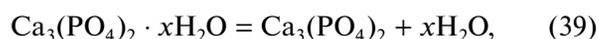
Тромелит Ca<sub>4</sub>P<sub>6</sub>O<sub>19</sub> с мольным соотношением Ca/P = 0.67, расположенный на стороне CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> треугольника мольных соотношений оксидов в системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O между полифосфатом кальция Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и пирофосфатом кальция Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, при нагревании может образовывать композит, включающий эти две фазы:



Гидратированные пирофосфаты или гидроортофосфаты с мольным соотношением Ca/P = 1 при нагревании превращаются в пирофосфат кальция Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:



Гидратированный трикальцийфосфат Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O или Ca-дефицитный гидроксипатит Ca<sub>9</sub>(HPO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(OH) с мольным соотношением Ca/P = 1.5 при нагревании превращается в трикальцийфосфат Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:



Гидроксипатит Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> с мольным соотношением Ca/P = 1.67 может превращаться в оксипатит Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O:



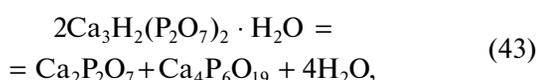
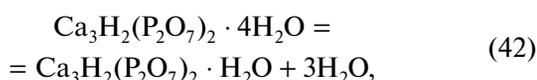
В табл. 2 и на рис. 1 есть соединения (гидратированные фосфаты кальция) с мольными соотношениями Ca/P = 0.75, 0.83 и 1.33. В списке высокотемпературных фосфатов кальция, которые расположены на стороне CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> треугольника (рис. 1), соединения с такими мольными соотношениями отсутствуют. Для стрелок, направленных из вершины “H<sub>2</sub>O”, символизирующих дегидратацию и проходящих через точки соединений Ca<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Ca<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O и Ca<sub>5</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub> · 10H<sub>2</sub>O, пересечения со стороной P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–CaO обозначены как @ (Ca/P = 0.75) и \* (Ca/P = 0.83). Пересечения @ (Ca/P = 0.75) и \* (Ca/P = 0.83) попадают соответственно между точками полифосфата кальция Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и пирофосфата кальция Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> или даже в более узкий интервал между точками тромелита Ca<sub>4</sub>P<sub>6</sub>O<sub>19</sub>, ко-

Таблица 2. Расчет координат точек для соединений, отмеченных на рис. 1

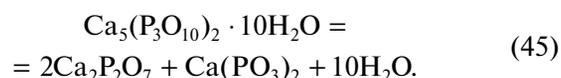
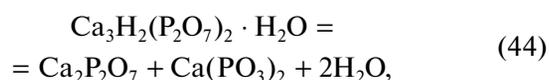
Соединение	Ca/P	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Количество оксидов в формуле соединения				Мольная доля оксида в соединении		
			CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	сумма	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
2H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	0	1	3	4	0	0.25	0.75
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0	0	0	1	2	3	0	0.33	0.67
2HPO <sub>3</sub>	0	0	0	1	1	2	0	0.5	0.5
Ca <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	0.33	0.67	2	3	0	5	0.33	0.67	0
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0.5	1	1	1	3	5	0.2	0.2	0.6
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	1	1	1	2	4	0.25	0.25	0.5
Ca <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0.5	1	2	2	4	8	0.25	0.25	0.5
CaH <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.5	1	1	1	1	3	0.33	0.33	0.33
Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	1	1	1	0	2	0.5	0.5	0
Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	0.5	1	1	1	0.5*	2.5	0.4	0.4	0.2
Ca <sub>4</sub> P <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	0.67	1.33	4	3	0	7	0.57	0.43	0
Ca <sub>3</sub> H <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0.75	1.5	3	2	5	10	0.3	0.2	0.5
Ca <sub>3</sub> H <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0.75	1.5	3	2	2	7	0.43	0.29	0.29
Ca <sub>5</sub> (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0.83	1.67	5	3	10	18	0.28	0.17	0.56
2CaHPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1	2	2	1	5	8	0.25	0.13	0.63
2CaHPO <sub>4</sub>	1	2	2	1	1	4	0.5	0.25	0.25
Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 4H <sub>2</sub> O	1	2	2	1	4	7	0.29	0.14	0.57
Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1	2	2	1	2	5	0.4	0.2	0.4
Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1	2	2	1	0	3	0.67	0.33	0
Ca <sub>8</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.33	2.7	8	3	6	17	0.47	0.18	0.35
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	1.5	3	3	1	0.7*	4.7	0.64	0.21	0.15
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.5	3	3	1	0	4	0.75	0.25	0
Ca <sub>9</sub> (HPO <sub>4</sub> )(PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (OH)	1.5	3	9	3	1	13	0.69	0.23	0.08
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	1.67	3.3	10	3	1	14	0.71	0.21	0.07
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O	1.67	3.33	10	3	0	13	0.77	0.23	0
Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	2	4	4	1	0	5	0.8	0.2	0
Ca(OH) <sub>2</sub>	∞	∞	1	0	1	2	0.5	0	0.5

\* Приблизительное значение.

торый считается метастабильной фазой, и пирофосфата кальция Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Следовательно, эти соединения могли бы быть рассмотрены как однофазные прекурсоры керамических композитов, включающих фазы Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Превращения, которые возможны для этих соединений при нагревании, отражены следующими реакциями:

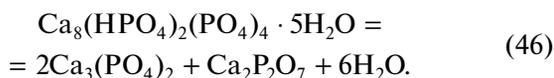


или



Пересечение стрелки, идущей от вершины “H<sub>2</sub>O” (рис. 1) и проходящей через точку октакальциевого фосфата Ca<sub>8</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, и стороны P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–CaO, обозначенное # (Ca/P = 1.33), попадает в интервал между пирофосфатом кальция

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и трикальцийфосфатом  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Термическое разложение этого соединения может быть отражено реакцией.



Однофазный синтетический порошок октакальциевого фосфата  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  использован как высокоомогенный прекурсор для получения керамического композита пирофосфат кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ /трикальцийфосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [153]. Гидратированные полифосфаты ( $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) или кислые пирофосфаты кальция ( $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) также могут представлять интерес не только как минеральные удобрения [154], но и как прекурсоры высокотемпературных фаз керамического материала, таких как пирофосфат кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , тремелит  $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$  или полифосфат кальция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ . Однако до настоящего времени о создании композитов тремелит/пирофосфат кальция или полифосфат кальция/пирофосфат кальция из порошков фосфатов кальция с соотношением  $\text{Ca}/\text{P} = 0.75$  или  $0.83$  в научной и патентной литературе не сообщалось. Керамический композит может быть получен из порошка, синтезированного при заданном мольном соотношении  $\text{Ca}/\text{P}$ , находящемся между значениями  $\text{Ca}/\text{P}$  для существующих высокотемпературных фосфатов кальция. Так, например, керамический композит, включающий фазы трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{Ca}/\text{P} = 1.5$ ) и пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ca}/\text{P} = 1$ ), был получен из порошка, синтезированного в условиях механической активации при заданном соотношении  $\text{Ca}/\text{P} = 1.25$  [155].

Примерами синтезов фосфатов кальция из порошковой смеси, включающей компоненты с мольными соотношениями, отличающимися от заданного в большую и меньшую сторону, является синтез трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{Ca}/\text{P} = 1.5$ ) из порошковой смеси брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ca}/\text{P} = 1$ ) и карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{Ca}/\text{P} = \infty$ ) [156], а также серия синтезов фосфатов кальция с различными мольными соотношениями из порошковой смеси  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ca}/\text{P} = 0.5$ ) и  $\text{CaCO}_3$  [157].

Таким образом, взаимосвязь синтетических прекурсоров и высокотемпературных фосфатов кальция, отраженная схематично с использованием треугольника мольных соотношений оксидов в соединениях, принадлежащих системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ , позволяет сделать вывод о том, что использование гидратированных кислых орто-, пиро- и поли- и ультрафосфатов кальция в сочетании с веществами – источниками оксида кальция: тетракальциевым фосфатом и гидроксипатитом кальция – позволяет получать высо-

котемпературные фазы и керамические материалы с заданным мольным соотношением  $\text{Ca}/\text{P}$  в интервале  $0.5 \leq \text{Ca}/\text{P} \leq 1.5$ . А использование кальцийфосфатных вяжущих материалов в качестве матрицы и любых других биосовместимых гидратов фосфатов кальция и/или высокотемпературных фосфатов кальция в качестве наполнителей открывает широкую возможность творчества в создании новых композиционных материалов в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ .

Принято считать, что с уменьшением мольного соотношения  $\text{Ca}/\text{P}$  от 1.67 для гидроксипатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  до 0.5 для полифосфата кальция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  растворимость фосфатов кальция и их способность к резорбции увеличиваются. Однако опыт некоторых исследователей указывает на нелинейную зависимость способности керамического композита к растворению от соотношения  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [158]. При рассмотрении гетерофазных взаимодействий в системах  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  следует также учитывать полиморфизм, присущий многим фосфатам кальция. Фазовые превращения при нагревании/охлаждении могут протекать с изменением плотности минерала. Так, например, керамику на основе пирофосфата кальция обжигают при температуре ниже фазового перехода ( $\beta \rightarrow \alpha$ ). Спекание таких фосфатов кальция не может быть интенсифицировано повышением температуры. Введение добавок, инициирующих жидкофазное спекание, может стать решением для достижения более высокой плотности кальцийфосфатных керамических материалов [159]. Для достижения более высокой плотности керамики на основе фосфатов кальция применяют также горячее прессование, электроимпульсное спекание [160], спекание при воздействии микроволнового излучения [161], а также обжиг в атмосфере  $\text{CO}_2$  [162] или в парах воды [163].

#### СИСТЕМА $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-(\text{NH}_4)_2\text{O}$

Системы, содержащие фосфаты аммония, представляют значительный интерес для синтеза фосфатов кальция [164]. Пара исходных солей, наиболее часто используемая в растворных синтезах фосфатов кальция, – это нитрат кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и гидрофосфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . В данном разделе рассмотрен треугольник мольных соотношений оксидов в соединениях для системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-(\text{NH}_4)_2\text{O}$  (рис. 2). Данный треугольник мольных соотношений оксидов представляет интерес для выбора и планирования синтезов возможных прекурсоров высокотемпературных фаз кальцийфосфатной керамики. Оксид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  – соединение, существующее при низких температурах [165, 166] – использован для построения треугольника  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-(\text{NH}_4)_2\text{O}$

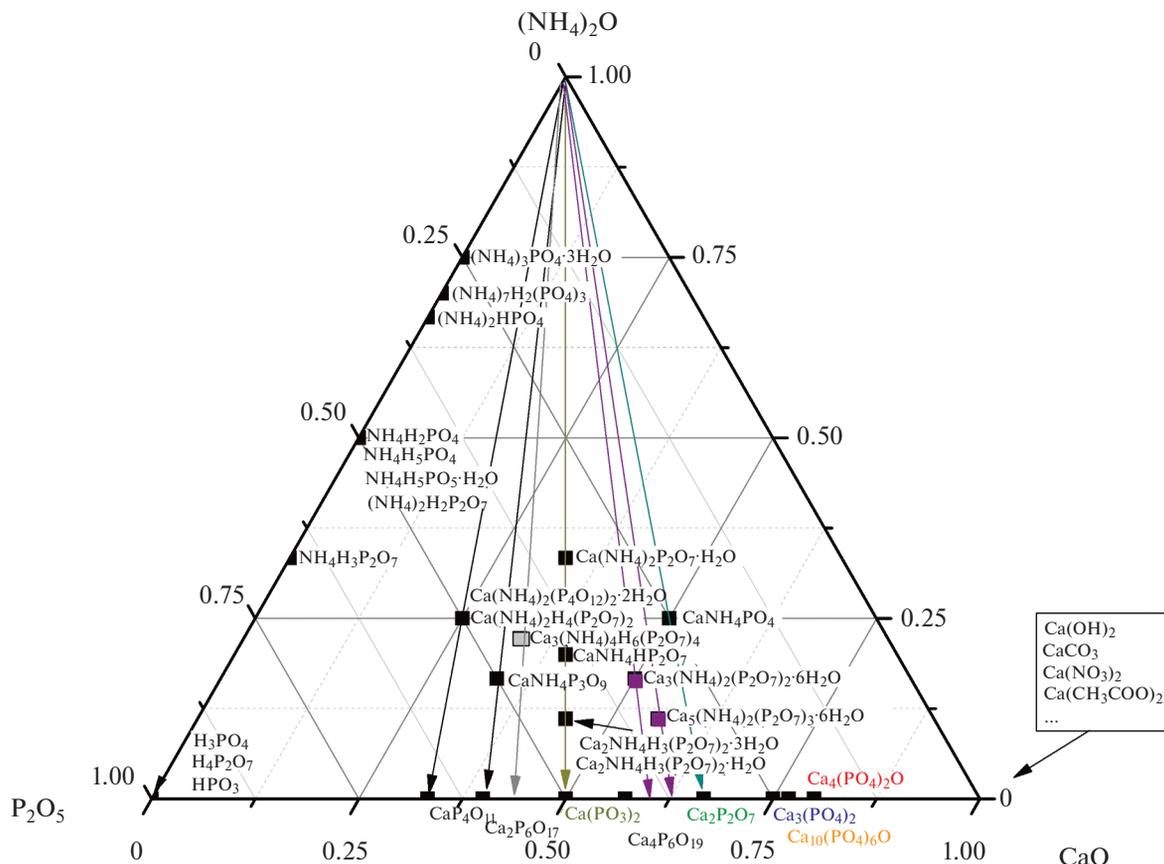


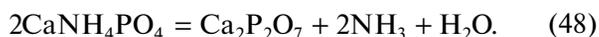
Рис. 2. Треугольник мольных соотношений оксидов в соединениях, принадлежащих системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O (формула соединения указана справа от точки).

формальных мольных соотношений в соединениях, которые могут быть использованы для получения резорбируемых материалов для костных имплантатов в системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Список двойных фосфатов кальция-аммония взят из статей, посвященных разработке минеральных удобрений [167–169]. В табл. 3 представлен расчет координат точек для треугольника мольных соотношений оксидов в соединениях, принадлежащих системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O. В действительности многие из рассматриваемых соединений являются гидратами и могли бы быть представлены точками в объеме тетраэдра. Для удобства восприятия в поле треугольника мольных соотношений точки для гидратов представлены как проекции. В качестве источников оксида аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O и оксида фосфора P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в одном соединении могут быть рассмотрены, например, кислый пирофосфат аммония NH<sub>4</sub>H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, применяемый при создании огнезащитных материалов [170], фосфат моноаммония NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и фосфат диаммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> [171]. На рис. 2, так же как и на рис. 1, на стороне P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–CaO отмечены точки для высокотемпературных фосфатов каль-

ция. Стрелки из вершины “(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O”, направленные вниз к стороне P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–CaO, символизируют процессы разложения двойных фосфатов кальция-аммония, приводящие к формированию высокотемпературных фаз в системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Рассмотрение соединений-прекурсоров высокотемпературных фаз в треугольнике мольных соотношений системы CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O позволяет увидеть, что использование двойных фосфатов кальция-аммония дает возможность получить высокотемпературные фосфаты кальция с мольными соотношениями Ca/P ≤ 1. Пирофосфат кальция Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ca/P = 1) может быть получен из двойных ортофосфатов кальция-аммония CaNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, Ca(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O. Ниже представлены формальные реакции, отражающие термическое разложение этих соединений:



Несколько двойных пирофосфатов кальция-аммония с мольным соотношением Ca/P = 0.5 могли бы быть прекурсорами полифосфата каль-

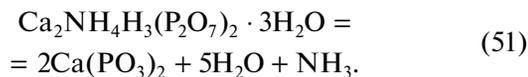
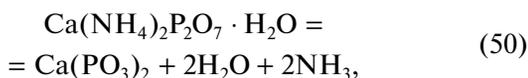
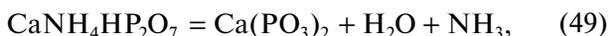
Таблица 3. Расчет координат точек для соединений, отмеченных на рис. 2

Соединение	Са/P	СаО/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Оксиды в формуле соединения						Мольная доля оксида в соединении				Мольная доля оксида в соединении без H <sub>2</sub> O		
			СаО	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	сумма без H <sub>2</sub> O	CaO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
2(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0	0	0	3	6	1	10	4	0	0.3	0.6	0.1	0	0.75	0.25
2(NH <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0	0	0	7	2	3	12	10	0	0.58	0.17	0.25	0	0.7	0.3
2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0	0	0	2	1	1	4	3	0	0.5	0.25	0.25	0	0.67	0.33
2NH <sub>4</sub> H <sub>5</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	0	1	5	1	7	2	0	0.14	0.71	0.14	0	0.5	0.5
2NH <sub>4</sub> H <sub>5</sub> PO <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	0	0	0	1	7	1	9	2	0	0.11	0.78	0.11	0	0.5	0.5
2NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	0	1	2	1	4	2	0	0.25	0.5	0.25	0	0.5	0.5
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0	0	0	1	1	1	3	2	0	0.33	0.33	0.33	0	0.5	0.5
2NH <sub>4</sub> H <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0	0	0	1	3	2	6	3	0	0.17	0.5	0.33	0	0.33	0.67
2H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	0	0	3	1	4	1	0	0	0.75	0.25	0	0	1
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0	0	0	0	2	1	3	1	0	0	0.67	0.33	0	0	1
2HPO <sub>3</sub>	0	0	0	0	1	1	2	1	0	0	0.5	0.5	0	0	1
Ca(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	0.25	0.5	1	1	2	2	6	4	0.17	0.17	0.33	0.33	0.25	0.25	0.5
Ca(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.25	0.5	1	1	2	2	6	4	0.17	0.17	0.33	0.33	0.25	0.25	0.5
CaP <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	0.25	0.5	1	0	0	2	3	3	0.33	0	0	0.67	0.33	0.00	0.67
2CaNH <sub>4</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	0.33	0.67	2	1	0	3	6	6	0.33	0.17	0	0.50	0.33	0.17	0.5
Ca <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.33	0.67	2	1	6	3	12	6	0.17	0.08	0.5	0.25	0.33	0.17	0.5
Ca <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.33	0.67	2	1	7	3	13	6	0.15	0.08	0.54	0.23	0.33	0.17	0.5

Таблица 3. Окончание

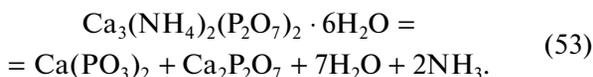
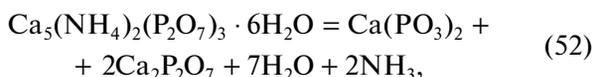
Соединение	Ca/P	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Оксиды в формуле соединения								Мольная доля оксида в соединении				Мольная доля оксида в соединении без H <sub>2</sub> O		
			CaO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	сумма без H <sub>2</sub> O	CaO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ca <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	0.33		2	0	0	3	5	0.4	0	0	0.6	0.4	0	0.6	0	0.6	
Ca <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	0.38		3	2	3	4	12	0.25	0.17	0.25	0.33	0.33	0.17	0.25	0.22	0.44	
Ca <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0.38		3	2	6	4	15	0.2	0.13	0.4	0.27	0.33	0.13	0.22	0.22	0.44	
Ca(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O	0.5		1	1	1	1	4	0.25	0.25	0.25	0.25	0.33	0.25	0.33	0.33	0.33	
2CaNH <sub>4</sub> HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.5		2	1	1	2	6	0.33	0.17	0.17	0.33	0.4	0.20	0.20	0.40	0.40	
2Ca <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> H <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0.5		4	1	6	4	15	0.27	0.07	0.40	0.27	0.44	0.11	0.11	0.44	0.44	
2Ca <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> H <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0.5		4	1	4	4	13	0.31	0.08	0.31	0.31	0.44	0.11	0.11	0.44	0.44	
Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.5		1	0	0	1	2	0.5	0	0	0.5	0.5	0	0	0.5	0.5	
Ca <sub>4</sub> P <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	0.67		4	0	0	3	7	0.57	0	0	0.43	0.57	0	0	0.43	0.43	
Ca <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.75		3	1	6	2	12	0.25	0.08	0.5	0.17	0.5	0.17	0.17	0.33	0.33	
Ca <sub>5</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.83		5	1	6	3	15	0.33	0.07	0.4	0.2	0.56	0.11	0.11	0.33	0.33	
Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1		2	0	0	1	3	0.67	0	0	0.33	0.67	0	0	0.33	0.33	
2CaNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	1		2	1	0	1	4	0.5	0.25	0	0.25	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25	
2Ca(NH <sub>4</sub> )PO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	1		2	1	7	1	11	0.18	0	0.64	0.09	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25	
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.5		3	0	0	1	4	0.75	0	0	0.25	0.75	0	0	0.25	0.25	
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O	1.67		10	0	0	3	13	0.77	0	0	0.23	0.77	0	0	0.23	0.23	
Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	2		4	0	0	1	5	0.8	0	0	0.2	0.8	0	0	0.2	0.2	

ция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ . Ниже представлены возможные реакции образования полифосфата кальция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  из этих двойных и/или кислых пирофосфатов кальция аммония:



Порошок  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученный взаимодействием пирофосфорной кислоты и лактата кальция в присутствии аммиака [123], использован в качестве прекурсора полифосфата кальция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ . Повышение температуры обжига керамики, полученной из этого порошка, как и в работе [125], приводит к изменению фазового состава керамики и образованию фосфатов кальция с более высоким соотношением Са/Р, а именно: тремелита  $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$  и пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Протекание термогидролиза и высокое давление паров над фосфатными расплавами рассматриваются в качестве причин повышения соотношения Са/Р и изменения фазового состава керамических материалов, содержащих  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ .

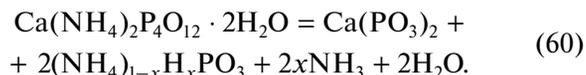
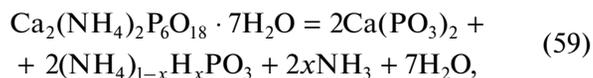
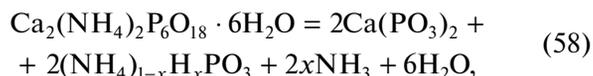
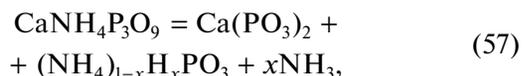
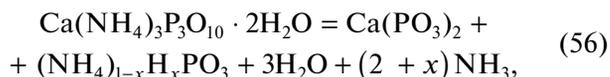
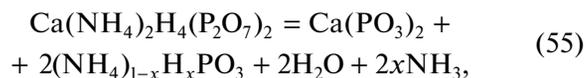
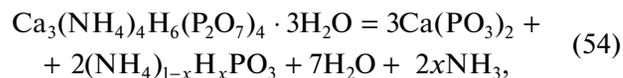
Стрелки от вершины “ $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ”, символизирующие термическое разложение двойных фосфатов кальция-аммония и проходящие через точки соединений  $\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (+, Са/Р = 0.75) и  $\text{Ca}_5(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х, Са/Р = 0.83), пересекают сторону СаО– $\text{P}_2\text{O}_5$  между пирофосфатом кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и тремелитом  $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ /полифосфатом кальция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ . Следовательно, при нагревании двойные фосфаты кальция-аммония, имеющие соотношение Са/Р = 0.75 или 0.83 (табл. 3, рис. 2) могут образовывать композиты, включающие фазы  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$  и  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ :



В табл. 3 и на рис. 2 присутствуют также высокотемпературные фосфаты кальция, обладающие низкой температурой плавления, и их прекурсоры с мольными соотношениями Са/Р = 0.25 ( $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и 0.33 ( $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Отмечены также соединения (двойные пирофосфаты кальция-аммония  $\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_4\text{H}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_4\text{H}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) с мольным соотношением Са/Р = 0.38. Пе-

ресечение стрелки из вершины “ $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ”, проходящей через точку соединения  $\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_4\text{H}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ , и стороны СаО– $\text{P}_2\text{O}_5$  обозначено как v. До настоящего времени не отмечено сообщений в научной литературе об использовании этих соединений для получения кальцийфосфатных материалов.

Двойные фосфаты кальция-аммония с меньшим, чем у полифосфата кальция, соотношением Са/Р могут образовывать полифосфат кальция и ряд кислых фосфатов аммония (реакции (54)–(60)) [172–174]



Образовавшись по реакциям (54)–(60), кислые фосфаты аммония могли бы вступать в реакцию с другими фосфатами кальция, расположенными на стороне треугольника СаО– $\text{P}_2\text{O}_5$  и имеющими более высокое мольное соотношение Са/Р, чем у полифосфата кальция. Условия для такого взаимодействия могут быть созданы или в гомогенизированной порошковой смеси компонентов с различным мольным соотношением Са/Р, или в суспензии.

Опыт работы, с порошками, содержащими соли аммония в качестве сопутствующих продуктов реакции синтеза фосфатов кальция, свидетельствует о том, что разложение солей аммония на воздухе протекает сложнее. И кроме аммиака могут также образовываться оксиды азота [123].

В табл. 4 представлены возможные прекурсоры высокотемпературных фосфатов кальция, существующие в системах СаО– $\text{P}_2\text{O}_5$ – $\text{H}_2\text{O}$  и СаО– $\text{P}_2\text{O}_5$ – $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ . Некоторые из них уже используются при получении керамических материалов. Другие не доступны как реактивы и предварительно должны быть синтезированы.

Керамические композиты, фазы которых принадлежат стороне СаО– $\text{P}_2\text{O}_5$ , могут быть получе-

**Таблица 4.** Возможные прекурсоры высокотемпературных фосфатов кальция, существующие в системах CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O и CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O

Ca/P	Соединение	Формула
5 : 3	Ортофосфаты кальция	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>
3 : 2		Ca <sub>9</sub> (HPO <sub>4</sub> )(PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (OH)
		Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O
4 : 3		Ca <sub>8</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O
1 : 1	Гидратированные пирофосфаты кальция	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O
		Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 4H <sub>2</sub> O
	Кислые ортофосфаты	CaHPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
		CaHPO <sub>4</sub>
Двойные ортофосфаты кальция-аммония	CaNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	
	Ca(NH <sub>4</sub> )PO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	
5 : 6	Двойные пирофосфаты кальция-аммония	Ca <sub>5</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O
	Полифосфаты	Ca <sub>5</sub> (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O
3 : 4	Кислые пирофосфаты	Ca <sub>3</sub> H <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O
		Ca <sub>3</sub> H <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
	Двойные пирофосфаты кальция-аммония	Ca <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
1 : 2	Кислые ортофосфаты	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
		Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O
	Кислые пирофосфаты	CaH <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
		CaNH <sub>4</sub> HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	Двойные пирофосфаты кальция-аммония	Ca(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O
Ca <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> H <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O		
Метафосфаты	Ca <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	
	Ca <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · H <sub>2</sub> O	
	Ca <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · 4H <sub>2</sub> O	
	Ca <sub>4</sub> P <sub>8</sub> O <sub>24</sub> · 16H <sub>2</sub> O	
Прочие двойные фосфаты	Ca(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	
3 : 8	Двойные пирофосфаты кальция-аммония	Ca <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O
1 : 3	Двойные метафосфаты кальция-аммония	Ca(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · 2H <sub>2</sub> O
		CaNH <sub>4</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
		Ca <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> · 6H <sub>2</sub> O
		Ca <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> · 7H <sub>2</sub> O
1 : 4	Двойные пирофосфаты кальция-аммония	Ca(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
	Двойные метафосфаты кальция-аммония	Ca(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · 2H <sub>2</sub> O

ны из порошковых смесей, компоненты которых (высокотемпературные фазы или их прекурсоры в системах CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O и CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O) взяты в определенных соотношениях (рис. 1, рис. 2). Фазы керамического материала могут быть получены при обжиге компактных образцов

из порошковых смесей веществ, которые являются источниками CaO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Например, порошковая смесь гидрофосфата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и карбоната кальция CaCO<sub>3</sub> была использована для получения пористого керамического материала на основе пирофосфата кальция [175]. При

получении керамики компоненты порошковых смесей, взятые в заданных соотношениях, могут подвергаться термическому разложению, фазовым превращениям, а также вступать в гетерофазные химические реакции. Полифосфаты и ультрафосфаты кальция, обладающие относительно низкими температурами плавления, представляют интерес в качестве добавок, делающих возможным жидкофазное спекание кальцийфосфатной керамики и интенсифицирующих протекающие гетерофазные химические реакции.

### СИСТЕМА $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$

Керамические материалы в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$  также являются предметом интенсивных исследований на протяжении долгого времени [176–179]. Биосовместимые биорезорбируемые материалы в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$  могут содержать следующие фазы [180–182]: трикальцийфосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{Ca}/\text{P} = 1.5$ ), пирофосфат кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ca}/\text{P} = 1.0$ ), тромелит  $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$  ( $\text{Ca}/\text{P} = 0.66$ ), полифосфат кальция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  ( $\text{Ca}/\text{P} = 0.5$ ), натрийзамещенный трикальцийфосфат, натриевый ренанит  $\text{NaCaPO}_4$ , двойной пирофосфат натрия-кальция  $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ , а также фосфатные стекла [183, 184].

На рис. 3 представлен треугольник мольных соотношений оксидов в соединениях системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ . На рис. 3 указаны также и некоторые прекурсоры (вещества и смеси), которые могут быть использованы для получения керамических материалов, фазовый состав которых принадлежит системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ . Формулы некоторых соединений и их прекурсоров (кислые фосфаты натрия) для стороны  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  взяты из статей [185, 186]. Расчет координат точек для построения треугольника мольных соотношений оксидов в соединениях представлен в табл. 5.

Следует отметить, что фосфаты натрия системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  исследуются также и потому, что являются основными компонентами различных моющих и умягчающих средств, детергентов для очистки металлов, антипиренов, гидратантов и пептизаторов, регуляторов реологических свойств бетонов, клеев и кормовых средств [187, 188]. Различные фосфаты натрия в виде порошков или водных растворов представляют интерес как исходные вещества для растворных и гетерофазных проводимых при нагревании синтезов высокодисперсных порошков фосфатов кальция, которые затем используют для получения резорбируемых неорганических материалов для медицинских применений [146, 189, 190]. Порошки фосфатов натрия в качестве компонентов порошковых смесей могут быть использованы для получения керамических материалов [191–193]. Кроме того, кислые соли натрия

могут быть использованы при получении биосовместимого и биорезорбируемого цементного камня как компоненты жидкости затворения или в составе порошковой смеси [194, 195]. Двойные фосфаты натрия-кальция, такие как ренанит  $\text{NaCaPO}_4$  или  $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ , могут быть использованы как компоненты щелочного характера при получении с использованием кислотного-основного взаимодействия цементов, предназначенных для лечения дефектов костной ткани [196].

Двойные орто- и пирофосфаты натрия-кальция были синтезированы из солей натрия ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ), которые являются источниками оксида натрия в соответствующих двойных фосфатах при рассмотрении треугольника мольных соотношений оксидов  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$  [146, 197, 198]. Натриевый ренанит  $\text{NaCaPO}_4$  и Na-замещенный трикальцийфосфат [199–203] наиболее часто используются для создания резорбируемых неорганических композитов для регенеративных методов лечения дефектов костной ткани. Разработаны керамические композиты и композиты со стеклянной матрицей, содержащие фазы трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ренанита  $\text{NaCaPO}_4$ , пирофосфата  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , двойного пирофосфата натрия-кальция  $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [204–206]. Разработаны материалы, в которых варьируется степень замещения Ca на Na [204, 207].

Рассмотрение известных для системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  тройных и квазибинарных фазовых диаграмм указывает на возможность существенного снижения температуры обжига создаваемых керамических материалов вследствие наличия множества эвтектических составов (табл. 6).

Использование добавок эвтектического состава в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$  может сделать получение керамических материалов более удобным за счет снижения температуры обжига.

### СИСТЕМЫ $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$ и $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$

Отмечено [204], что фазовые диаграммы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{NaCaPO}_4$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{KCaPO}_4$  имеют много общего. Учитывая данный факт и близость многих свойств катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , принципы планирования фазового состава керамических материалов и синтезов натрийзамещенных фосфатов кальция с использованием треугольника мольных соотношений оксидов в соединениях системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ , представленного на рис. 3, могут быть распространены и на планирование фазового состава и синтезов калийзамещенных фосфатов кальция.

Следует отметить, что при разработке материалов достаточно часто вещества, содержащие ионы  $\text{Na}^+$  в качестве модификатора микроструктуры

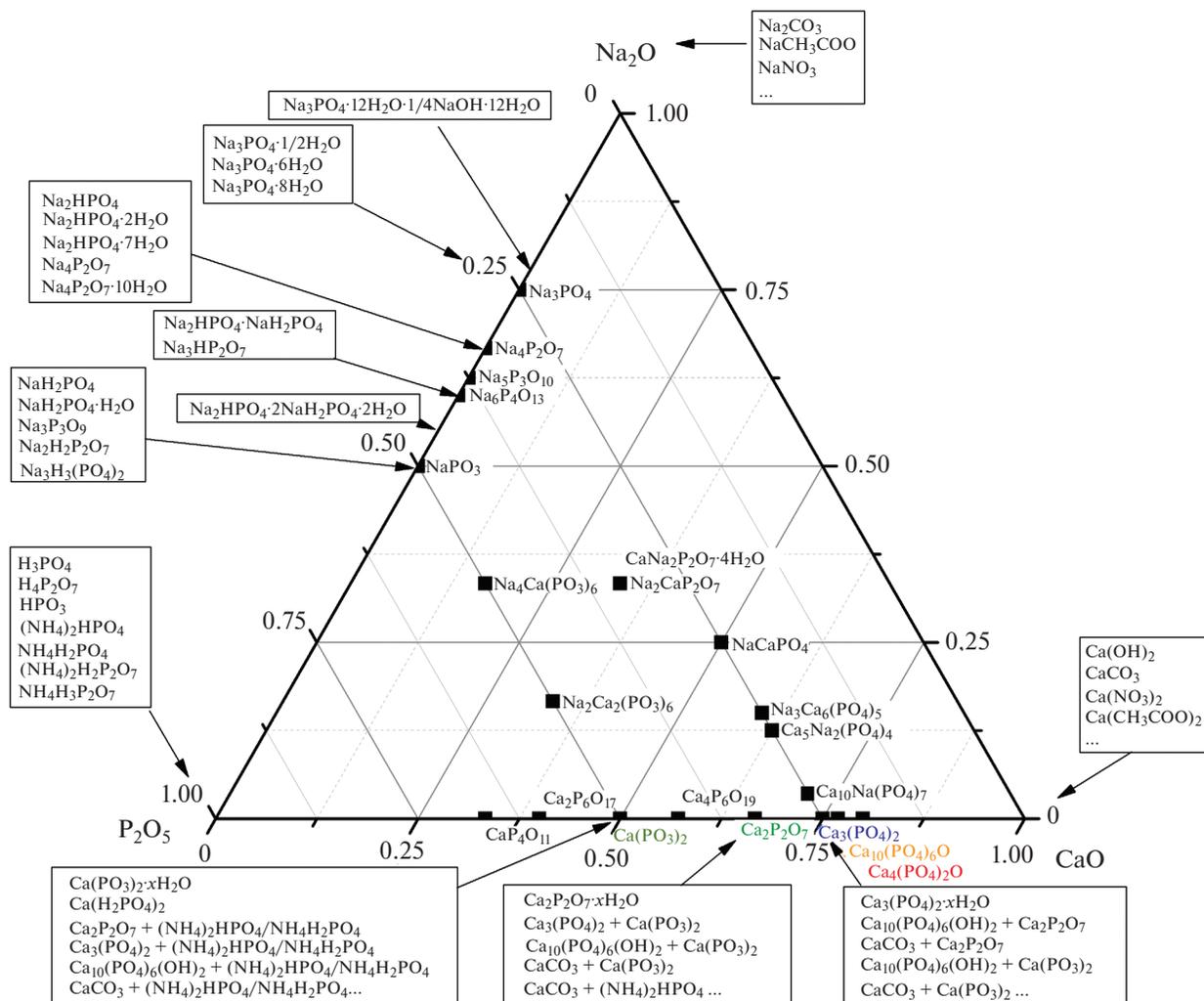


Рис. 3. Треугольник мольных соотношений оксидов в соединениях, принадлежащих системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Na<sub>2</sub>O (формула соединения указана справа от точки).

ры керамики на основе ортофосфатов кальция, используют в сочетании с веществами, содержащими ионы K<sup>+</sup> [208].

Компонентами, способными снизить температуру обжига керамики медицинского назначения на основе фосфатов кальция, являются различные соли. Как правило, это соли щелочных металлов (Na или K) [209, 210]. Есть работы, в которых такими солями являются карбонаты щелочных металлов [211]. Есть работы, в которых такими солями являются полифосфаты кальция или щелочных (K или Na) металлов [193].

Следует отметить, что присутствие солей калия или натрия в порошковых системах на основе фосфатов кальция при нагревании всегда приводит к образованию двойных фосфатов кальция и щелочного металла (K или Na) [146, 147]. Материалы на основе двойных фосфатов кальция-натрия/калия, таких как натрий- или калийзаме-

щенный трикальцийфосфат, натриевый или калиевый ренаниты, являются биосовместимыми и биodeградируемыми. По этой причине они достаточно часто являются объектами исследования при разработке материалов для потенциального использования в регенеративной медицине.

### СИСТЕМА CaO–MgO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Магний занимает десятое место среди элементов, присутствующих в организме, и второе место после натрия по влиянию катионов на внутриклеточные процессы в организме позвоночных. Было установлено, что ион магния является важнейшим кофактором в сотнях ферментативных реакций, включающих как реакции, обеспечивающие организм энергией, так и реакции синтеза белков и нуклеиновых кислот. Очевидно, что магний чрезвычайно важен для физиологически корректного функционирования тканей и орга-

Таблица 5. Расчет координат точек для соединений, отмеченных на рис. 3

Соединения	Ca/P	СаО/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Оксиды в формуле соединения						Молярная доля оксида в соединении				Молярная доля оксида в соединении без H <sub>2</sub> O		
			CaO	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	сумма	сумма без H <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
8Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O · 1/4NaOH · 12H <sub>2</sub> O	0	0	0	13	193	4	210	17	0	0,06	0,92	0,02	0	0,76	0,24
2Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	0	3	0	1	4	4	0	0,75	0	0,25	0	0,75	0,25
2Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	0	0	0	3	1	1	5	4	0	0,6	0,2	0,2	0	0,75	0,25
2Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0	0	0	3	12	1	16	4	0	0,19	0,75	0,06	0	0,75	0,25
2Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 8H <sub>2</sub> O	0	0	0	3	16	1	20	4	0	0,15	0,8	0,05	0	0,75	0,25
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0	0	0	2	0	1	3	3	0	0,67	0	0,33	0	0,67	0,33
2Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	0	0	0	5	0	3	8	8	0	0,63	0	0,38	0	0,63	0,38
Na <sub>6</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	0	0	0	3	0	2	5	5	0	0,6	0	0,4	0	0,6	0,4
2Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	0	3	3	2	8	5	0	0,38	0,38	0,25	0	0,6	0,4
2Na <sub>3</sub> HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0	0	0	3	1	2	6	5	0	0,5	0,17	0,33	0	0,6	0,4
2Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 2NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0	0	0	4	5	3	12	7	0	0,33	0,42	0,25	0	0,57	0,43
2NaPO <sub>3</sub>	0	0	0	1	0	1	2	2	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0,5
2NaH <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0	0	0	1	5	2	8	3	0	0,13	0,63	0,25	0	0,33	0,67
Na <sub>4</sub> Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	0,17	0,33	1	2	0	3	6	6	0,17	0,33	0	0,5	0,17	0,33	0,5
CaP <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	0,25	0,5	1	0	0	2	3	3	0,33	0	0	0,67	0,33	0	0,67
Ca <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	0,33	0,67	2	0	0	3	5	5	0,40	0	0	0,6	0,4	0	0,6
Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	0,33	0,67	2	1	0	3	6	6	0,33	0,17	0	0,5	0,33	0,17	0,5
Na <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0,5	1	1	1	4	1	7	3	0,14	0,14	0,57	0,14	0,33	0,33	0,33
Na <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5	1	1	1	0	1	3	3	0,33	0,33	0	0,33	0,33	0,33	0,33
Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	1	1	0	0	1	2	2	0,50	0	0	0,5	0,5	0	0,5
Ca <sub>4</sub> P <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	0,67	1,33	4	0	0	3	7	7	0,57	0	0	0,43	0,57	0	0,43
2NaCaPO <sub>4</sub>	1	2	2	1	0	1	4	4	0,5	0,25	0	0,25	0,5	0,25	0,25
Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1	2	2	0	0	1	3	3	0,67	0	0	0,33	0,67	0	0,33
2Na <sub>3</sub> Ca <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub>	1,2	2,4	12	3	0	5	20	20	0,6	0,15	0	0,25	0,6	0,15	0,25
Ca <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1,25	1,5	5	1	0	2	8	8	0,63	0,13	0	0,25	0,625	0,125	0,25
2Ca <sub>10</sub> Na(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	1,43	2,86	20	1	0	7	28	28	0,71	0,04	0	0,25	0,71	0,04	0,25
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,5	3	3	0	0	1	4	4	0,75	0	0	0,25	0,75	0	0,25
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O	1,67	3,33	10	0	0	3	13	13	0,77	0	0	0,23	0,77	0	0,23
Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	2	4	4	0	0	1	5	5	0,8	0	0	0,2	0,8	0	0,2

нов. Магний необходим для поддержания нормальной работы околотитовидной железы и для метаболизма витамина D. Часть магния, присутствующего в организме, интегрирована в решетку гидроксиапатита костной ткани, а часть принимает участие в процессах клеточного метаболизма [212]. Первым деградируемым из изученных в прошлом веке ортопедических имплантатов был имплантат из металлического магния [213, 214]. Однако металлический магний реагирует в водных растворах с выделением водорода, что осложняет его применение. В статье [215] впервые исследована биосовместимость ряда гидратированных синтетических ортофосфатов магния (ньюбериита  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ , каттиита  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ) и брусита ( $Mg(OH)_2$ ). Созданы магнийфосфатные цементы для ортопедических применений на основе ньюбериита  $MgHPO_4 \cdot H_2O$  и струвита  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  [216–218]. Получены и исследованы керамические материалы из ортофосфатов кальция и магния [219]. Керамические материалы состава  $\beta$ - $Mg_2P_2O_7$  получены из порошков струвита и ньюбериита, синтезированных из хлорида магния и гидрофосфатов натрия, калия и аммония [220]. Керамика в квазибинарной системе  $Ca_3(PO_4)_2$ – $Mg_2P_2O_7$  получена из порошков, синтезированных из нитратов кальция и магния и гидрофосфата аммония при различных мольных соотношениях Ca/Mg [221].

Получение аморфных осадков характерно для фосфатов кальция в присутствии ионов Mg, а также при синтезе фосфатов магния в присутствии ионов Ca [222]. Присутствие пиррофосфат-ионов, благодаря склонности к образованию в растворе комплексов, также может способствовать образованию аморфных осадков [223]. Замечено также формирование аморфного смешанного фосфата кальция-магния при получении биоцемента при взаимодействии фосфата кальция, карбоната магния и фосфорной кислоты [224]. Аморфный слоистый гидратированный фосфат магния был получен из диэтоксид магния  $Mg(OEt)_2$  и ортофосфорной кислоты в качестве реагентов и безводного спирта и этиленгликоля в качестве растворителей [225]. Присутствие магния на поверхности образовавшихся при синтезе частиц фосфатов кальция стабилизирует аморфный фосфат кальция и препятствует росту кристаллов [226].

На рис. 4 представлен треугольник мольных соотношений оксидов для соединений, присутствующих в системе  $CaO$ – $MgO$ – $P_2O_5$ , а также некоторые прекурсоры для получения этих соединений. Расчет координат точек для соединений, присутствующих в системе  $CaO$ – $MgO$ – $P_2O_5$ , а также для некоторых соединений-прекурсоров представлен в табл. 7.

Фосфаты магния и кальция в системе  $MgO$ – $CaO$ – $P_2O_5$  являются продуктами термолиза соот-

**Таблица 6.** Сведения о значениях эвтектических температур в системе  $Na_2O$ – $CaO$ – $P_2O_5$

Система	$t_{эвт}$ , °C
$NaPO_3$ – $Ca(PO_3)_2$	627
$Na_2O$ – $Ca(PO_3)_2$	648
$Na_2CaP_2O_7$ – $Ca_2P_2O_7$ – $Ca(PO_3)_2$	638
$NaCaPO_4$ – $Ca_2P_2O_7$ – $Na_2CaP_2O_7$	780
$Na_2CaP_2O_7$ – $Ca_2P_2O_7$	800
$Na_4P_2O_7$ – $Ca_2P_2O_7$	800

ветствующих соединений или могут быть получены в результате твердофазных либо гетерофазных реакций. Создание керамических материалов в системе  $MgO$ – $CaO$ – $P_2O_5$  допускает возможность получения керамических материалов следующих двухкомпонентных систем:  $Ca_3(PO_4)_2$ – $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $Ca_2P_2O_7$ – $Mg_2P_2O_7$ ,  $Ca(PO_3)_2$ – $Mg(PO_3)_2$ ,  $Ca_2P_2O_7$ – $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $Mg_2P_2O_7$ – $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Ca_2P_2O_7$ – $Mg(PO_3)_2$ ,  $Mg_2P_2O_7$ – $Ca(PO_3)_2$ .

Создание керамических материалов в этой системе предполагает разработку порошков соединений, которые показаны на рис. 4 как прекурсоры соответствующих фаз. Превращения прекурсоров (гидратированных фосфатов магния или гидратированных солей аммония) для получения высокотемпературных фаз в керамическом материале системы  $MgO$ – $CaO$ – $P_2O_5$  могут быть рассмотрены аналогично превращениям, представленным для фосфатов кальция на рис. 1 и 2.

Доступны результаты исследований фазовых диаграмм систем, имеющих совпадения с системой  $MgO$ – $CaO$ – $P_2O_5$  по двум компонентам, например, систем  $MgO$ – $Na_2O$ – $P_2O_5$  [227] или  $Na_2O$ – $CaO$ – $SiO_2$ , содержащей дополнительно оксид магния [228].

#### ПОРИСТОСТЬ И ОСТЕОКОНДУКТИВНОСТЬ РЕЗОРБИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Помимо способности к биодеградации, синтетический материал для замены утраченной костной ткани должен обладать достаточной прочностью; характерной пористой архитектурой, по возможности подобной естественной кости; гидрофильностью, благодаря которой происходит смачивание имплантата межклеточной жидкостью и кровью; должен обеспечивать миграцию клеток (быть остеокондуктивным), адгезию (прикрепление клеток), способствовать пролиферации и дифферен-

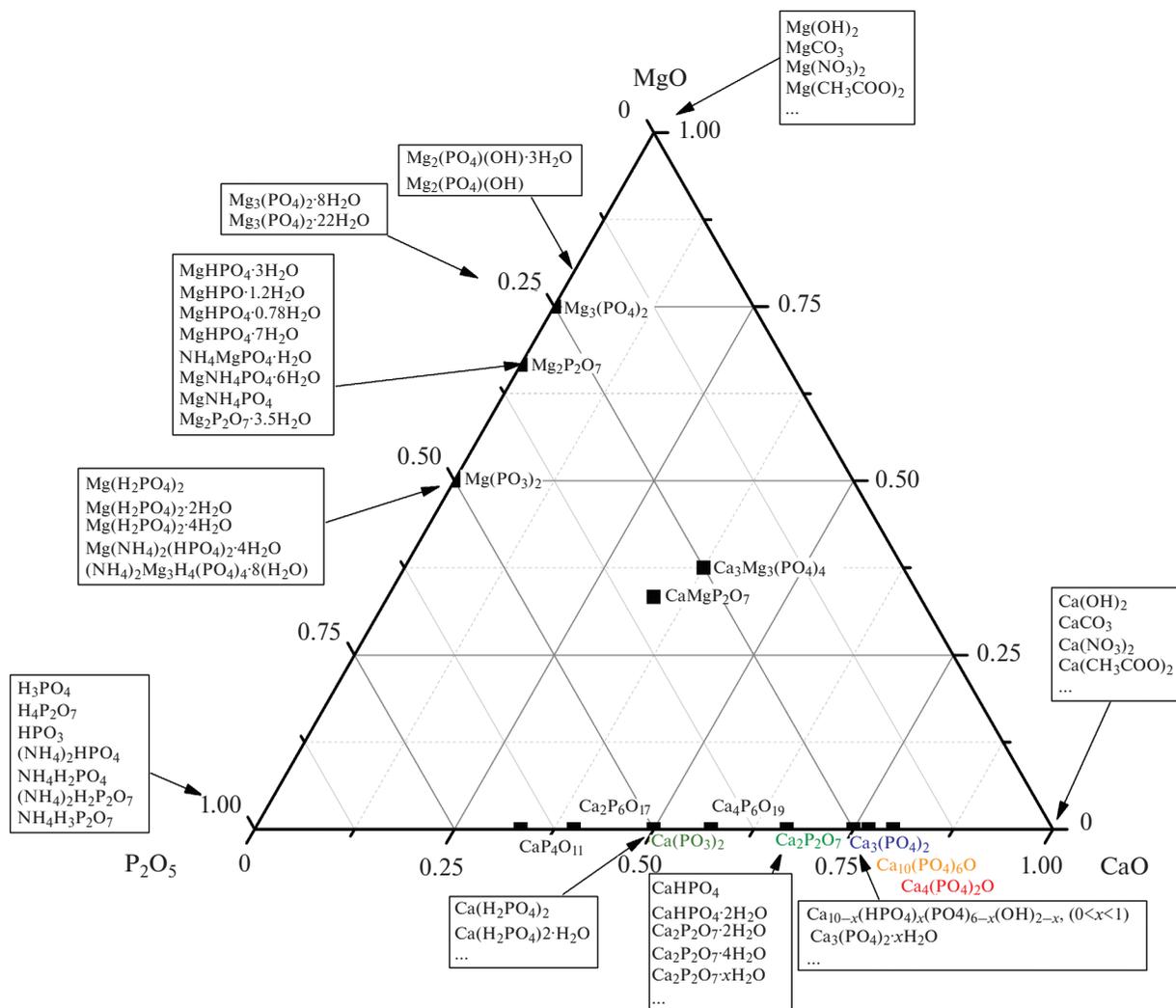


Рис. 4. Треугольник молярных соотношений оксидов в соединениях, принадлежащих системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–MgO (формула соединения указана справа от точки).

цировке в остеогенном направлении нанесенных клеток (быть остеондуктивным) [229, 230].

Опыт применения пористых матриц для лечения дефектов костной ткани указывает на то, что пористость должна иметь бимодальный характер. Крупные открытые макропоры размером 100–1000 мкм обеспечивают проникновение костных клеток в матрицу, а поры размером 1–10 мкм на поверхности стенок крупных пор обеспечивают условия для закрепления костных клеток [231]. При этом мелкие поры необходимы также для адсорбции белков, факторов роста, и других молекул, создающих микроокружение костных клеток [232].

Увеличение площади поверхности при взаимодействии с различными модельными средами или при имплантации также способствует уменьшению периода растворения/резорбции как многофазных неорганических композитов, так и материалов, изготовленных из гидроксиапати-

та, в структуру которого привнесены катионные и/или анионные изо- или гетеровалентные замещения и их сочетания [233].

Увеличение площади поверхности взаимодействия среды организма и условия для проникновения костных клеток обеспечиваются приданием материалу пористой проницаемой структуры [234–236]. Для создания неорганической (чаще всего керамической) матрицы, обладающей нерегулярной пористостью, заданного фазового состава могут быть использованы самые различные способы [237, 238]. По-прежнему для формирования пористости в неорганическом материале актуальным остается метод реплики [239]. Известен метод приготовления пористых гранул с заданной геометрией пор обжигом нарезанного порошкового стержня, предварительно экструдированного через фильеру [240, 241]. Повышение прочности керамической пористой матрицы связывают

Таблица 7. Расчет координат соединений, отмеченных на рис. 4

Соединения	Ca/P	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg/P	MgO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Количество оксидов в формуле соединения								Молярная доля оксида в соединении					
					CaO	MgO	H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	сумма без H <sub>2</sub> O и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	сумма	сумма	CaO	MgO	H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Mg(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0	0.5	1	0	0	0	0	1	2	2	2	0	0	0.50	0	0.5	0.5
Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0	0	0.5	1	2	0	0	1	1	4	2	2	0	0	0.25	0	0.5	0.5
Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0	0	0.5	1	4	0	0	1	1	6	2	2	0	0	0.167	0	0.5	0.5
Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0	0	0.5	1	6	0	0	1	1	8	2	2	0	0	0.125	0	0.5	0.5
Mg(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0	0	0.5	1	5	1	1	1	1	8	2	2	0	0	0.125	0.125	0.5	0.5
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 8H <sub>2</sub> O	0	0	0.75	1.5	10	1	1	2	2	16	5	5	0	0	0.13	0	0.6	0.4
Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0	0	1	2	0	0	0	1	1	3	3	3	0	0	0.33	0	0.67	0.33
2MgHPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0	0	1	2	7	0	0	1	1	10	3	3	0	0	0.1	0	0.67	0.33
2MgHPO · 1.2H <sub>2</sub> O	0	0	1	2	3.4	0	1	1	1	6.4	3	3	0	0	0.16	0	0.67	0.33
2MgHPO <sub>4</sub> · 0.78H <sub>2</sub> O	0	0	1	2	2.6	0	1	1	1	5.6	3	3	0	0	0.18	0	0.67	0.33
2MgHPO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0	0	1	2	15	0	1	1	1	18	3	3	0	0	0.06	0	0.67	0.33
2NH <sub>4</sub> MgPO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	0	0	1	2	2	1	1	1	1	6	3	3	0	0	0.17	0	0.67	0.33
2MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0	0	1	2	12	1	1	1	1	16	3	3	0	0	0.06	0	0.67	0.33
2MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	1	2	0	1	1	1	1	4	3	3	0	0	0.25	0	0.67	0.33
Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O · 3.5H <sub>2</sub> O	0	0	1.5	3	0	0	0	0	0	6.5	3	3	0	0	0.15	0	0.75	0.25
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0	0	1.5	3	0	0	0	0	0	4	4	4	0	0	0.25	0	0.75	0.25
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	0	0	1.5	3	8	0	0	0	0	12	4	4	0	0	0.08	0	0.75	0.25
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 22H <sub>2</sub> O	0	0	1.5	3	22	0	0	0	0	26	4	4	0	0	0.04	0	0.75	0.25
2Mg <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(OH) · 3H <sub>2</sub> O	0	0	2	4	7	0	0	1	1	12	5	5	0	0	0.08	0	0.8	0.2
2Mg <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(OH)	0	0	2	4	1	0	0	1	1	6	5	5	0	0	0.17	0	0.8	0.2
CaMg <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.5	1	0.5	1	0	0	0	1	1	3	3	3	0	0	0.33	0.33	0.33	0.33
Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0.75	1.5	0.75	1.5	3	0	0	0	0	8	8	8	0	0	0.25	0.38	0.38	0.25
CaP <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	0.25	0.5	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0	0	0.67	0.33	0	0.67
Ca <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	0.33	0.67	0	0	0	0	0	0	0	5	5	5	0	0	0.60	0.40	0	0.60
Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	1	0	0	0	0	0	1	1	2	2	2	0	0	0.50	0.50	0	0.50
Ca <sub>4</sub> P <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	0.67	1.33	0	0	0	0	0	0	0	7	7	7	0	0	0.43	0.6	0	0.43
Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1	2	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0	0	0.33	0.67	0	0.33
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.5	3	0	0	0	0	0	0	0	4	4	4	0	0	0.25	0.75	0	0.25
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O	1.67	3.33	0	0	0	0	0	0	0	13	13	13	0	0	0.23	0.77	0	0.23
Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	2	4	0	0	0	0	0	0	0	5	5	5	0	0	0.20	0.8	0	0.20

с созданием порового пространства заданной геометрии [242]. Для получения керамических материалов с заданной геометрией порового пространства [243] используют аддитивные технологии, включая печать из порошков (селективное лазерное спекание, добавление связывающего раствора [244]), печать порошковых прекерамических полуфабрикатов из высококонцентрированных суспензий (стереолитография, робокастинг) [245, 246].

Как правило, в качестве порошкового прекурсора и целевой фазы при формовании из суспензий используют гидроксиапатит или трикальцийфосфат в  $\alpha$ - или  $\beta$ -модификации [146, 147]. Биоматериалы с фазовым составом, отличным от гидроксиапатита или трикальцийфосфата, получены с применением стереолитографии, лазерного спекания или порошковой печати с использованием жидкости затворения. Имеются сведения о печати из водных суспензий  $\text{CaSiO}_3$ , содержащих поливиниловый спирт [247]. Селективное лазерное спекание применяют для получения керамики на основе сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$  (ангидрита) [248]. Материалы на основе гипса также получены с использованием 3D-печати при взаимодействии слоя порошка и капель жидкости затворения [249]. Предложен метод, сочетающий экструзионную 3D-печать из сульфата кальция с последующим взаимодействием материала пористой конструкции с раствором гидрофосфата натрия для превращения сульфата в фосфат кальция [250].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщена информация о существующих в настоящее время неорганических резорбируемых материалах, предназначенных для компенсации и лечения дефектов костной ткани методами регенеративной медицины. Особое внимание уделено рассмотрению ряда оксидных систем, наиболее часто используемых для синтеза порошков, получения цементов и керамики. Представленные в статье треугольники мольных соотношений оксидов в соединениях, принадлежащих системам  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , могут стать инструментом планирования синтезов порошков гидратированных фосфатов кальция, гидрофосфатов кальция, двойных солей кальция-аммония, которые затем могут быть использованы для получения неорганических резорбируемых материалов, таких как керамика или цементный камень. Треугольники мольных соотношений оксидов в соединениях, принадлежащих системам  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ , могут быть также использованы для выбора состава исходных порошковых смесей для получения керамических материалов заданного фазового состава.

Получение керамических материалов в системах  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}$  рассмотрено в аспекте взаимосвязи состава синтетического высокодисперсного порошкового прекурсора и целевого фазового состава, который формируется в результате превращений, протекающих в порошковой системе при нагревании.

Особенностью рассмотренных неорганических резорбируемых материалов, предназначенных для использования в регенеративной медицине, является формирование их фазового состава в результате различных химических реакций: реакций химического связывания для цементного камня и совокупности гетерофазных реакций и реакций термического разложения при получении керамических материалов.

Также рассмотрены различные методы придания неорганическому биосовместимому резорбируемому материалу пористой структуры, определяющей остеокондуктивность. Это возможно с использованием как известных методов для создания пористой керамики технического назначения (метод выгорающих добавок, метод реплики и т.д.), так и аддитивных методов (стереолитографическая 3D-печать, экструзионная 3D-печать, порошковая послойная печать и т.д.).

Считается, что идеальный материал для лечения дефектов костной ткани до настоящего времени не создан, поэтому его поиск будет продолжен.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-50224.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W., Yeung K.W.K. Bone Grafts and Biomaterials Substitutes for Bone Defect Repair: A review // *Bioact. Mater.* 2017. V. 2. № 4. P. 224–247. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.05.007>
2. Кирилова И.А., Садовой М.А., Подорожная В.Т. Сравнительная характеристика материалов для костной пластики: состав и свойства // *Хирургия позвоночника.* 2012. № 3. С. 72–83. <https://doi.org/10.14531/ss2012.3.72-83> (<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17918266>)
3. Мудрая В.Н., Степаненко И.Г., Шаповалов А.С. Применение костнопластических материалов в современной стоматологии // *Укр. журн. клінічної та лабораторної медицини.* 2010. Т. 5. № 1. С. 52–57. [http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE\\_FILE\\_DOWNLOAD=1&Image\\_file\\_name=PDF/Ujkl\\_2010\\_5\\_1\\_15.pdf](http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/Ujkl_2010_5_1_15.pdf)
4. Titsinides S., Agrogianis G., Karatzas T. Bone Grafting Materials in Dentoalveolar Reconstruction: a Comprehensive Review // *Jpn. Dent. Sci. Rev.* 2019.

- V. 55 P. 26–32.  
<https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2018.09.003>
5. *Balaji V.R., Manikandan D., Ramsundar A.* Bone Grafts in Periodontics // *Matrix Sci. Med.* 2020. V. 4. № 3. P. 57.  
[https://doi.org/10.4103/MTSM.MTSM\\_2\\_19](https://doi.org/10.4103/MTSM.MTSM_2_19)
  6. *Матвейчук И.В., Розанов В.В., Литвинов Ю.Ю.* Изучение биофизических свойств костной ткани для медико-биологических приложений // *Альманах клинической медицины.* 2016. Т. 44. № 2. С. 193–202.  
<https://doi.org/10.18786/2072-0505-2016-44-2-193-202>
  7. *Ramesh N., Moratti S.C., Dias G.J.* Hydroxyapatite–Polymer Biocomposites for Bone Regeneration: A Review of Current Trends // *J. Biomed. Mater. Res., Part B.* 2018. V. 106. № 5. P. 2046–2057.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.33950>
  8. *Nonoyama T.* Robust Hydrogel–Bioceramics Composite and its Osteoconductive Properties // *Polym. J.* 2020. V. 52. P. 709–716.  
<https://doi.org/10.1038/s41428-020-0332-y>
  9. *Filippi M., Born G., Chaaban M., Scherberich A.* Natural Polymeric Scaffolds in Bone Regeneration // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2020. V. 8. P. 474.  
<https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00474>
  10. *Aquino-Martínez R., Angelo A.P., Pujol F.V.* Calcium-Containing Scaffolds Induce Bone Regeneration by Regulating Mesenchymal Stem Cell Differentiation and Migration // *Stem Cell Res. Ther.* 2017. V. 8. № 1. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.1186/s13287-017-0713-0>
  11. *Roden J.R.D.* Principles of Bone Grafting // *Oral Maxillofac. Surg. Clin.* 2010. V. 22. № 3. P. 295–300.  
<https://doi.org/10.1016/j.coms.2010.06.001>
  12. *Хлусов И.А., Карлов А.В., Поженько К.С., Суходоло И.В., Хлусова М.Ю.* Зависимость остеогенных свойств клеток костного мозга от рельефа и растворимости кальцийфосфатных поверхностей // *Бюлл. экспериментальной биологии и медицины.* 2006. Т. 141. № 1. С. 107–112. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9181774&>
  13. *Navarro M., Michiardi A., Castan O., Planell J.A.* Biomaterials in Orthopaedics // *J. R. Soc., Interface.* 2008. V. 5. № 27. P. 1137–1158.  
<https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0151>
  14. *Ginebra M.P., Canal C., Espanol M., Pastorino D., Montufar E.B.* Calcium Phosphate Cements as Drug Delivery Materials // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2012. V. 64. № 12. P. 1090–1110.  
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.01.008>
  15. *Qu H., Fu H., Han Z., Sun Y.* Biomaterials for Bone Tissue Engineering Scaffolds: a Review // *RSC Adv.* 2019. V. 9. № 45. P. 26252–26262.  
<https://doi.org/10.1039/C9RA05214C>
  16. *Janicki P., Schmidmaier G.* What Should Be the Characteristics of the Ideal Bone Graft Substitute? Combining Scaffolds with Growth Factors and/or Stem Cells // *Injury.* 2011. V. 42. P. S77–S81.  
<https://doi.org/10.1016/j.injury.2011.06.014>
  17. *Verron E., Khairoun I., Guicheux J., Boulter J.M.* Calcium Phosphate Biomaterials as Bone Drug Delivery Systems: a Review // *Drug Discov. Today.* 2010. V. 15. № 13–14. P. 547–552.  
<https://doi.org/10.1016/j.drudis.2010.05.003>
  18. *Dorozhkin S.V.* Functionalized Calcium Orthophosphates (CaPO<sub>4</sub>) and Their Biomedical Applications // *J. Mater. Chem. B.* 2019. V. 7. № 47. P. 7471–7489.  
<https://doi.org/10.1039/C9TB01976F>
  19. *Голованова О.А., Головченко К.К.* Адсорбция аминокислот на поверхности брусшита и гидроксилпатита // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 11. С. 1714–1723.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=39524389>
  20. *Gui N., Xu W., Myers D.E., Shukla R., Tang H.P., Qian M.* The Effect of Ordered and Partially Ordered Surface Topography on Bone Cell Responses: a Review // *Biomater. Sci.* 2018. V. 6. № 2. P. 250–264.  
<https://doi.org/10.1039/C7BM01016H>
  21. *Орлов Н.К., Пуляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Милькин П.А.* Резорбция кальцийфосфатной биокерамики Ca<sub>3-x</sub>M<sub>2x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Na, K) в модельных растворах // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 5. С. 523–531.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18050147>
  22. *Eliaz N., Metoki N.* Calcium Phosphate Bioceramics: a Review of Their History, Structure, Properties, Coating Technologies and Biomedical Applications // *Materials.* 2017. V. 10. № 4. P. 334.  
<https://doi.org/10.3390/ma10040334>
  23. *Von Euw S., Wang Y., Laurent G., Drouet C., Babonneau F., Nassif N., Azais T.* Bone Mineral: New Insights into Its Chemical Composition // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 1–11.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-44620-6>
  24. *Амфлетт Ч.* Неорганические иониты. М.: Мир, 1966. 188 с.
  25. *Берлянд А.С., Снякин А.П., Прокопов А.А.* Исследование сорбционной способности гидроксилпатита по отношению к некоторым аминокислотам и ионам тяжелых металлов // *Химико-фармацевтический журн.* 2012. Т. 46. № 5. С. 32–34. <https://elibrary.ru/item.asp?id=23152962>
  26. *Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Радкевич А.В., Давыдов Ю.П.* Извлечение ионов стронция фосфатами кальция и магния из водных растворов на фоне CaCl<sub>2</sub> // *Радиохимия.* 2015. Т. 57. № 6. С. 521–525.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=24870324>
  27. *Bang L.T., Ramesh S., Purbolaksono J., Ching Y.C., Long B.D., Chandran H., Othman R.* Effects of Silicate and Carbonate Substitution on the Properties of Hydroxyapatite Prepared by Aqueous Co-precipitation Method // *Mater. Des.* 2015. V. 87. P. 788–796.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.069>
  28. *Данильченко С.Н.* Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор) // *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка.* 2007. № 2. С. 33–59.  
<https://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/1152>
  29. *Герк С.А., Голованова О.А.* Элементный состав костной ткани человека в норме и при патологии // *Вестник Омского ун-та.* 2015. № 4(78). С. 39–44.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=25068755>

30. Лемешева С.А., Голованова О.А., Туренков С.В. Исследование особенностей состава костных тканей человека // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. № 3. С. 327–332. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12790115>
31. Lonsdale K. Human Stones: Limited Studies Give Some Details of Composition, Rates of Growth, Distribution, and Possible Causes // Science. 1968. V. 159. № 3820. P. 1199–1207. <https://doi.org/10.1126/science.159.3820.1199>
32. Abhishek A., Doherty M. Update on Calcium Pyrophosphate Deposition // Clin. Exp. Rheumatol. 2016. V. 34. № 4. Suppl. 98. P. 32–38. <https://www.clinexp-rheumatol.org/article.asp?a=10848>
33. Севостьянова О.А., Бощенко В.С., Осадчий В.К., Парначёв В.П., Полиенко А.К. Изучение минерального состава и структуры уролитов жителей Томского района (г. Томск) // Урология. 2017. № 2. С. 76–81. <https://doi.org/10.18565/urol.2017.2.71-75>
34. Лемешева С.А., Голованова О.А., Муромцев И.В., Туренков С.В. Состав и структура костных тканей человека как отражение процессов патогенной минерализации при коксартрозе // Вестн. Омского ун-та. 2010. № 2(56). С. 106–112. <https://elibrary.ru/item.asp?id=15511050>
35. Голованова О.А. Биоминералогия мочевых, желчных, зубных и слюнных камней из организма человека: Автореф. дис. ... д. г.-м. н. Томск: ТПУ, 2009. 39 с. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15932831>
36. Голованова О.А., Франк-Каменецкая О.В., Пунин Ю.О. Особенности патогенного минералообразования в организме человека // Рос. хим. журн. 2010. Т. 54. № 2. С. 124–136. <https://elibrary.ru/item.asp?id=15014828>
37. Антонова М.О., Кузьмичева Г.М., Руденко В.И., Натъкан А.А., Садовская Н.В. Состав и микроструктура коралловидных мочевых камней. Теория роста // Тонкие хим. технологии. 2013. Т. 8. № 4. С. 64–72. <https://www.finechem-mirea.ru/jour/article/view/572/618>
38. Pina S., Ribeiro V.P., Marques C.F., Maia F.R., Silva T.H., Reis R.L., Oliveira J.M. Scaffolding Strategies for Tissue Engineering and Regenerative Medicine Applications // Materials. 2019. V. 12. № 11. P. 1824. <https://doi.org/10.3390/ma12111824>
39. Bohner M. Bioresorbable Ceramics // Degradation Rate of Bioresorbable Materials: Prediction and Evaluation. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Cambridge: Woodhead, 2008. P. 95–114. <https://doi.org/10.1533/9781845695033.2.95>
40. Ievlev V.M., Putyaev V.I., Safronova T.V., Evdokimov P.V. Additive Technologies for Making Highly Permeable Inorganic Materials with Tailored Morphological Architectonics for Medicine // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 13. P. 1297–1315. <https://doi.org/10.1134/S0020168515130038>
41. Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P. Calcium Phosphate Apatites with Variable Ca/P Atomic Ratio I. Synthesis, Characterisation and Thermal Stability of Powders // Biomaterials. 2002. V. 23. № 4. P. 1065–1072. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00218-6)
42. Dorozhkin S.V. Multiphasic Calcium Orthophosphate (CaPO<sub>4</sub>) Bioceramics and Their Biomedical Applications // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 6. P. 6529–6554. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.062>
43. Orlov N.K., Evdokimov P.V., Milkin P.A., Garshev A.V., Putlayev V.I., Grebenev V.V., Günster J. Phase Equilibria in CaNaPO<sub>4</sub>–CaKPO<sub>4</sub> System and Their Influence on Formation of Bioceramics Based on Mixed Ca–K–Na Phosphates // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 16 P. 5410–5422. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.044>
44. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., Фатин Д.С. Керамика на основе порошка брусшита, синтезированного из нитрата кальция и гидрофосфатов натрия и калия // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 210–220. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18020148>
45. Путляев В.И., Сафронова Т.В. Новое поколение кальцийфосфатных биоматериалов: роль фазового и химического составов // Стекло и керамика. 2006. № 3. С. 30–33. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9233707>
46. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 24–47. <http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P24.pdf>
47. Montazerian M., Zanotto E.D. A Guided Walk through Larry Hench's Monumental Discoveries // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 15. P. 8695–8732. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0804-4>
48. Jones J.R. Reprint of: Review of Bioactive Glass: from Hench to Hybrids // Acta Biomater. 2015. V. 23. № 5. P. 553–582. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.07.019>
49. Comesaña R., Lusquiños F., Del Val J., Quintero F., Riveiro A., Boutinguiza M., Jones J.R., Hill R.G., Pou J. Toward Smart Implant Synthesis: Bonding Bioceramics of Different Resorbability to Match Bone Growth Rates // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 10677. <https://doi.org/10.1038/srep10677>
50. Abou Neel E.A., Pickup D.M., Valappil S.P., Newport R.J., Knowles J.C. Bioactive Functional Materials: a Perspective on Phosphate-based Glasses // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 6. P. 690–701. <https://doi.org/10.1039/B810675D>
51. Wu C., Chang J. A Review of Bioactive Silicate Ceramics // Biomed. Mater. 2013. V. 8. № 3. P. 032001. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/8/3/032001>
52. Srinath P., Abdul Azeem P., Venugopal Reddy K. Review on Calcium Silicate-Based Bioceramics in Bone Tissue Engineering // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2020. V. 17. № 5. P. 2450–2464. <https://doi.org/10.1111/ijac.13577>
53. Cai Y., Zhang S., Zeng X., Wang Y., Qian M., Weng W. Improvement of Bioactivity with Magnesium and Fluorine Ions Incorporated Hydroxyapatite Coatings via Sol–Gel Deposition on Ti6Al4V Alloys // Thin Solid

- Films. 2009. V. 517. № 17. P. 5347–5351.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.071>
54. Hsu H.J., Waris R.A., Ruslin M., Lin Y.H., Chen C.S., Ou K.L. An Innovative  $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrate Bioceramic as a Potential Bone Graft Substitute // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 1. P. 419–427.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15181>
55. Yang Z., Yang D.A., Zhao H. Degradation Behavior of Calcium Sulfate/ $\beta$ -Tricalcium Phosphate Composites in Tris // *Key Eng. Mater.* 2007. V. 336. P. 1635–1637.  
doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.336-338.1635
56. Yang D., Yang Z., Li X., Di L.Z., Zhao H. A Study of Hydroxyapatite/Calcium Sulphate Bioceramics // *Ceram. Int.* 2005. V. 31. № 7. P. 1021–1023.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.10.016>
57. Shao H., Yu X., Zhang Z., Lin T., Peng J., Wang A., Liu S., Zhao M. Effect of Different  $\text{CaSO}_4$  Contents on  $\text{CaSiO}_3$ - $\text{CaSO}_4$  Porous Composite Bone Scaffolds by 3D Gel-printing // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2020. P. 1–6.  
<https://doi.org/10.1111/ijac.13587>
58. Chang M.P., Hsu H.C., Tuan W.H., Lai P.L. A Feasibility Study Regarding the Potential Use of Silica-Doped Calcium Sulfate Anhydrite as a Bone Void Filler // *J. Med. Biol. Eng.* 2017. V. 37. № 6. P. 879–886.  
<https://doi.org/10.1007/s40846-017-0253-1>
59. Kuo S.T., Wu H.W., Tuan W.H., Tsai Y.Y., Wang S.F., Sakka Y. Porous Calcium Sulfate Ceramics with Tunable Degradation Rate // *J. Mater. Sci. – Mater. Med.* 2012. V. 23. № 10. P. 2437–2443.  
<https://doi.org/10.1007/s10856-012-4704-5>
60. Yukna R.A. Clinical Evaluation of Coralline Calcium Carbonate as a Bone Replacement Graft Material in Human Periodontal Osseous Defects // *J. Periodontol.* 1994. V. 65. № 2. P. 177–185.  
<https://doi.org/10.1902/jop.1994.65.2.177>
61. Lemos A.F., Ferreira J.M.F. Porous Bioactive Calcium Carbonate Implants Processed by Starch Consolidation // *Mater. Sci. Eng., C.* 2000. V. 11. № 1. P. 35–40.  
[https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(00\)00134-X](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(00)00134-X)
62. Ishikawa K., Miyamoto Y., Tsuchiya A., Hayashi K., Tsuru K., Ohe G. Physical and Histological Comparison of Hydroxyapatite, Carbonate Apatite, and  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Bone Substitutes // *Materials.* 2018. V. 11. № 10. P. 1993.  
<https://doi.org/10.3390/ma11101993>
63. Safarzadeh M., Ramesh S., Tan C.Y., Chandran H., Ching Y.C., Noor A.F.M., Krishnasamy S., Teng W.D. Sintering Behaviour of Carbonated Hydroxyapatite Prepared at Different Carbonate and Phosphate Ratios // *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 2020. V. 59. № 2. P. 73–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.08.001>
64. Ortali C., Julien I., Drouet C., Champion E. Influence of Carbonation on the Low-Temperature Consolidation by Spark Plasma Sintering of Carbonated Calcium Phosphate Bioceramics // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 5. P. 5799–5810.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.030>
65. Ben-Nissan B. Natural Bioceramics: from Coral to Bone and Beyond // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2003. V. 7. № 4–5. P. 283–288.  
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2003.10.001>
66. Hughes E., Yanni T., Jamshidi P., Grover L.M. Inorganic Cements for Biomedical Application: Calcium Phosphate, Calcium Sulphate and Calcium Silicate // *Adv. Appl. Ceram.* 2015. V. 114. № 2. P. 65–76.  
<https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000219>
67. Pietrzak W.S., Ronk R. Calcium Sulfate Bone Void Filler: a Review and a Look Ahead // *J. Craniofac. Surg.* 2000. V. 11. № 4. P. 327–333.  
<https://doi.org/10.1097/00001665-200011040-00009>
68. Vallet-Regí M., Salinas A.J. Ceramics as Bone Repair Materials // *Bone Repair Biomaterials.* Cambridge: Woodhead, 2019. ISBN: 9780081024515. P. 141–178.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102451-5.00006-8>
69. Thomas M.V., Puleo D.A. Calcium Sulfate: Properties and Clinical Applications // *J. Biomed. Mater. Res., Part B.* 2009. V. 88. № 2. P. 597–610.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.31269>
70. Cao X., Lu H., Liu J., Lu W., Guo L., Ma M., Zhang B., Guo Y. 3D Plotting in the Preparation of Newberyite, Struvite, and Brushite Porous Scaffolds: Using Magnesium Oxide as a Starting Material // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2019. V. 30. № 8. P. 88.  
<https://doi.org/10.1007/s10856-019-6290-2>
71. Huan Z., Chang J. Novel Bioactive Composite Bone Cements Based on the  $\beta$ -Tricalcium Phosphate – Monocalcium Phosphate Monohydrate Composite Cement System // *Acta Biomater.* 2009. V. 5. № 4. P. 1253–1264.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.10.006>
72. Liu W., Zhai D., Huan Z., Wu C., Chang J. Novel Tricalcium Silicate/Magnesium Phosphate Composite Bone Cement Having High Compressive Strength, in Vitro Bioactivity and Cytocompatibility // *Acta Biomater.* 2015. V. 21. P. 217–227.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.04.012>
73. Shu Y., Qiu F., Zhang Y., Cao W., Wu Z., Nian S., Zhou N. Novel Vaterite-Containing Tricalcium Silicate Bone Cement by Surface Functionalization Using 3-Aminopropyltriethoxysilane: Setting Behavior, in Vitro Bioactivity and Cytocompatibility // *Biomed. Mater.* 2017. V. 12. № 6. P. 065007.  
<https://doi.org/10.1088/1748-605X/aa84b8>
74. Смирнов В.В., Хайрутдинова Д.Р., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Баринов С.М. Композиционные цементные материалы на основе сульфата и фосфата кальция для медицины // *Докл. АН.* 2018. Т. 483. № 2. С. 162–165.  
<https://doi.org/10.31857/S086956520003473-3>
75. Chen W.L., Chen C.K., Lee J.W., Lee Y.L., Ju C.P., Lin J.H.C. Structure, Properties and Animal Study of a Calcium Phosphate/Calcium Sulfate Composite Cement // *Mater. Sci. Eng., C.* 2014. V. 37. P. 60–67.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.12.034>
76. Wang J.S., Tägil M., Isaksson H., Boström M., Lidgren L. Tissue Reaction and Material Biodegradation of a Calcium Sulfate/Apatite Biphase Bone Substitute in Rat Muscle // *J. Orthop. Transl.* 2016. V. 6. P. 10–17.  
<https://doi.org/10.1016/j.jot.2015.11.002>
77. Смирнов В.В., Хайрутдинова Д.Р., Смирнов С.В., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Баринов С.М. Кост-

- ные цементы на основе магний замещенных сульфатов кальция // Докл. АН. 2019. Т. 485. № 1. С. 48–52.  
<https://doi.org/10.31857/S0869-5652485148-52>
78. *da Silva Brum I., de Carvalho J.J., da Silva Pires J.L., de Carvalho M.A.A., dos Santos L.B.F., Elias C.N.* Nanosized Hydroxyapatite and  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Composite: Physico-Chemical, Cytotoxicity, Morphological Properties and in Vivo Trial // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-56124-4>
  79. *Kivrak N., Taş A.C.* Synthesis of Calcium Hydroxyapatite-Tricalcium Phosphate (HA-TCP) Composite Bioceramic Powders and Their Sintering Behavior // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 9. P. 2245–2252.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02618.x>
  80. *Pena J., Vallet-Regí M.* Hydroxyapatite, Tricalcium Phosphate and Biphasic Materials Prepared by a Liquid Mix Technique // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. № 10. P. 1687–1696.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00369-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00369-2)
  81. *Hu X., Zhang W., Hou D.* Synthesis, Microstructure and Mechanical Properties of Tricalcium Phosphate–Hydroxyapatite (TCP/HA) Composite Ceramic // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 7. P. 9810–9816.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.254>
  82. *Dorozhkin S.V., Epple M.* Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. № 17. P. 3130–3146.  
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020902\)41:17<3130::AID-ANIE3130>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020902)41:17<3130::AID-ANIE3130>3.0.CO;2-1)
  83. *Scheicher H., Wendler E.* Bone Replacement Material on the Basis of Carbonate and Alkali Containing Calciumphosphate Apatites: US Patent 4917702, 1990.  
<https://patents.google.com/patent/US4917702A/en>
  84. *Bonfield W., Best S.M., Barralet J.E.* Method for the Preparation of Carbonated Hydroxyapatite Compositions: US Patent 6582672, 2003. <https://patents.google.com/patent/US5470803A/en>
  85. *Bonfield W., Gibson I.R.* Process for the Preparation of Magnesium and Carbonate Substituted Hydroxyapatite: US Patent 6585946, 2003. <https://patents.google.com/patent/US6585946B1/en>
  86. *Ito A., Ichinose N., Ojima K., Layrolle P., Kawamura H.* Zinc-Doped Tricalcium Phosphate Ceramic Material: US Patent 6090732, 2000. <https://patents.google.com/patent/US6090732A/en>
  87. *Aoki H., Kato K., Tabata T., Ogiso M.* Ortopedic and Dental Implant Ceramic Composition and Process for Preparing Same: US Patent 4149893, 1979. <https://patents.google.com/patent/US4149893A/en>
  88. *Best S.M., Bonfield W., Gibson I.R., Jha L.J., Santos J.D.D.S.* Silicon-Substituted Apatites and Process for the Preparation Thereof: US Patent 6312468, 2001. <https://patents.google.com/patent/US6312468B1/en>
  89. *Панкратов Д.А., Долженко В.Д., Овченков Е.А., Анучина М.М., Северин А.В.* Свойства железосодержащих композитов на основе наногидроксиапатита // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 1. С. 94–104.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17010122>
  90. *Samanta S.K., Devi K.B., Das P., Mukherjee P., Chanda A., Roy M., Nandi S.K.* Metallic Ion Doped Tricalcium Phosphate Ceramics: Effect of Dynamic Loading on in Vivo Bone Regeneration // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2019. V. 96. P. 227–235.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.04.051>
  91. *Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А.* Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 7. С. 738–745.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=42963726>
  92. *Фадеева И.В., Фомин А.С., Давыдова Г.А., Филиппов Я.Ю., Шапошников М.Е., Волченкова В.А., Селезнева И.И., Баринов С.М.* Пористая керамика из замещенных трикальцийфосфатов для восстановления костной ткани // *Материаловедение.* 2018. № 9. С. 43–48.  
<https://doi.org/10.31044/1684-579X-2018-0-9-43-48>
  93. *Safronova T.V., Selezneva I.I., Tikhonova S.A., Kiselev A.S., Davydova G.A., Shatalova T.B., Larionov D.S., Rau J.V.* Biocompatibility of Biphasic  $\alpha$ ,  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Ceramics in Vitro // *Bioact. Mater.* 2020. V. 5. № 2. P. 423–427.  
<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.03.007>
  94. *Brown P.W.* Phase Relationships in the Ternary System  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  at 25°C // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. V. 75. № 1. P. 17–22.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05435.x>
  95. *Feng S.S., Rockett T.J.* The System  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  at 200°C // *J. Am. Ceram. Soc.* 1979. V. 62. № 11–12. P. 619–620.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb12745.x>
  96. *Martin R.I., Brown P.W.* Phase Equilibria among Acid Calcium Phosphates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. P. 1263–1266.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02973.x>
  97. *Bassett H.* LVI.-The Phosphates of Calcium. Part IV. The Basic Phosphates // *Chem. Soc. Trans. J.* 1917. V. 111. P. 620–642.  
<https://doi.org/10.1039/CT9171100620>
  98. *Martin R.I., TenHuisen, K.S., Leamy P., Brown, P.W.* Enthalpies of Formation of Compounds in the  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$  System // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. № 45. P. 9375–9379.  
<https://doi.org/10.1021/jp972053h>
  99. *Egan E.P., Jr., Luff B.B.* Heats of Solution at 25°C. in the System  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  // *J. Chem. Eng. Data.* 1966. V. 11. № 4. P. 520–532.  
<https://doi.org/10.1021/je60031a016>
  100. *Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т.* Триангуляция системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ . Анализ фазограммы // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 9. С. 1543–1546.
  101. *Skinner H.C.W.* Studies in the Basic Mineralizing System,  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  // *Calcif. Tissue. Res.* 1974. V. 14. № 1. P. 3–14.  
<https://doi.org/10.1007/BF02060279>
  102. *Hudon P., Jung I.H.* Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  System // *Metall. Mater. Trans. B.* 2015. V. 46. № 1. P. 494–522.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-014-0193-x>

103. *Ding G.H., Xie W., Jung I.H., Qiao Z.Y., Du G.W., Cao Z.M.* Thermodynamic Assessment of the MgO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Systems // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2015. V. 31. № 10. P. 1853–1863. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201508121>
104. *Putlyaev V.I., Safronova T.V.* Chemical Transformations of Calcium Phosphates during Production of Ceramic Materials on Their Basis // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 13. P. 1328–1341. <https://doi.org/10.1134/S0020168519130028>
105. *Рудин В.Н., Комаров В.Ф., Мелихов И.В., Орлов А.Ю., Минаев В.В., Божеевльнов В.Е., Зуев В.П.* Способ получения суспензии гидроксипатита: Патент RU 2122520 С1. 27.11.1998. <https://elibrary.ru/item.asp?id=38118110>
106. *Сафронова Т.В., Корнейчук С.А., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., Крутько В.К., Мусская О.Н., Уласевич С.А.* Порошки фосфатов кальция, синтезированные из гидроксипатита и водного раствора фосфорной кислоты при молярном соотношении  $0.35 \leq \text{Ca/P} \leq 1.0$  // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2017. Т. 31. № 15(196). С. 8–10. [https://doi.org/10.24412/FiqikSg\\_1Ys](https://doi.org/10.24412/FiqikSg_1Ys)
107. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кнотько А.В., Крутько В.К., Мусская О.Н., Уласевич С.А., Воробьева Н.А., Телицин В.Д.* Кальцийфосфатная керамика в системе Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на основе порошковой смеси, содержащей гидрофосфаты кальция // *Стекло и керамика.* 2018. № 7. С. 37–44. <https://elibrary.ru/item.asp?id=35656003>
108. *Oliveira C., Georgieva P., Rocha F., Ferreira A., de Azevedo S.F.* Dynamical Model of Brushite Precipitation // *J. Cryst. Growth.* 2007. V. 305. № 1. P. 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.04.016>
109. *Баринов С.М., Вахрушев И.В., Комлев В.С., Мионов А.В., Попов В.К., Тетерина А.Ю., Федотов А.Ю., Ярыгин К.Н.* Трехмерная печать керамических матриц для инженерии костной ткани // *Материаловедение.* 2015. № 2. С. 50–56. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22945049>
110. *Gbureck U., Hölzel T., Biermann I., Barralet J.E., Grover L.M.* Preparation of Tricalcium Phosphate/Calcium Pyrophosphate Structures via Rapid Prototyping // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2008. V. 19. № 4. P. 1559–1563. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3373-x>
111. *Монта Н.* Preparation of Octacalcium Phosphate by the Hydrolysis of  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate // *J. Mater. Sci.* 1980. V. 15. № 10. P. 2428–2434. <https://doi.org/10.1007/BF00550744>
112. *Fukase Y., Eanes E.D., Takagp S., Chow L.C., Brown W.E.* Setting Reactions and Compressive Strengths of Calcium Phosphate Cements // *J. Dent. Res.* 1990. V. 69. № 12. P. 1852–1856. <https://doi.org/10.1177/00220345900690121201>
113. *Friedman C.D., Costantino P.D., Takagi S., Chow L.C.* BoneSource™ Hydroxyapatite Cement: a Novel Biomaterial for Craniofacial Skeletal Tissue Engineering and Reconstruction // *J. Biomed. Mater. Res.* 1998. V. 43. № 4. P. 428–432. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199824\)43:4<428::AID-JBM10>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199824)43:4<428::AID-JBM10>3.0.CO;2-0)
114. *O'hara R., Buchanan F., Dunne N.* Injectable Calcium Phosphate Cements for Spinal Bone Repair // *Biomaterials for Bone Regeneration. Novel Techniques and Applications.* Cambridge: Woodhead, 2014. P. 26–61. <https://doi.org/10.1533/9780857098104.1.26>
115. *Wagh A.S.* Calcium Phosphate Cements // *Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications.* Amsterdam: Elsevier, 2016. 2nd ed. chapter 13. P. 165–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100380-0.00013-0>
116. *Сафронова Т.В., Корнейчук С.А., Шаталова Т.Б., Лукина Ю.С., Сивков С.П., Филиппов Я.Ю., Крутько В.К., Мусская О.Н.* Керамика в системе Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, полученная обжигом цементного камня на основе  $\beta$ -трикальцийфосфата и монокальцийфосфата моногидрата // *Стекло и керамика.* 2020. № 5. С. 3–13. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=42978894>
117. *Сафронова Т.В., Садилов И.С., Чайкун К.В., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю.* Синтез монетита из гидроксипатита кальция и монокальцийфосфата моногидрата в условиях механической активации // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 9. С. 916–922. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19090174>
118. *Jinawath S., Pongkao D., Suchanek W., Yoshimura M.* Hydrothermal Synthesis of Monetite and Hydroxyapatite from Monocalcium Phosphate Monohydrate // *Int. J. Inorg. Mater.* 2001. V. 3. № 7. P. 997–1001. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00199-4](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00199-4)
119. *Filippov Y.Y., Orlov E.D., Klimashina E.S., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Putlayev V.I., Rau J.V.* Colloidal Forming of Macroporous Calcium Pyrophosphate Bioceramics in 3D-printed Molds // *Bioact. Mater.* 2020. V. 5. № 2. P. 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.02.013>
120. *Grover L.M., Gbureck U., Young A.M., Wright A.J., Barralet J.E.* Temperature Dependent Setting Kinetics and Mechanical Properties of  $\beta$ -TCP–Pyrophosphoric Acid Bone Cement // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. № 46. P. 4955–4962. <https://doi.org/10.1039/B507056M>
121. *Grover L.M., Gbureck U., Wright A.J., Barralet J.E.* Cement Formulations in the Calcium Phosphate H<sub>2</sub>O–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>–H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 11. P. 3096–3103. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00558.x>
122. *Жданов Ю.Ф.* Химия и технология полифосфатов. М.: Химия, 1979. 240 с.
123. *Сафронова Т.В., Киселев А.С., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Гавлина О.Т.* Синтез моногидрата двойного пирофосфата кальция/аммония Ca(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O – предшественника биосовместимых фаз кальцийфосфатной керамики // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 1. С. 139–147. <https://elibrary.ru/item.asp?id=42303370&>
124. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Ларионов Д.С., Козлов Д.А., Евдокимов П.В.* Свойства порошка аморфного пирофосфата кальция, синтезированного с использованием ионного обмена, для получения биокерамики // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 11.

- C. 1269–1269.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15110093>
125. *Safronova T.V., Mukhin E.A., Putlyaev V.I., Knotko A.V., Evdokimov P.V., Shatalova T.B., Filippov Y.Y., Sidorov A.V., Karpushkin E.A.* Amorphous Calcium Phosphate Powder Synthesized from Calcium Acetate and Polyphosphoric Acid for Bioceramics Application // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 1. P. 1310–1317.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.085>
  126. *Gras P., Rey C., André G., Charvillat C., Sarda S., Combes C.* Crystal Structure of Monoclinic Calcium Pyrophosphate Dihydrate (m-CPPD) Involved in Inflammatory Reactions and Osteoarthritis // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2016. V. 72. № 1. P. 96–101.  
<https://doi.org/10.1107/S2052520615021563>
  127. *Gras P., Rey C., Marsan O., Sarda S., Combes C.* Synthesis and Characterisation of Hydrated Calcium Pyrophosphate Phases of Biological Interest // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 2013. № 34. P. 5886–5895.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201300955>
  128. *Сафронова Т.В., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В., Евдокимов П.В., Путляев В.И.* Порошок пирофосфата кальция, синтезированный из пирофосфорной кислоты и ацетата кальция, для получения биокерамики // *Материаловедение.* 2016. № 7. С. 41–48.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=26388506>
  129. *Soulié J., Gras P., Marsan O., Laurencin D., Rey C., Combes C.* Development of a New Family of Monolithic Calcium (Pyro) Phosphate Glasses by Soft Chemistry // *Acta Biomater.* 2016. V. 41. P. 320–327.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.05.030>
  130. *Ley-Ngardigal K., Combes C., Teychené S., Bonhomme C., Coelho-Diogo C., Gras P., Rey C., Biscans B.* Influence of Ionic Additives on Triclinic Calcium Pyrophosphate Dihydrate Precipitation // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. № 1. P. 37–50.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01128>
  131. *Mayen L., Jensen N.D., Laurencin D., Marsan O., Bonhomme C., Gervais C., Gan Z.* A Soft-Chemistry Approach to the Synthesis of Amorphous Calcium Ortho/pyrophosphate Biomaterials of Tunable Composition // *Acta Biomater.* 2020. V. 103. P. 333–345.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.12.027>
  132. *Fernandez E., Planell J.A., Best S.M.* Precipitation of Carbonated Apatite in the Cement System  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - $\text{CaCO}_3$  // *J. Biomed. Mater. Res.* 1999. V. 47. № 4. P. 466–471.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(19991215\)47:4<466::AID-JBM2>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19991215)47:4<466::AID-JBM2>3.0.CO;2-R)
  133. *Сафронова Т.В., Шехурев М.А., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д.* Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43. № 8. С. 1005–1014.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=9550695>
  134. *Сафронова Т.В., Ширяев М.А., Путляев В.И., Муратов В.А., Проценко П.В.* Керамика на основе гидроксиапатита, синтезированного из хлорида кальция и гидрофосфата калия // *Стекло и керамика.* 2009. № 2. С. 23–26.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=18196715>
  135. *Safronova T., Kuznetsov A., Korneychuk S., Putlyaev V., Shekhirev M.* Calcium Phosphate Powders Synthesized from Solutions with  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PO}_4^{3-}] = 1$  for Bioresorbable Ceramics // *Centr. Eur. J. Chem.* 2009. V. 7. № 2. P. 184–191.  
<https://doi.org/10.2478/s11532-009-0016-0>
  136. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Владимиров С.А., Зуев Д.М., Черкасова Г.С.* Синтез кальцийфосфатного порошка из формиата кальция и гидрофосфата аммония для получения биосовместимых резорбируемых бифазных керамических материалов // *Стекло и керамика.* 2017. № 5. С. 43–48.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=29217205>
  137. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Андреев М.Д., Филиппов Я.Ю., Кнотько А.В., Шаталова Т.Б., Евдокимов П.В.* Синтез порошка фосфата кальция из лактата кальция и гидрофосфата аммония для получения биокерамики // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 8. С. 874–884.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17080139>
  138. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кнотько А.В., Шаталова Т.Б., Савинова В.Ю.* Синтез наноразмерного гидроксиапатита кальция из малата кальция и гидрофосфата аммония // *Материаловедение.* 2018. № 10. С. 45–48.  
<https://doi.org/10.31044/1684-579X-2018-0-10-45-48>
  139. *Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Крутько В.К., Мусская О.Н., Сафронов А.С., Тошев О.У.* Керамика в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ , полученная обжигом образцов из твердеющих смесей на основе цитрата кальция и монокальцийфосфата моногидрата // *Материаловедение.* 2019. № 9. С. 31–40.  
<https://doi.org/10.31044/1684-579X-2019-0-9-31-40>
  140. *Сафронова Т.В., Лукина Ю.С., Сивков С.П., Тошев О.У., Казакова Г.К., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Малютин К.В., Азизян-Каландарг Я.* Керамика на основе пирофосфата кальция, полученная обжигом цементного камня // *Техника и технология силикатов.* 2020. Т. 27. № 1. С. 17–20.
  141. *Сафронова Т.В., Казакова Г.К., Евдокимов П.В., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В., Короткова А.В., Путляев В.И.* Керамика на основе порошка фосфата кальция, синтезированного из сахарата кальция и гидрофосфата аммония // *Материаловедение.* 2016. № 3. С. 43–48. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25650804>
  142. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Сергеева А.И., Куценков Э.В., Третьяков Ю.Д.* Синтез нанокристаллического гидроксиапатита кальция из сахаратов кальция и гидрофосфата аммония // *Докл. АН.* 2009. Т. 426. № 4. С. 491–496.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=12137011>
  143. *Сафронова Т.В.* Фазовый состав керамики на основе порошков гидроксиапатита кальция, содержащих сопутствующие продукты реакции синтеза // *Стекло и керамика.* 2009. № 4. С. 21–24.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=18277090>
  144. *Safronova T., Putlyaev V., Filippov Y., Shatalova T., Karpushkin E., Larionov D., Kazakova G., Shakhtarin Y.* Calcium Phosphate Powder Synthesized from

- Calcium Acetate and Ammonium Hydrophosphate for Bioceramics Application // *Ceramics*. 2018. V. 1. № 2. P. 375–392.  
<https://doi.org/10.3390/ceramics1020030>
145. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Казакова Г.К., Корнейчук С.А. Двухфазная керамика в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  на основе порошка, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата аммония // *Стекло и керамика*. 2013. № 2. С. 32–38.  
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18835300>
146. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кузнецов А.В., Кетов Н.А., Вересов А.Г. Свойства порошка фосфата кальция, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата натрия // *Стекло и керамика*. 2011. № 4. С. 30–34.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=16218333>
147. Сафронова Т.В., Корнейчук С.А., Путляев В.И., Бойцова О.В. Керамика на основе гидроксиапатита кальция, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата калия // *Стекло и керамика*. 2008. № 4. С. 19–24.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=10335095>
148. Vorndran E., Klarner M., Klammert U., Grover L.M., Patel S., Barralet J.E., Gbureck U. 3D Powder Printing of  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Ceramics Using Different Strategies // *Adv. Eng. Mater.* 2008. V. 10. № 12. P. B67–B71.  
<https://doi.org/10.1002/adem.200800179>
149. Balamurugan A., Mabrouk K.E., Pina S., Bousmina M.M., Ferreira J.M.F. Melt-Derived Condensed Polymorphic Calcium Phosphate as Bone Substitute Material: An In Vitro Study // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 9. P. 3023–3029.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04487.x>
150. Nariai H., Motooka I., Kanaji Y., Tsuchioka M. Thermal Behavior of Alkaline-Earth Metal Cyclo-tetraphosphates // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991. V. 64. № 10. P. 2912–2917.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.64.2912>
151. Schneider M., Jost K.H., Fichtner H. Crystal Structure of the Cyclotetraphosphate  $\text{Ca}_2[\text{P}_4\text{O}_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1983. V. 500. № 5. P. 117–122.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19835000515>
152. Schneider M., Jost K.H. Chemische, Thermoanalytische und Röntgenographische Untersuchungen zur Bildung des  $\beta$ - $\text{Ca}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$  aus dem  $\text{Ca}_2[\text{P}_4\text{O}_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989. V. 576. № 1. P. 267–271.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19895760130>
153. Кукуева Е.В., Путляев В.И., Тихонов А.А., Сафронова Т.В. Октакальциевый фосфат как прекурсор для синтеза композитной биокерамики // *Неорг. материалы*. 2017. Т. 53. № 2. С. 198–205.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17020063>
154. Brown E.H., Lehr J.R., Smith J.P., Frazier A.W. Fertilizer Materials, Preparation and Characterization of Some Calcium Pyrophosphates // *J. Agr. Food Chem.* 1963. V. 11. № 3. P. 214–222.  
<https://doi.org/10.1021/jf60127a020>
155. Гудимов Н.В., Беляков А.В. Фазы в керамике из нанопорошков фосфатов кальция с соотношением  $\text{Ca}/\text{P} = 1.25$ , полученных методом механоактивации // *Стекло и керамика*. 2017. № 12. С. 42–46.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=32330516>
156. Bohner M., Santoni B.L.G., Döbelin N.  $\beta$ -Tricalcium Phosphate for Bone Substitution: Synthesis and Properties // *Acta Biomater.* 2020. V. 113. P. 23–41.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.022>
157. Hsu C.K. The Preparation of Biphasic Porous Calcium Phosphate by the Mixture of  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$  // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 80. № 2. P. 409–420.  
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00166-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00166-9)
158. Li Y.Y., Yang D.A., Zhao H. Degradation Behavior of  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  Bioceramics // *Key Eng. Mater.* 2007. V. 336. P. 1650–1653.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.336-338.1650>
159. Сафина Н.М., Сафронова Т.В., Лукин Е.С. Керамика на основе фосфатов кальция с пониженной температурой спекания, содержащая резорбируемую фазу // *Стекло и керамика*. 2007. № 7. С. 19–24.  
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9556583>
160. Grossin D., Rollin-Martinot S., Estournès C., Rossignol F., Champion E., Combes C., Rey C., Geoffroy C., Drouet C. Biomimetic Apatite Sintered at very Low Temperature by Spark Plasma Sintering: Physico-Chemistry and Microstructure Aspects // *Acta Biomater.* 2010. V. 6. № 2. P. 577–585.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.08.021>
161. Chanda A., Dasgupta S., Bose S., Bandyopadhyay A. Microwave Sintering of Calcium Phosphate Ceramics // *Mater. Sci. Eng., C*. 2009. V. 29. № 4. P. 1144–1149.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.008>
162. Barralet J.E., Fleming G.J.P., Campion C., Harris J.J., Wright A.J. Formation of Translucent Hydroxyapatite Ceramics by Sintering in Carbon Dioxide Atmospheres // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 38. № 19. P. 3979–3993.  
<https://doi.org/10.1023/A:1026258515285>
163. Champion E. Sintering of Calcium Phosphate Bioceramics // *Acta Biomater.* 2013. V. 9. № 4. P. 5855–5875.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.11.029>
164. Фильченко М.В., Солоненко А.П., Леонова Н.Н., Бульская К.С., Савельева Г.Г., Голованова О.А. Изучение системы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  и кристаллизующейся минеральной фазы // *Минералы: строение, свойства, методы исследования*. 2011. № 3. С. 302–305.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=32326568>
165. Hildenbrand D.L., Giauque W.F. Ammonium Oxide and Ammonium Hydroxide. Heat Capacities and Thermodynamic Properties from 15 to 300 K // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. № 12. P. 2811–2818.  
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01108a007>
166. Siemons W.J., Templeton D.H. The Crystal Structure of Ammonium Oxide // *Acta Crystallogr.* 1954. V. 7. № 2. P. 194–198.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X54000539>
167. Brown E.H., Lehr J.R., Frazier A.W., Smith J.P. Fertilizer Materials, Calcium Ammonium and Calcium Potassium Pyrophosphate Systems // *J. Agr. Food Chem.* 1964. V. 12. № 1. P. 70–73.  
<https://doi.org/10.1021/jf60131a021>

168. *Hossner L.R., Melton J.R.* Pyrophosphate Hydrolysis of Ammonium, Calcium, and Calcium Ammonium Pyrophosphates in Selected Texas Soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1970. V. 34. № 5. P. 801–805. <https://doi.org/10.2136/sssaj1970.03615995003400050036x>
169. *Mathew M., Schroeder L.W.* The Crystal Structure of Calcium Ammonium Hydrogenpyrophosphate  $\text{CaNH}_4\text{HP}_2\text{O}_7$  // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1977. V. 33. № 10. P. 3025–3028. <https://doi.org/10.1107/S056774087701019X>
170. *Балта Д.Ф.* Оптимальные условия тушения склонных к тлению твердых материалов // *Научн. вестн. НИИГД Респиратор.* 2019. № 4. С. 54–64. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41413325>
171. *Balonis M., Ma X., Kakoulli I.* Phase Relations in the Calcium Carbonate/Ammonium Phosphate System under Aqueous Conditions and 25°C // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. № 6. P. 3837–3850. <https://doi.org/10.1111/jace.17047>
172. *Wazer J.R.V., Holst K.A.* Structure and Properties of the Condensed Phosphates. I. Some General Considerations about Phosphoric Acids // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. № 2. P. 639–644. <https://doi.org/10.1021/ja01158a001>
173. *Watters J.I., Loughran E.D., Lambert S.M.* The Acidity of Triphosphoric Acid // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. V. 78. № 19. P. 4855–4858. <https://doi.org/10.1021/ja01600a011>
174. *Watters J.I., Sturrock P.E., Simonaitis R.E.* The Acidity of Tetraphosphoric Acid // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. № 4. P. 765–767. <https://doi.org/10.1021/ic50008a024>
175. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Иванов В.К., Кнотько А.В., Шаталова Т.Б.* Порошковые смеси на основе гидрофосфата аммония и карбоната кальция для получения биосовместимой пористой керамики в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  // *Новые огнеупоры.* 2016. Т. 1. № 9. С. 45–53. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2015-9-45-53>
176. *Jalota S., Bhaduri S.B., Tas A.C.* A New Rhenanite ( $\beta\text{-NaCaPO}_4$ ) and Hydroxyapatite Biphasic Biomaterial for Skeletal Repair // *J. Biomed. Mater. Res., Part B.* 2007. V. 80. № 2. P. 304–316. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30598>
177. *Suchanek W., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M.*  $\beta$ -Rhenanite ( $\beta\text{-NaCaPO}_4$ ) as Weak Interphase for Hydroxyapatite Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. № 13. P. 1923–1929. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00131-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00131-9)
178. *Ando J.* Phase Diagrams of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaNaPO}_4$  Systems // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1958. V. 31. № 2. P. 201–205. <https://doi.org/10.1246/bcsj.31.201>
179. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., Набережный Д.О., Насриддинов А.Ф., Ларионов Д.С.* Керамика на основе порошковых смесей, содержащих гидрофосфаты кальция и соли натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaPO}_3$ ) // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 7. С. 766–777. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18070187>
180. *Millet J.M., Sassoulas R., Sebaoun A.* Transitions Solide  $\rightleftharpoons$  Solide Dans le Systeme  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ; Sous-Systeme  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaNaPO}_4$  // *J. Therm. Anal.* 1983. V. 28. № 1. P. 131–146. <https://doi.org/10.1007/bf02105285>
181. *Berak J., Znamierowska T.* Phase Equilibria in the System  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ . Part II. The Partial System  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  // *Rocz. Chem.* 1972. V. 46. № 10. P. 1697–1708.
182. *Znamierowska T.* Phase Equilibriums in the System Calcium Oxide-Potassium Oxide-Phosphorus (V) Oxide. Part II. Partial System Calcium Phosphate-Calcium Potassium Pyrophosphate-Potassium Metaphosphate-Calcium Pyrophosphate // *Pol. J. Chem.* 1978. V. 52. № 6. P. 1127–1134.
183. *Knowles J.C.* Phosphate Based Glasses for Biomedical Applications // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. № 10. P. 2395–2401. <https://doi.org/10.1039/B307119G>
184. *Строгонова Е.Е., Михайленко Н.Ю., Мороз О.А.* Биоматериалы на основе стекла: настоящее и будущее // *Стекло и керамика.* 2003. № 10. С. 12–16. <https://elibrary.ru/item.asp?id=14969209>
185. *Morey G.W.* The System  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaPO}_3$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. № 23. С. 5794–5797. <https://doi.org/10.1021/ja01119a008>
186. *Wendrow B., Kobe K.A.* The Alkali Orthophosphates. Phase Equilibria in Aqueous Solution // *Chem. Rev.* 1954. V. 54. № 6. P. 891–924. <https://doi.org/10.1021/cr60172a001>
187. *Сумич А.И., Ещенко Г.С.* Состав фосфатов, образующихся при взаимодействии жидкого стекла с растворами ортофосфорной кислоты // *Тр. БГТУ. Минск: БГТУ,* 2013. № 3(159). С. 90–93. <https://elib.belstu.by/handle/123456789/3021>
188. *Никандров М.И., Никандров И.С., Краснов Ю.В.* Исследование кристаллизации одно-, двух- и трехзамещенных фосфатов натрия // *Тр. НГТУ им. Р.Е. Алексеева.* 2010. № 3. С. 249–254. <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-kristallizatsii-odno-dvuh-i-trehzameschennyh-fosfatov-natriya>
189. *Arifuzzaman S.M., Rohani S.* Experimental Study of Brushite Precipitation // *J. Cryst. Growth.* 2004. V. 267. № 3–4. P. 624–634. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.04.024>
190. *Jokić B., Mitrić M., Radmilović V., Drmanić S., Petrović R., Janačković D.* Synthesis and Characterization of Monetite and Hydroxyapatite Whiskers Obtained by a Hydrothermal Method // *Ceram. Int.* 2011. V. 37. № 1. P. 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.032>
191. *Сафронова Т.В., Решотка Д.С., Путляев В.И., Луккин Е.С., Иванов В.К.* Фазовый состав порошкового материала на основе гидроксиапатита кальция и дигидрофосфата натрия // *Стекло и керамика.* 2009. № 8. С. 26–28. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13034753>
192. *Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кнотько А.В., Филиппов Я.Ю., Климашина Е.С., Рыжков А.П., Сауджонов Б.М.* Порошковые смеси на основе гидроксиапатита кальция и солей натрия // *Материаловедение.* 2018. № 1. С. 43–48. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32322363>

193. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Ларионов Д.С., Евдокимов П.В., Аверина А.Е., Климашина Е.С., Иванов В.К. Пористая керамика на основе пирофосфата кальция // Новые огнеупоры. 2016. № 1. С. 46–51.  
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2015-1-46-51>
194. Song Y., Feng Z., Wang T. In Situ Study on the Curing Process of Calcium Phosphate Bone Cement // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2007. V. 18. № 6. P. 1185–1193.  
<https://doi.org/10.1007/s10856-007-0138-x>
195. Cahyanto A., Maruta M., Tsuru K., Matsuya S., Ishikawa K. Fabrication of Bone Cement that Fully Transforms to Carbonate Apatite // Dent. Mater. J. 2015. P. 2014–328.  
<https://doi.org/10.4012/dmj.2014-328>
196. Doi Y., Shimizu Y., Moriwaki Y., Aga M., Iwanaga H., Shibutani T., Iwayama Y. Development of a New Calcium Phosphate Cement that Contains Sodium Calcium Phosphate // Biomaterials. 2001. V. 22. № 8. P. 847–854.  
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00248-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00248-9)
197. Mayen L., Jensen N.D., Desbord M., Laurencin D., Gervais C., Bonhomme C., Smith M.E., Porcher F., Elkaim E., Charvillat C., Gras P., Rey C., Soulié J., Combes C. Advances in the Synthesis and Structure of  $\alpha$ -Canaphite: a Multitool and Multiscale Study // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 18. P. 3130–3143.  
<https://doi.org/10.1039/D0CE00132E>
198. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. Многофазная керамика на основе порошков, синтезированных из пирофосфата натрия и растворимых солей кальция с использованием механической активации // Стекло и керамика. 2012. № 8. С. 34–41. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17961832&>
199. Driessens F.C.M., Ramselaar M.M.A., Schaecken H.G., Stols A.L.H., Van Mullem P.J., De Wijn J.R. Chemical Reactions of Calcium Phosphate Implants after Implantation in Vivo // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1992. V. 3. № 6. P. 413–417.  
<https://doi.org/10.1007/BF00701237>
200. Kannan S., Ventura J.M., Lemos A.F., Barba A., Ferreira J.M.F. Effect of Sodium Addition on the Preparation of Hydroxyapatites and Biphasic Ceramics // Ceram. Int. 2008. V. 34. № 1. P. 7–13.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.07.007>
201. Schaecken H.G., Driessens F.C.M., Verbeeck R.M.H. Solid Solutions between  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  and Sodium-containing Whitlockite // Z. Anorg. Allg. Chem. 1983. V. 505. № 10. P. 48–52.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19835051006>
202. Ando J., Matsuno S.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{CaNaPO}_4$  System // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. V. 41. № 2. P. 342–347.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.41.342>
203. Celotti G., Landi E. A Misunderstood Member of the Nagelschmidite Family Unveiled: Structure of  $\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$  from X-ray Powder Diffraction Data // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. № 6. P. 851–858.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00211-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00211-X)
204. Евдокимов П.В., Путляев В.И., Иванов В.К., Гаршев А.В., Шаталова Т.Б., Орлов Н.К., Климашина Е.С., Сафронова Т.В. Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат–смешанный фосфат кальция и натрия (калия) // Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1462–1462.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=22020388>
205. Филиппов Я.Ю., Власихина А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Создание трехмерных керамических структур заданной архитектуры на основе системы  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$  // Стекло и керамика. 2018. № 11. С. 35–39.  
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36534780>
206. Lin F.N., Lin C.C., Lu C.M., Lui H.C., Sun J.S. Mechanical Properties Histological Evaluation of Sintered beta- $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  with  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  Addition // Biomaterials. 1995. V. 16. № 10. P. 793–802.  
[https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)99642-Y](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)99642-Y)
207. Abrahams I., Hawkes G.E., Knowles J. Phosphorus Speciation in Sodium–Calcium–Phosphate Ceramics // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997. № 9. P. 1483–1484.  
<https://doi.org/10.1039/A701029J>
208. Scheicher H., Wendler E. Bone Replacement Material on the Basis of Carbonate and Alkali Containing Calciumphosphate Apatites: US Patent 4917702, 1990. <https://patents.google.com/patent/US4917702A/en>
209. Suchanek W., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Hydroxyapatite Ceramics with Selected Sintering Additives // Biomaterials. 1997. V. 18. № 13. P. 923–933.  
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00019-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00019-7)
210. Halouani R., Bernache-Assolant D., Champion E., Ababou A. Microstructure and Related Mechanical Properties of Hot Pressed Hydroxyapatite Ceramics // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1994. V. 5. № 8. P. 563–568.  
<https://doi.org/10.1007/BF00124890>
211. Bakunova N.V., Komlev V.S., Fedotov A.Y., Fadeeva I.V., Smirnov V.V., Shvorneva L.I., Gurin A.N., Barinov S.M. A Method of Fabrication of Porous Carbonated Hydroxyapatite Scaffolds for Bone Tissue Engineering // Powder Metall. Prog. 2008. V. 8. № 4. P. 336–342. [http://www.imr.saske.sk/pmp/issue/4-2008/PMP\\_Vol08\\_No4\\_p336-342.pdf](http://www.imr.saske.sk/pmp/issue/4-2008/PMP_Vol08_No4_p336-342.pdf)
212. Lakhkar N.J., Lee I.-H., Kim H.-W., Salih V., Wall I.B., Knowles J.C. Bone Formation Controlled by Biologically Relevant Inorganic Ions: Role and Controlled Delivery from Phosphate-Based Glasses // Adv. Drug Delivery Rev. 2013. V. 65. № 4. P. 405–420.  
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.05.015>
213. McBride E.D. Absorbable Metal in Bone Surgery: A Further Report on the Use of Magnesium Alloys // J. Am. Med. Assoc. 1938. V. 111. № 27. P. 2464–2467.  
<https://doi.org/10.1001/jama.1938.02790530018007>
214. Walker J., Shadanbaz S., Woodfield T.B., Staiger M.P., Dias G.J. Magnesium Biomaterials for Orthopedic Application: a Review from a Biological Perspective // J. Biomed. Mater. Res., Part B. 2014. V. 102. № 6. P. 1316–1331.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.33113>
215. Tamimi F., Le Nihouannen, D., Bassett, D.C., Ibasco, S., Gbureck, U., Knowles J., Wright A., Flynn A., Komarova S.V., Barralet J.E. Biocompatibility of Magnesium Phosphate Minerals and Their Stability under Physiological Conditions // Acta Biomater. 2011. V. 7. № 6. P. 2678–2685.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.02.007>

216. Waselau M., Samii V.E., Weisbrode S.E., Litsky A.S., Bertone A.L. Effects of a Magnesium Adhesive Cement on Bone Stability and Healing Following a Metatarsal Osteotomy in Horses // *Am. J. Vet. Res.* 2007. V. 68. № 4. P. 370–378.  
<https://doi.org/10.2460/ajvr.68.4.370>
217. Moseke C., Saratsis V., Gbureck U. Injectability and Mechanical Properties of Magnesium Phosphate Cements // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2011. V. 22. № 12. P. 2591–2598.  
<https://doi.org/10.1007/s10856-011-4442-0>
218. Ostrowski N., Roy A., Kumta P.N. Magnesium Phosphate Cement Systems for Hard Tissue Applications: a Review // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016. V. 2. № 7. P. 1067–1083.  
<https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.6b00056>
219. Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Антонова О.С., Тютюкова Ю.Б., Оболкина Т.О., Хайрутдинова Д.Р., Крохичева П.А., Баринов С.М. Комлев В.С. Керамические материалы в системе трехкальциевый фосфат–трехмагнийевый фосфат // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 3. С. 329–335.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20030033>
220. Kazakova G., Safronova T., Putlayev V., Secheyko P. Synthetic Struvite and Newberyite Powders for Resorbable Ceramic Materials // *Advanced Metals, Ceramics and Composites: XII China-Russia Symp. on Advanced Materials and Technologies (CRSAMT2013)*. Kunming: Yunnan Science and Technology, 2013. V. 1. P. 209–211.
221. Казакова Г.К., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шаталова Т.Б., Кнотыко А.В. Синтез и свойства порошков для получения биорезорбируемой керамики, содержащей фазы ортофосфатов кальция и магния // Третья Всерос. науч. конф. “Успехи синтеза и комплексообразования”. 2014. С. 100.  
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24638131>
222. Abbona F., Lundager Madsen H.E.L., Boistelle R. The Final Phases of Calcium and Magnesium Phosphates Precipitated from Solutions of High to Medium Concentration // *J. Cryst. Growth.* 1988. V. 89. № 4. P. 592–602.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90223-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90223-0)
223. McCarthy W.J., Smith, D.M.A., Adamowicz L., Saint-Martin H., Ortega-Blake I. An Ab Initio Study of the Isomerization of Mg- and Ca-Pyrophosphates // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 24. P. 6113–6120.  
<https://doi.org/10.1021/ja972715g>
224. Generosi A., Smirnov V.V., Rau J.V., Rossi Albertini V., Ferro D., Barinov S.M. Phase Development in the Hardening Process of Two Calcium Phosphate Bone Cements: an Energy Dispersive X-ray Diffraction Study // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. № 3. P. 561–571.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.04.016>
225. Bensalem A., Ahluwalia M., Vijayaraghavan T.V., Ko Y.H. Synthesis of Amorphous  $MgHPO_4 \cdot x(R)$  [R = Ethanol; Ethylene Glycol] in Anhydrous Media // *Mater. Res. Bull.* 1997. V. 32. № 11. P. 1473–1483.  
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00129-3)
226. Boskey A.L., Posner A.S. Magnesium Stabilization of Amorphous Calcium Phosphate: a Kinetic Study // *Mater. Res. Bull.* 1974. V. 9. № 7. P. 907–916.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90169-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90169-X)
227. Podhajska-Kazmierczak T. Phase Equilibria in Ternary System  $MgO-Na_2O-P_2O_5$ . The Partial System  $MgO-Mg_3(PO_4)_2-Mg_4Na(PO_4)_3-Na_4P_2O_7$  // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 385. № 1–2. P. 163–169.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00715-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00715-8)
228. Arstila H., Vedel E., Hupa L., Hupa M. Factors Affecting Crystallization of Bioactive Glasses // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. № 2–3. P. 1543–1546.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.017>
229. Barradas A.M., Yuan H., van Blitterswijk C.A., Habibovic P. Osteoinductive Biomaterials: Current Knowledge of Properties, Experimental Models and Biological Mechanisms // *Eur. Cell. Mater.* 2011. V. 21. № 407. P. 29.  
<https://doi.org/10.22203/eCM.v021a31>
230. Hannink G., Arts J.J.C. Bioresorbability, Porosity and Mechanical Strength of Bone Substitutes: What is Optimal for Bone Regeneration? // *Injury.* 2011. V. 42. P. S22–S25.  
<https://doi.org/10.1016/j.injury.2011.06.008>
231. Woodard J.R., Hilldore A.J., Lan S.K., Park C.J., Morgan A.W., Eurell J.A., Clark S.G., Wheeler M.B., Jamison R.D., Wagoner Johnson A.J. The Mechanical Properties and Osteoconductivity of Hydroxyapatite Bone Scaffolds with Multi-Scale Porosity // *Biomaterials.* 2007. V. 28. P. 45–54.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.08.021>
232. Doernberg M.C., Rechenberg B., Bohner M. In Vivo Behavior of Calcium Phosphate Scaffolds with Four Different Pore Sizes // *Biomaterials.* 2006. V. 27. P. 5186–5198.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.05.051>
233. Šupová M. Substituted Hydroxyapatites for Biomedical Applications: a Review // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 8. P. 9203–9231.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>
234. Albrektsson T., Johansson C. Osteoinduction, Osteoconduction and Osseointegration // *Eur. Spine J.* 2001. V. 10. № 2. P. S96–S101.  
<https://doi.org/10.1007/s005860100282>
235. Баринов С.М., Комлев В.С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 4. С. 383–391.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16040023>
236. Тихонов А.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Сафронова Т.В., Филиппов Я.Ю. О выборе архитектуры остеокондуктивных биокерамических имплантатов // *Материаловедение.* 2018. № 8. С. 43–48.  
<https://doi.org/10.31044/1684-579X-2018-0-8-43-48>
237. Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 6. P. 1771–1789.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>
238. Беляков А.В., Лукин Е.С., Сафронова Т.В., Сафина М.Н., Путляев В.И. Пористые материалы на основе фосфатов кальция // *Стекло и керамика.* 2008. № 10. С. 17–19.  
<https://elibrary.ru/item.asp?id=11920795>

239. *Khallok H., Elouahli A., Ojala S., Keiski R.L., Kheribech A., Hatim Z.* Preparation of Biphasic Hydroxyapatite/ $\beta$ -tricalcium Phosphate Foam Using the Replication Technique // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 22581–22591.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.019>
240. *Hayashi K., Kishida R., Tsuchiya A., Ishikawa K.* Granular Honeycombs Composed of Carbonate Apatite, Hydroxyapatite, and  $\beta$ -Tricalcium Phosphate as Bone Graft Substitutes: Effects of Composition on Bone Formation and Maturation // *ACS Appl. Bio Mater.* 2020. V. 3. № 3. P. 1787–1795.  
<https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00060>
241. *Hayashi K., Kishida R., Tsuchiya A., Ishikawa K.* Carbonate Apatite Micro-Honeycombed Blocks Generate Bone Marrow-Like Tissues as well as Bone // *Adv. Biosyst.* 2019. V. 3. № 12. P. 1900140.  
<https://doi.org/10.1002/adbi.201900140>
242. *Hollister S.J.* Porous Scaffold Design for Tissue Engineering // *Nat. Mater.* 2005. V. 4. № 7. P. 518–524.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1421>
243. *Zadpoor A.A.* Bone Tissue Regeneration: the Role of Scaffold Geometry // *Biomater. Sci.* 2015. V. 3. № 2. P. 231–245.  
<https://doi.org/10.1039/C4BM00291A>
244. *Shirazi S.F.S., Gharehkhani S., Mehrali M., Yarmand H., Metselaar H.S.C., Kadri N.A., Osman N.A.A.* A Review on Powder-based Additive Manufacturing for Tissue Engineering: Selective Laser Sintering and Inkjet 3D Printing // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2015. V. 16. № 3. 033502(20pp).  
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/033502>
245. *Li X., Yuan Y., Liu L., Leung Y.S., Chen Y., Guo Y., Chai Y., Chen Y.* 3D Printing of Hydroxyapatite/Tricalcium Phosphate Scaffold with Hierarchical Porous Structure for Bone Regeneration // *Bio-Des. Manuf.* 2020. V. 3. № 1. P. 15–29.  
<https://doi.org/10.1007/s42242-019-00056-5>
246. *Jariwala S.H., Lewis G.S., Bushman Z.J., Adair J.H., Donahue H.J.* 3D Printing of Personalized Artificial Bone Scaffolds // *3D Print. Addit. Manuf.* 2015. V. 2. № 2. P. 56–64.  
<https://doi.org/10.1089/3dp.2015.0001>
247. *Wu C., Fan W., Zhou Y., Luo Y., Gelinsky M., Chang J., Xiao Y.* 3D-Printing of Highly Uniform CaSiO<sub>3</sub> Ceramic Scaffolds: Preparation, Characterization and in Vivo Osteogenesis // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 24. P. 12288–12295.  
<https://doi.org/10.1039/C2JM30566F>
248. *Zhou J., Gao C., Feng P., Xiao T., Shuai C., Peng S.* Calcium Sulfate Bone Scaffolds with Controllable Porous Structure by Selective Laser Sintering // *J. Porous Mater.* 2015. V. 22. № 5. P. 1171–1178.  
<https://doi.org/10.1007/s10934-015-9993-x>
249. *Zhou Z., Buchanan F., Mitchell C., Dunne N.* Printability of Calcium Phosphate: Calcium Sulfate Powders for the Application of Tissue Engineered Bone Scaffolds Using the 3D Printing Technique // *Mater. Sci. Eng., C.* 2014. V. 38. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.027>
250. *Suwanprateeb J., Suvannapruk W., Wasoontararat K.* Low Temperature Preparation of Calcium Phosphate Structure via Phosphorization of 3D-Printed Calcium Sulfate Hemihydrate Based Material // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2010. V. 21. № 2. P. 419–429.  
<https://doi.org/10.1007/s10856-009-3883-1>

УДК 621.318:669.15'859'865

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ( $\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x$ ) $_2\text{Fe}_{17}$ ( $x = 0.1, 0.4$ )

© 2021 г. С. В. Веселова<sup>1</sup>\*, И. С. Терешина<sup>1</sup>, В. Н. Вербецкий<sup>1</sup>, К. В. Захаров<sup>1</sup>, А. Н. Васильев<sup>1</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: sv\_veselova@mail.ru

Поступила в редакцию 15.09.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принята к публикации 22.12.2020 г.

Методом индукционной плавки синтезированы твердые растворы ( $\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x$ ) $_2\text{Fe}_{17}$  ( $x = 0.1, 0.4$ ). В результате их гидрирования были получены образцы с высоким содержанием водорода:  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.6}$ . Установлено, что основная фаза типа 2 : 17 в исходных образцах и продуктах их гидрирования кристаллизуется в структурном типе  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ . Внедрение водорода в кристаллическую решетку ( $\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x$ ) $_2\text{Fe}_{17}$  ( $x = 0.1, 0.4$ ) приводит к увеличению не только объема элементарной ячейки, но и температуры Кюри. Вследствие этого намагниченность насыщения в области комнатной температуры у гидридов значительно выше, чем у исходных соединений.

**Ключевые слова:** интерметаллическое соединение, гидриды, кристаллическая структура, намагниченность, температура Кюри

DOI: 10.31857/S0002337X21050109

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высоким намагниченности насыщения, температуре Кюри и константе магнитокристаллической анизотропии (МКА) интерметаллические соединения редкоземельных и 3d-переходных металлов являются в настоящее время весьма перспективными для разработки на их основе новых магнитотвердых материалов [1]. Характеристики этих соединений обусловлены как действием кристаллического поля на редкоземельные ионы, так и сильными внутри- и междоузельными обменными взаимодействиями.

Соединения на основе железа, модифицированные атомами легких элементов внедрения, с общей формулой  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{C}, \text{H})_x$  являются актуальными объектами исследования, несмотря на тот факт, что нитриды  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  ( $x \leq 3$ ) с одноосным типом МКА и магнитными характеристиками выше, чем у  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , были впервые синтезированы еще в 1990 году.  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{C}, \text{H})_x$  остаются до сегодняшнего дня изученными лишь фрагментарно, хотя комплексное исследование их свойств может дать важную информацию об особенностях взаимодействия электронной и магнитной подсистем, о магнитокристаллических и обменных взаимодействиях между магнитоактивными ионами [2, 3].

В последние годы были проведены исследования структуры и магнитных свойств соединений на основе самария, а именно  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{C}, \text{H})_x$ , на

предмет выяснения влияния различных замещений как в подрешетке РЗМ, так и в подрешетке Fe [4–7]. Установлено, что использование таких многокомпонентных систем открывает возможность создания новых магнитных материалов с необходимым комплексом магнитных свойств в заданной области температур и полей, что крайне важно для их применения в различных отраслях науки и техники [8].

Атомы внедрения (водород, азот и углерод) значительно повышают температуру Кюри соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ , а также могут оказывать влияние на намагниченность насыщения и константы МКА [9, 10]. Смена знака константы  $K_1$  с отрицательного на положительный, которая наблюдается в нитридах  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  и карбидах  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ , имеет место в ряде гидридов  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$  ( $\text{R} = \text{Pr}$  и  $\text{Tb}$ ) [11]. Известно, что  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  способны максимально поглощать до 5 атомов водорода на формульную единицу (ат. Н/форм. ед.) в случае как тяжелых, так и легких РЗМ (тип кристаллической решетки – гексагональный ( $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ) и ромбоэдрический ( $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ) соответственно). Внедрение максимального количества водорода в кристаллическую решетку таких соединений приводит к увеличению объема элементарной ячейки. Гидрирование соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  способствует значительному изменению их магнитных свойств по причине трансформации кристаллической, электронной и магнитной структур, что связано с объ-

емными эффектами (увеличением/уменьшением расстояний в парах Fe–Fe, R–Fe), усилением магнетизма подрешетки железа, а также с химическим эффектом при введении атомов внедрения [12].

Взаимодействие  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  с водородом изучено довольно обстоятельно [13], в то время как полностью отсутствует информация о взаимодействии водорода с твердыми растворами  $(\text{Sm}, \text{Er})_2\text{Fe}_{17}$ .

Целью данной работы является исследование взаимодействия  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{Fe}_{17}$  ( $x = 0.1$  и  $0.4$ ) с водородом, а также изучение структуры и магнитных свойств исходных соединений и их гидридов  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ . Кроме того, проведен сравнительный анализ полученных результатов с аналогичными данными для изученных ранее гидридов  $(\text{Sm}, \text{R})_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{Fe}_{17}$  с  $x = 0.1$  и  $0.4$  (1.1 и 4.2 ат. %) готовили методом индукционной плавки из металлов высокой чистоты (Sm, Er – 99.5%, Fe – 99.9%) в атмосфере аргона. Полученные образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1273 К в течение 8 суток. Контроль химического состава и однородности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO EVO 50 XVP.

Гидриды синтезировали на специальной установке прямой реакцией исходных сплавов (навески массой до 20 г) с водородом под давлением до 35 МПа. Для гидрирования использовался водород высокой чистоты (содержание примесей  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мас. %). Поскольку реакция гидрирования при комнатной температуре не наблюдалась, образец в автоклаве нагревали до 200°C аналогично [14]. При расчете количества поглощенного водорода использовали уравнение Ван-дер-Ваальса. Установлено образование стабильных гидридов следующих составов:  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.6}$ . Относительная ошибка определения содержания водорода –  $\pm 0.1$  H/ $(\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{Fe}_{17}$  ( $\pm 0.05$  мас. %  $\text{H}_2$ ). Чистоту фазового состава исходных и прогидрированных образцов исследовали методом стандартной рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.07921$  Å) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки определены методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000. Ошибка в определении параметров составила  $\pm(0.01-0.05)\%$ .

Температурные и полевые зависимости намагниченности изучали с помощью установки измерения физических свойств материалов PPMS-9

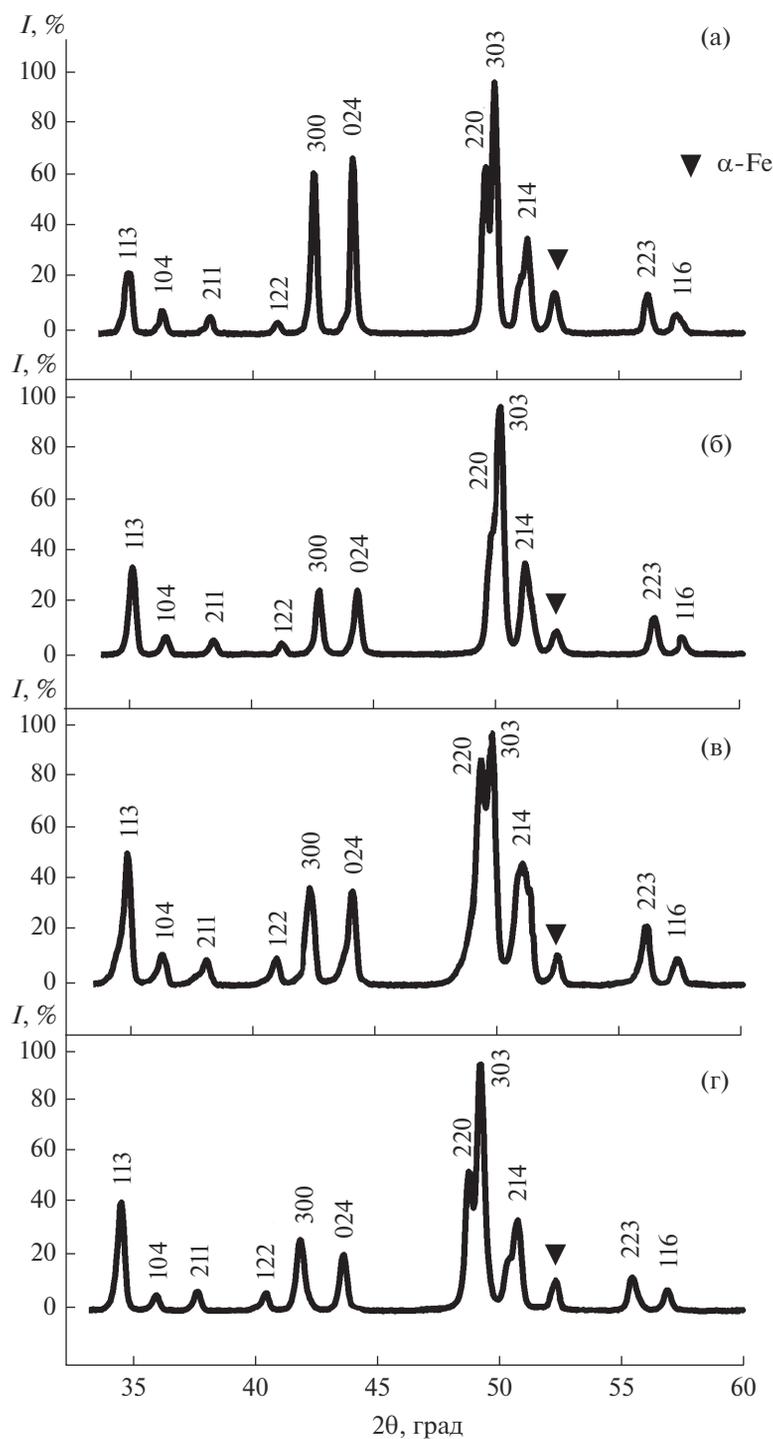
(Quantum Design) на кафедре низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый и микроструктурный анализы литых сплавов  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  показали, что в дополнение к основной фазе типа 2 : 17 присутствовали  $\alpha$ -Fe и самарий-обогащенная фаза типа 1 : 3. По данным РФА и СЭМ, в результате проведения высокотемпературной гомогенизации в сплавах наряду с основной фазой 2 : 17, кристаллизующейся в структурном типе  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , осталась магнитомягкая фаза  $\alpha$ -Fe (рис. 1а и 1б). Причем доля нерастворившегося  $\alpha$ -Fe в образце  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}$  не превышает 8 мас. %, а в образце  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  – не более 5 мас. %. Значения периодов решетки основной фазы типа 2 : 17 в образцах до и после гидрирования представлены в табл. 1 в сопоставлении с данными для  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$  [14, 15]. Рентгенографическое исследование гидридных фаз с высоким содержанием водорода показало, что продукты гидрирования  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  сохраняют структуру исходного материала (стр. тип  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ), при этом объем элементарной ячейки увеличивается на 3.5%. Установлено, что абсорбция водорода сопровождается анизотропным расширением ячейки, происходящим преимущественно в базовой плоскости.

На рис. 1в и 1г представлены дифрактограммы образцов  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  после гидрирования, которые отличаются от дифрактограмм гомогенизированных сплавов: заметно уширены линии основной фазы и смещены в сторону малых углов по причине расширения решетки, вызванного внедренными атомами водорода. Это может свидетельствовать о качественных и количественных изменениях фазового состава. В частности, выявлено небольшое изменение объемных долей фаз 2 : 17 и  $\alpha$ -Fe. Однако явные признаки протекания реакции гидрогенолиза полученных гидридов на  $\alpha$ -Fe и  $(\text{Sm}, \text{Er})_y\text{H}$  ( $y = 2, 3$ ) отсутствуют. Содержание фазы  $\alpha$ -Fe практически не изменилось после абсорбции водорода образцом  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ . В образце  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$  количество примесной фазы  $\alpha$ -Fe уменьшилось до 4 мас. %, что, возможно, связано с взаимодействием невыявленной после отжига фазы  $(\text{Sm}, \text{Er})\text{Fe}_3$ , которая могла остаться в слитке в виде следов после гомогенизации, с железом.

Внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку соединений  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  оказало влияние на магнитные свойства. На рис. 2 показаны результаты терромагнитного анализа для исходных соединений. Видно, что в зависимости от содержания Er температура Кюри понижается



**Рис. 1.** Дифрактограммы порошков сплавов  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}$  (а),  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  (б) после гомогенизации при 1273 К в течение 8 дней и их гидридов  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$  (в),  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.6}$  (г).

от значения 390 К для  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}$  до 360 К для  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ . Возрастание температуры Кюри в результате гидрирования составляло в среднем 30 К/ат. Н, что хорошо согласуется с данными [10].

На рис. 3 представлены петли магнитного гистерезиса исходных образцов и их гидридов

$\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$ ,  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.6}$ , измеренные при комнатной температуре в полях напряженностью до 7 МА/м. Видно, что коэрцитивность по намагниченности ( $jH_c$ ) как для исходных, так и для гидрированных образцов крайне мала. Полученные результаты находятся в соответствии с

**Таблица 1.** Рентгенографические данные образцов  $(Sm_{1-x}Er_x)_2Fe_{17}$  ( $x = 0.1, 0.4$ ) и продуктов их гидрирования (стр. тип  $Th_2Zn_{17}$ )

$x$	Образец	Содержание фазы 2 : 17 в образце, %	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$c/a$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V, \%$
0	$Sm_2Fe_{17}$ [15]	Не указано	8.553	12.442	1.455	—	—
	$Sm_2Fe_{17}H_2$ [15]	Не указано	8.653	12.506	1.445	—	2.9
0	$Sm_2Fe_{17}$ [14]	Не указано	8.554	12.443	1.455	788.4	—
	$Sm_2Fe_{17}H_{4.7}$ [14]	Не указано	8.682	12.550	1.446	819.2	3.9
0.1	$Sm_{1.8}Er_{0.2}Fe_{17}$	92	8.555(8)	12.453(9)	1.456	788.8	—
	$Sm_{1.8}Er_{0.2}Fe_{17}H_{4.4}$	96	8.632(1)	12.511(7)	1.449	815.6	3.3
0.4	$Sm_{1.2}Er_{0.8}Fe_{17}$	95	8.518(2)	12.431(4)	1.459	791.3	—
	$Sm_{1.2}Er_{0.8}Fe_{17}H_{4.6}$	96	8.641(7)	12.520(1)	1.449	818.6	3.5

Примечание. Структурный тип и параметры решетки приведены для основной фазы  $(Sm,Er)_2Fe_{17}$ .

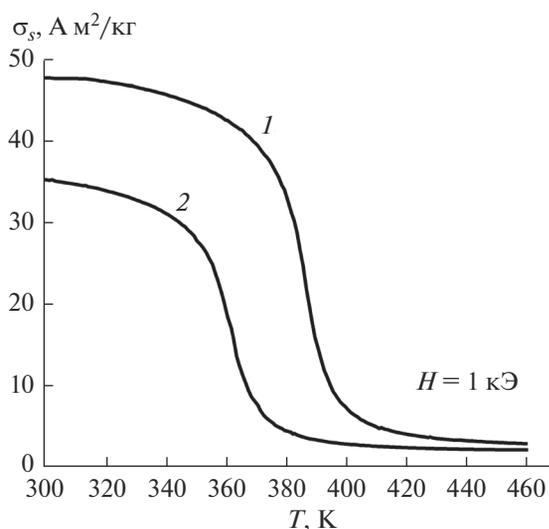
данными по магнитным свойствам гидридов  $Sm_2Fe_{17}H_x$  ( $2 \leq x \leq 5.2$ ) [13]. Низкие значения коэрцитивной силы гидридов обусловлены прежде всего магнитной анизотропией типа “легкая плоскость”, при которой магнитные моменты атомов РЗМ и Fe ориентированы в базисной плоскости и достаточно легко вращаются под действием внешнего магнитного поля. Из рис. 3 также видно, что приложение внешнего магнитного поля способствует полному магнитному насыщению образцов.

В табл. 2 приведены полученные значения основных магнитных характеристик, а также данные [6, 15, 16] для  $(Sm,R)_2Fe_{17}H_x$ . Намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ) образцов  $Sm_{1.8}Er_{0.2}Fe_{17}$  и  $Sm_{1.2}Er_{0.8}Fe_{17}$  значительно возрастает после гидрирования. На-

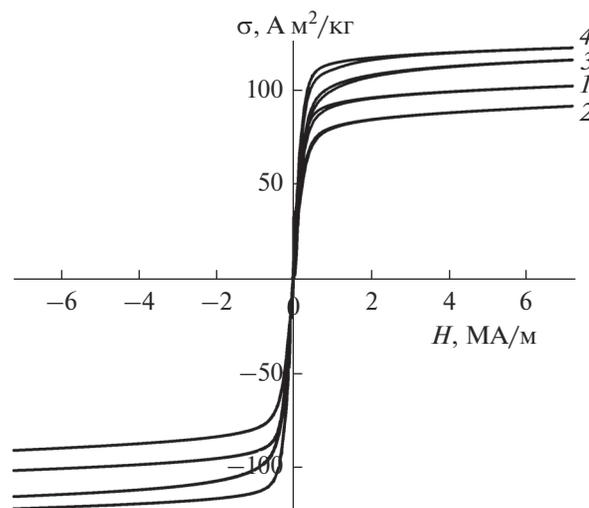
магниченность насыщения образцов, приведенных в табл. 2, была пересчитана на мас. % фазы 2 : 17 по формуле

$$\sigma_s(2 : 17) = [\sigma_s(\text{образца}) - \sigma_s(\alpha - Fe)\omega(\alpha - Fe)] / \omega(2 : 17) \times 100, \quad (1)$$

где  $\sigma_s(\alpha - Fe) = 210 \text{ А м}^2/\text{кг}$ ,  $\omega$  – содержание фазы в образце (мас. %). После пересчета значения  $\sigma_s$  составляют 85 и 82  $\text{А м}^2/\text{кг}$  для  $Sm_{1.8}Er_{0.2}Fe_{17}$  и  $Sm_{1.2}Er_{0.8}Fe_{17}$ , а для  $Sm_{1.8}Er_{0.2}Fe_{17}H_{4.4}$  и  $Sm_{1.2}Er_{0.8}Fe_{17}H_{4.6}$  – 110 и 113  $\text{А м}^2/\text{кг}$  соответственно. Намагниченность насыщения у гидрида  $Sm_2Fe_{17}H_{5.2}$  в области комнатной температуры намного выше, чем у  $Sm_2Fe_{17}$ , что связано с увели-



**Рис. 2.** Термомангнитный анализ сплавов  $Sm_{1.8}Er_{0.2}Fe_{17}$  (1) и  $Sm_{1.2}Er_{0.8}Fe_{17}$  (2).



**Рис. 3.** Петли магнитного гистерезиса исходных образцов  $Sm_{1.8}Er_{0.2}Fe_{17}$  (1),  $Sm_{1.2}Er_{0.8}Fe_{17}$  (2) и гидридов  $Sm_{1.8}Er_{0.2}Fe_{17}H_{4.4}$  (3),  $Sm_{1.2}Er_{0.8}Fe_{17}H_{4.6}$  (4), измеренные при комнатной температуре в полях до 7 МА/м.

**Таблица 2.** Магнитные характеристики твердых растворов  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{Fe}_{17}$  ( $x = 0.1, 0.4$ ) и гидридов на их основе  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{H}_y$  ( $y = 4.4, 4.6$ )

Состав	$\sigma_s$ , А м <sup>2</sup> /кг	$T_C$ , К	Источник
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	109	386	[16]
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	118	398	[15]
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.2}$	149.6	554	[15]
$\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}$	100 (85)	390	Данная работа
$\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$	116 (110)	525	Данная работа
$\text{Sm}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{Fe}_{17}$	79	400	[6]
$\text{Sm}_{1.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_{17}$	108	375	[16]
$\text{Sm}_{1.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_{17}$	90.3	390	[16]
$\text{Sm}_{1.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Fe}_{17}$	77	429	[6]
$\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$	77	391	[6]
$\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$	90 (82)	360	Данная работа
$\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.6}$	120 (113)	490	Данная работа

\* В скобках даны уточненные по формуле (1) значения намагниченности насыщения  $\sigma_s$  (2 : 17).

чением температуры Кюри. Частичная замена атомов самария ( $\mu_{\text{Sm}} = 0.7 \mu_B$ ) на атомы тяжелого РЗМ эрбия ( $\mu_{\text{Er}} = 9 \mu_B$ ) приводит к снижению намагниченности насыщения, т. к. атомы эрбия упорядочиваются антипараллельно атомам Fe и Sm. Другими словами, исследованные магнетики являются трехподрешеточными, а магнитная структура в них меняется с ферро- на ферримангнитную. Все три подрешетки (самария, эрбия и железа) дают свои аддитивные вклады в магнитные свойства. Магнитокристаллическая анизотропия соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  (как с магнитными (R = Sm, Er), так и с немагнитными РЗМ (Y, Lu)), а также  $(\text{Sm,Er})_2\text{Fe}_{17}$  является легкоплоскостной. Гидрирование не изменяет тип МКА, поэтому высококоэрцитивное состояние в материалах на основе гидридов не реализуется.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование структурных и магнитных свойств соединений  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  и их гидридов с высоким содержанием водорода —  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.6}$ . Установлено, что, хотя тип кристаллической структуры не изменяется, происходит анизотропное изменение параметров решетки с увеличением объема элементарной ячейки до 3.5%, в результате чего изменялись магнитные свойства. Наибольший эффект влияния водорода на намагниченность при  $T = 300$  К был обнаружен для  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.6}$ :  $\sigma_s = 113$  А м<sup>2</sup>/кг (для сравнения для  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$   $\sigma_s = 83$  А м<sup>2</sup>/кг). Варьируя содержание водорода и соотношение Sm/Er, можно изменять  $\sigma_s$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00135).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skomski R. Permanent Magnets: History, Current Research, and Outlook // Novel Functional Magnetic Materials / Ed. Zhukov A. Cham: Springer, 2016. P. 359–395. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-26106-5\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-26106-5_9)
2. Fujii H., Sun H. Interstitially-Modified Intermetallics or Rare-Earth and 3d Elements // Handbook of Magnetic Materials / Ed. Buschow K.H.J. Amsterdam: North Holland, 1995. V. 9. P. 303–404. [https://doi.org/10.1016/s1567-2719\(05\)80007-1](https://doi.org/10.1016/s1567-2719(05)80007-1)
3. Tereshina I.S., Nikitin S.A., Skokov K.P., Palewski T., Zubenko V.V., Telegina I.V., Verbetsky V.N., Salamova A.A. Magnetocrystalline Anisotropy of  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$  ( $x = 0, 3$ ) Single Crystals // J. Alloys Compd. 2003. V. 350. P. 264–270. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00957-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00957-X)
4. Lu Yi., Tegus O., Li Q.A., Tang N., Yu M.J., Zhao R.W., Kuang J.P., Yang F.M., Zhou G.F., Li X., de Boer F.R. Magnetic Anisotropy of  $(\text{Sm, Y})_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$  Compounds // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 177. P. 243–246. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(92\)90104-Z](https://doi.org/10.1016/0921-4526(92)90104-Z)
5. Zeng Yi, Lu Z., Tang N., Li X., Zhao R.W., Yang F.M. Structural, Magnetic and Microscopic Physical Properties of  $(\text{Sm, Pr})_2\text{Fe}_{17}$  and Their Nitrides // J. Magn. Mater. 1995. V. 139. P. 11–18. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)90023-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)90023-3)
6. Tegus O., Lu Yi., Tang N., Wu J., Mingjun Yu., Li Q.A., Zhao R.W., Jian Y., Fuming Y. Magnetic Properties of  $(\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$  (R = Dy, Er) Compounds // IEEE

- Trans Magn. 1992. V. 58. P. 2581–2583.  
<https://doi.org/10.1109/20.179563>
7. Kubis M., Gutfleisch O., Gesel B., Müller K.-H., Harris I.R., Schultz L. Influence of M = Al, Ga and Si on Microstructure and HDDR-Processing of  $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{M})_{17}$  and Magnetic Properties of Their Nitrides and Carbides // J. Alloys Compd. 1999. V. 283. P. 296–303.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00861-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00861-5)
  8. Hirose S., Nishino M., Miyashita S. Perspectives for High-performance Permanent Magnets: Applications, Coercivity, and New Materials // Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 013002.  
<https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa597c>
  9. Tereshina E.A., Yoshida H., Andreev A.V., Tereshina I.S., Koyama K., Kanomata T. Magnetism of a  $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}\text{H}$  Single Crystal under Pressure // J. Phys. Soc. Jpn. 2007. V. 76. P. 82–83.  
<https://doi.org/10.1143/JPSJS.76SA.82>
  10. Isnard O., Miraglia S., Fruchart D. Interstitial Insertion in  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ , Volume Effects and Their Correlation with the Magnetic Properties // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 140–144. P. 981–982.  
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)01458-2](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)01458-2)
  11. Tereshina E.A., Drulis H., Skourski Y., Tereshina I. Strong Room-Temperature Easy-Axis Anisotropy in  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$ : An Exception among  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  Hydrides // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 214425(5).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.214425>
  12. Nikitin S., Tereshina I., Tereshina E., Suski W., Drulis H. The Effect of Hydrogen on the Magnetocrystalline Anisotropy of  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  and  $\text{R}(\text{Fe}, \text{Ti})_{12}$  (R = Dy, Lu) Compounds // J. Alloys Compd. 2008. V. 451. P. 477–480.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.106>
  13. Менушенков В.П., Вербецкий В.Н., Лилеев А.С., Саламова А.А., Боброва А.А., Аюян А.Г. Взаимодействие соединения  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  с водородом и азотом. Магнитные свойства образующихся гидридов и нитридов // Металлы. 1996. № 1. С. 95–100.
  14. Isnard O., Miraglia S., Soubeyroux J.L., Fruchart D., l'Héritier P. A Structural Analysis and Some Magnetic Properties of the  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$  Series // J. Magn. Magn. Mater. 1994. V. 137. P. 151–156.  
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)90201-1)
  15. Rengen X., Xinhua W., Jianmin W., Hongge P., Changpin C., Qidong W., Lichi D. Effects of Al Content on Structural Stability and Magnetic Properties of  $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Al})_{17}$  Compounds // J. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 1999. V. 9. № 1. P. 40–43.
  16. Huang M.Q., Zheng Y., Miller K., Elbicki J.M., Sankar S.G., Wallace W.E. Magnetism of  $(\text{Sm}, \text{R})_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$  (R = Y, Tb or Mischmetal) // J. Appl. Phys. 1991. V. 7. P. 6024–6026.  
<https://doi.org/10.1063/1.350081>

УДК 546.271

## ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРНОГО ДИАПАЗОНА ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $V_4C-TiB_2$ И $V_4C-ZrB_2$

© 2021 г. В. А. Шестаков<sup>1</sup>, Т. С. Гудыма<sup>2</sup>, Ю. Л. Крутский<sup>2, \*</sup>,  
Н. Ф. Уваров<sup>2, 3</sup>, А. Е. Брестер<sup>2</sup>, И. Н. Сковородин<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук,  
просп. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>4</sup>Институт автоматизации и электротехники СО Российской академии наук,  
просп. Академика Коптюга, 1, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: j\_krutsii@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.07.2020 г.

После доработки 08.12.2020 г.

Принята к публикации 12.12.2020 г.

На основе анализа диаграмм состояния и термодинамического моделирования определены оптимальные температурные диапазоны процессов получения композиционных порошков  $V_4C-TiB_2$  и  $V_4C-ZrB_2$  по карбидоборным реакциям с избытком карбида бора:  $2MO_2 + (n + 1)V_4C + 3C = 2MB_2 + 4CO + nV_4C$  ( $M = Ti, Zr$ ). Величины  $n$  были выбраны для получения композиционных порошков составов (мол. %):  $90V_4C-10MB_2$  ( $n = 19$ ),  $80V_4C-20MB_2$  ( $n = 9$ ),  $75V_4C-25MB_2$  ( $n = 7$ ),  $70V_4C-30MB_2$  ( $n = 5.67$ ). Были найдены значения температуры, обеспечивающие при разных давлениях СО получение композиционных порошков заданного состава. При давлении СО 0.0773 МПа эти температуры для обеих реакций  $1816 K \approx 1540^\circ C$  независимо от состава получаемых порошков. Температура плавления эвтектики в системе  $V_4C-TiB_2$  равна  $\sim 2200^\circ C$ , а в системе  $V_4C-ZrB_2 \sim 2280^\circ C$ . Таким образом, при давлении СО в реакторе, близком к атмосферному, оптимальная температура синтеза композиционного порошка  $V_4C-TiB_2$  находится в диапазоне  $1540-2200^\circ C$ , а композиционного порошка  $V_4C-ZrB_2$  – в диапазоне  $1540-2280^\circ C$ . Такие порошки перспективны для получения керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, карбид бора, диборид титана, диборид циркония, параметры синтеза

DOI: 10.31857/S0002337X21050080

### ВВЕДЕНИЕ

Карбид бора характеризуется уникальной комбинацией низкой плотности ( $2.52 \text{ г/см}^3$ ), высокой твердости (до 40 ГПа для горячепрессованных изделий) и химической инертности в сочетании с высокой температурой плавления ( $2450^\circ C$ ), вследствие чего керамика из этого соединения нашла применение в ряде областей современной техники [1–3]. Однако получение плотной керамики из этого соединения является трудной задачей из-за низкого значения коэффициента самодиффузии (вследствие сильной ковалентной связи между атомами бора и углерода), низкой пластической деформации этого соединения и высокого сопротивления скольжения между его зернами [4].

Перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик керамики на основе карбида бора является использование модифицирующих добавок. Их присутствие активизирует процесс спекания за счет снижения энергии активации, что приводит к уменьшению размеров зерен, увеличению плотности, прочности и трещиностойкости спеченных смесей [5]. Для этой цели часто используются дибориды титана и циркония. Возможны следующие способы изготовления композиционных порошков, используемых для приготовления керамики  $V_4C-TiB_2$  и  $V_4C-ZrB_2$ : смешивание карбида бора и диборида титана [6–8] или карбида бора и диборида циркония [9–11] (1); смешивание бора, углерода и титана [12–14] или бора, углерода и циркония [15, 16] (2); карбидо-

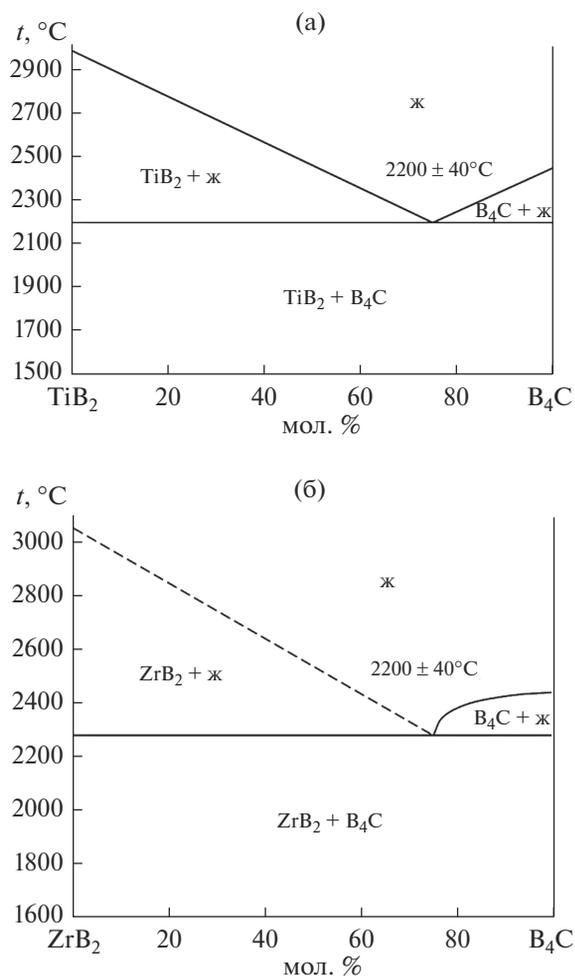


Рис. 1. Диаграммы состояния систем  $V_4C$ - $TiB_2$  (а) и  $V_4C$ - $ZrB_2$  (б).

борное восстановление оксида титана при избытке карбида бора [17–19] (3). Сведения о карбидоборном восстановлении оксида циркония при избытке карбида бора отсутствуют. Только в публикации [16] сообщается об использовании шихты из бора, углерода и оксида циркония для получения керамики  $V_4C$ - $ZrB_2$ . Особенностью процессов 1 и 2 является необходимость тщательного смешения шихтовых материалов перед осуществлением операции спекания. При карбидоборном восстановлении оксидов необходимо трудоемкого смешения отпадает, поскольку образовавшиеся частицы диборидов несомненно должны быть равномерно распределены в матрице карбида бора. При получении композиционных порошков карбидоборным методом в цитируемых публикациях обоснование выбора температуры синтеза не проводилось.

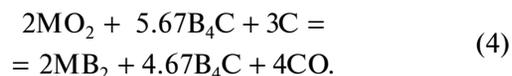
Целью данной работы является оценка температурного диапазона процессов получения карбидоборным методом порошковых компози-

онных материалов  $V_4C$ - $TiB_2$  и  $V_4C$ - $ZrB_2$ , а также индивидуальных соединений ( $TiB_2$  и  $ZrB_2$ ) с использованием анализа диаграмм состояния и термодинамического моделирования.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРХНЕГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕДЕЛА РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $V_4C$ - $TiB_2$ И $V_4C$ - $ZrB_2$

Диаграммы состояния систем  $V_4C$ - $TiB_2$  и  $V_4C$ - $ZrB_2$  приведены на рис. 1. Обе диаграммы состояния [6, 9] относятся к бинарным с эвтектикой без образования твердых растворов и химических соединений. Поэтому при синтезе диборидов титана или циркония по карбидоборным реакциям с избытком карбида бора продукты реакций при температурах процессов ниже эвтектических ( $\sim 2200^\circ C$  для системы  $V_4C$ - $TiB_2$  и  $\sim 2280^\circ C$  для системы  $V_4C$ - $ZrB_2$ ) будут состоять из смеси порошков индивидуальных соединений независимо от составов.

Для анализа были выбраны следующие реакции:



Таким образом, в ходе реакций содержание компонентов в конденсированной фазе становилось равным (мол. %): для реакции (1)  $90B_4C$  и  $10MB_2$ ; для реакции (2)  $80B_4C$  и  $20MB_2$ ; для реакции (3)  $75B_4C$  и  $25MB_2$ ; для реакции (4)  $70B_4C$  и  $30MB_2$ . Такие составы были выбраны из следующих соображений. В источниках [7, 10–13, 15–18] сообщается, что наиболее качественная керамика на основе карбида бора с модифицирующими добавками диборидов титана и циркония получается при содержании их на уровне 25 мол. % или немного ниже. Первые два состава применительно к содержанию  $MB_2$  являлись доэвтектическими, третий был фактически эвтектическим, а четвертый – заэвтектическим.

### ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ КАРБИДОБОРНЫХ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДИБОРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

На основании имеющейся в литературе информации можно предложить возможный механизм образования тугоплавких соединений  $TiB_2$  и  $ZrB_2$ . При анализе процессов следует исходить из

того, что при температурах синтеза давление паров углерода существенно ниже давления паров бора и оксидов металлов. Так, давление паров углерода при температурах 1700, 1800, 1900, 2000, 2200 и 2400 К составляет  $\sim 9 \times 10^{-9}$ ,  $\sim 2 \times 10^{-7}$ ,  $\sim 3 \times 10^{-6}$ ,  $\sim 4 \times 10^{-5}$ ,  $\sim 2.6 \times 10^{-3}$  и  $\sim 8.5 \times 10^{-2}$  Па соответственно [20]. Известно [21], что давление пара бора над системой карбид бора–углерод при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальным температурам синтеза диборидов рассматриваемых переходных металлов) равно  $\sim 0.1$  Па, а давление других газообразных компонентов на два ( $\text{BC}_2$ ) и на три ( $\text{B}_2\text{C}$ ) порядка ниже. Давление пара над используемыми при синтезе оксидами следующее [22]: для оксида  $\text{TiO}_2$  при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальной температуре синтеза диборида титана)  $\sim 0.01$  Па; для оксида  $\text{ZrO}_2$  при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальной температуре синтеза диборида циркония)  $\sim 0.0001$  Па.

Таким образом, давление паров бора и оксидов при оптимальных температурах синтеза рассматриваемых тугоплавких соединений значительно (иногда на несколько порядков) превышает давление паров углерода.

Следовательно, с большой долей вероятности можно утверждать, что эти процессы осуществляются путем переноса паров высших и низших оксидов наряду с парами бора на поверхность твердого углерода. Далее следуют диффузионные процессы (хотя они реальны и при контакте реагентов). Считается [23], что реакции происходят на границе раздела фаз с последующей диффузией реагентов в объем частиц через слой продуктов реакции. Следует отметить, что процессы карбидоборного синтеза очень сложны и механизм их до сих пор детально не исследован.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Целью термодинамического моделирования было определение оптимальных температурных режимов процессов, обеспечивающих полное превращение оксидов металлов в дибориды при отсутствии в продуктах реакции посторонних фаз.

Основную реакцию, происходящую в исследуемых системах, можно выразить уравнением



Поскольку синтез планируется осуществлять в проточном реакторе при давлении, близком к атмосферному, в токе аргона, который удаляет СО из газовой фазы, равновесие в системе, в соответствии с законом Ле-Шателье, смещается в сторону прямой реакции. При этом происходит изменение состава системы и, соответственно, парциального давления СО в ней, соответствующего реакции моновариантного равновесия. Хотя,

строго говоря, такая система не является равновесной, можно ожидать, что состав газовой фазы в тонком слое вблизи поверхности раздела фаз мало отличается от равновесного и процесс проходит в квазиравновесном режиме. Это обстоятельство позволяет использовать термодинамическое моделирование на основе расчета равновесий для описания процессов, происходящих в проточных реакторах [24]. Подобное моделирование успешно использовалось, например, в работах [25, 26]. В данной работе моделирование использовано для определения минимальной температуры в реакторе, обеспечивающей достижение сформулированной выше цели. Эта температура определяется моновариантным равновесием в системе и зависит от парциального давления в ней СО. Поэтому для решения поставленной задачи необходимо рассчитать такую зависимость.

Расчет условий фазовых равновесий проводили с использованием стандартного программного обеспечения банка данных “Свойства материалов электронной техники” ИНХ СО РАН [27], основу которого составляют величины термодинамических характеристик индивидуальных веществ, рекомендованных справочным изданием [28]. Предполагалось, что в системе присутствуют конденсированные фазы постоянного состава и равновесный идеальный газ, образованный из молекулярных форм. При расчетах минимизировалась энергия Гиббса системы, образованной из заданного количества элементов, при заданных  $T$  и  $p$ . Были рассчитаны количество молей каждой из конденсированных фаз, а также содержание и парциальное давление молекулярных форм в газовой фазе. Для учета изменения состава системы в процессе удаления из нее током аргона СО была использована итерационная процедура, позволяющая проводить расчеты при переменном составе системы. При расчетах для системы с цирконием учитывалась возможность образования конденсированных фаз:  $\text{Zr}(3)$ ,  $\text{ZrO}_2(2)$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3(2)$ ,  $\text{V}_4\text{C}$ ,  $\text{V}(3)$ ,  $\text{C}$ , а также 27 молекулярных форм газовой фазы; для системы с титаном –  $\text{Ti}(3)$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7(2)$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5(3)$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3(2)$ ,  $\text{TiO}_2(3)$ ,  $\text{TiO}(4)$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3(2)$ ,  $\text{V}_4\text{C}$ ,  $\text{V}(3)$  и 27 молекулярных форм газовой фазы. В скобках указано общее число твердых и жидких фаз, способных образоваться в исследуемом температурном интервале 298.15–2500 К.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Получение композиционных порошков  $\text{V}_4\text{C}$ – $\text{TiB}_2$  и  $\text{V}_4\text{C}$ – $\text{ZrB}_2$  карбидоборным методом.** При избытке карбида бора по сравнению со стехиометрическим для осуществления реакции (5) расчеты показали, что оксиды металлов уже при сравнительно низких температурах полностью перехо-

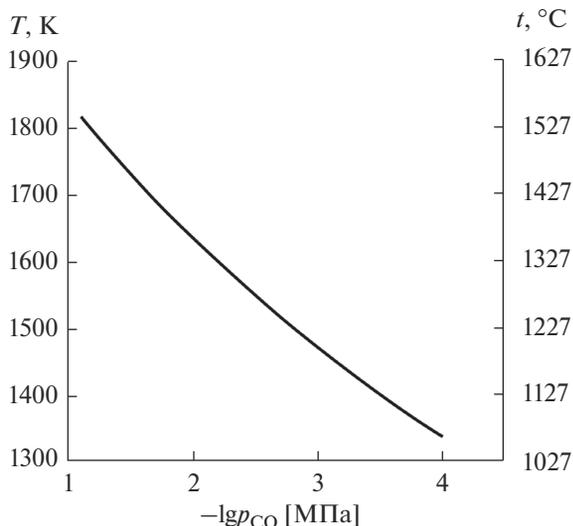
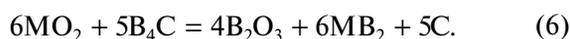
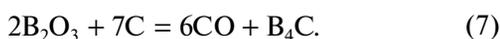


Рис. 2. Зависимость температуры, при превышении которой оксид бора полностью удаляется из композиционного порошка, от парциального давления СО.

дят в дибориды с одновременным образованием оксида бора по реакции



Поэтому целью моделирования для таких систем было определение минимальной температуры, при которой из композиционного порошка полностью удаляется оксид бора, в зависимости от парциального давления СО. Соответствующая реакция моновариантного равновесия имеет вид



Это одна и та же реакция для обеих систем. Поэтому результаты расчетов отвечают как системе с титаном, так и системе с цирконием. На рис. 2 показана полученная по результатам расчета зависимость температуры, при превышении которой оксид бора полностью удаляется из композиционного порошка, от парциального давления СО. Поскольку оксид бора расходуется на образование карбида бора, при достижении температур, указанных на графике, содержание этого соединения в композиционных порошках будет соответствовать заданному. На основе расчетов установлено, что при давлении СО 0.0773 МПа значение этой температуры составляет 1816 К  $\approx$  1540°C. При понижении давления она уменьшается, достигая при 0.0001 МПа 1338 К  $\approx$  1070°C.

**Получение диборидов циркония и титана карбидоборным методом.** В данном случае при различном составе системы рассчитывалась температура моновариантного равновесия, при превышении которой оксид металла полностью переходит в диборид. Расчеты показали, что в системе с цирконием моновариантное равновесие, определяю-

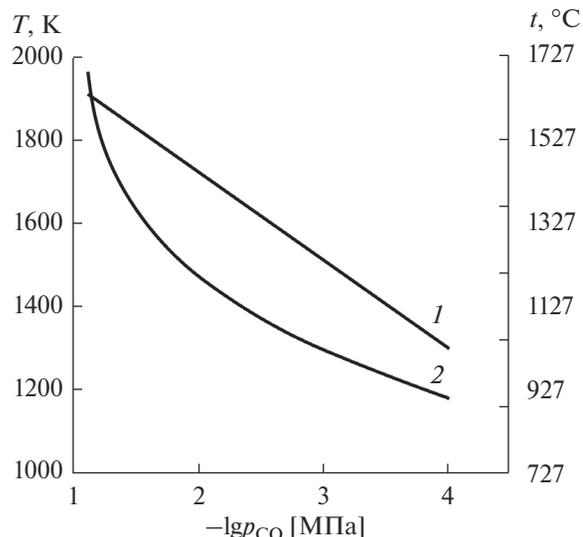


Рис. 3. Зависимости температуры, при превышении которой оксид металла полностью переходит в диборид, от парциального давления СО для систем с цирконием (1) и титаном (2).

щее температуру полного перехода оксида в диборид, имеет вид



Между тем, оксид  $\text{TiO}_2$  не имеет достаточной термодинамической устойчивости, позволяющей ему принять участие в реакции моновариантного равновесия, отвечающей полному переходу оксида в диборид в исследованной области температур. В разных температурных интервалах такими реакциями являются



Реакция (10) реализуется только в области высоких температур.

На рис. 3 показана расчетная зависимость температуры, при превышении которой оксид металла полностью переходит в диборид, от парциального давления СО для систем с цирконием (1) и титаном (2). По результатам расчетов установлено, что при парциальном давлении СО 0.08 МПа полное превращение оксидов титана в  $\text{TiB}_2$  происходит при температуре 1958 К  $\approx$  1680°C, а  $\text{ZrO}_2$  в  $\text{ZrB}_2$  — при 1900 К  $\approx$  1630°C. При снижении парциального давления СО температуры полного превращения уменьшаются. Так, при давлении СО 0.0001 МПа полное превращение оксидов титана в  $\text{TiB}_2$  происходит при 1178 К  $\approx$  910°C, а  $\text{ZrO}_2$  в  $\text{ZrB}_2$  — при 1306 К  $\approx$  1030°C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа диаграмм состояния систем  $B_4C-TiB_2$  и  $B_4C-ZrB_2$  и термодинамического анализа определены температурные диапазоны процессов получения композиционных порошков карбида бора с диборидами титана и циркония по карбидоборным реакциям. Данные порошки перспективны для получения композиционной керамики  $B_4C-TiB_2$  и  $B_4C-ZrB_2$ . При давлении СО в реакторе, близком к атмосферному (0.0773 МПа), независимо от задаваемых составов оптимальная температура синтеза композиционного порошка  $B_4C-TiB_2$  находится в диапазоне 1540–2200°C, а композиционного порошка  $B_4C-ZrB_2$  – в диапазоне 1540–2280°C. Дополнительно установлено, что при карбидоборном синтезе диборида титана при давлении СО 0.08 МПа температура полного превращения реагентов в это соединение должна быть выше 1680°C, при карбидоборном синтезе диборида циркония при таком же давлении СО – выше 1630°C.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ, научный проект № С20-19.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spohn M.T.* Annual Minerals Review. Boron Carbide // Am. Ceram. Soc. Bull. 1995. V. 74. № 6. P. 113–115.
2. *Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарчук Н.И., Грабчук Б.Л.* Карбид бора. Киев: Наук. думка, 1988. 216 с.
3. *Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.* Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия, 1991. 368 с.
4. *Zhang W., Yamashita S., Kita H.* Progress in Pressureless Sintering of Boron Carbide Ceramics – a Review // Adv. Appl. Ceram. 2019. V. 118. № 4. P. 222–239. <https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1574285>
5. *Heydari M.S., Baharvandi H.R.* Effect of Different Additives on the Sintering Ability and the Properties of  $B_4C-TiB_2$  Composites // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 51. P. 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.02.014>
6. *Орданьян С.С., Степаненко К.К., Дмитриев А.И., Щемелева М.В.* Взаимодействие в системе  $B_4C-TiB_2$  // Сверхтвердые материалы. 1986. № 5. С. 27–29.
7. *Huang S., Vanmeensel K., Malek O., van der Biest O., Vleugels J.* Microstructure and Mechanical Properties of Pulsed Electric Current Sintered  $B_4C-TiB_2$  Composites // Mater. Sci. Eng., A. 2011. V. 528. № 3. P. 1302–1309. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.022>
8. *Xu C., Cai Y., Flodström K., Li Z., Esmaeilzadeh S., Zhang G.-J.* Spark Plasma Sintering of  $B_4C$  Ceramics: the Effects of Milling Medium and  $TiB_2$  Addition // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. V. 30. № 1. P. 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.07.016>
9. *Орданьян С.С., Дмитриев А.И., Бижев К.Т., Степаненко Е.К.* Взаимодействие в системе  $B_4C-ZrB_2$  // Порошковая металлургия. 1988. № 1. С. 41–43.
10. *Mestvirishvili Z., Bairamashvili I., Kvatchadze V., Rekhviashvili N.* Thermal and Mechanical Properties of  $B_4C-ZrB_2$  Ceramic Composite // J. Mater. Sci. Eng., B. 2015. V. 9–10. P. 385–393. <https://doi.org/10.17265/2161-6221/2015.9-10.007>
11. *Chakraborty S., Debnath D., Mallick A.R., Das P.K.* Mechanical, Tribological, and Thermal Properties of Hot-pressed  $ZrB_2-B_4C$  Composite // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2014. V. 9. P. 1–9. <https://doi.org/10.1111/ijac.12290>
12. *Dudina D.V., Hulbert D.M., Jiang D., Unuvar C., Cytron S.J., Mukherjee A.K.* In Situ Boron Carbide–Titanium Diboride Composites Prepared by Mechanical Milling and Subsequent Spark Plasma Sintering // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. № 10. P. 3569–3576. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2563-8>
13. *Nikzad L., Licheri R., Ebadzadeh T., Orrù R., Cao G.* Effect of Ball Milling on Reactive Spark Plasma Sintering of  $B_4C-TiB_2$  Composites // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 8. P. 6469–6480. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.024>
14. *Hulbert D., Jiang M.D., Dudina D.V., Mukherjee A.K.* The Synthesis and Consolidation of Hard Materials by Spark Plasma Sintering // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. V. 27. № 2. P. 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.011>
15. *Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov A.I.* Synthesis and Characteristics of the  $B_4C-ZrB_2$  Composites // Lett. Mater. 2017. V. 7. № 4. P. 398–401. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-398-401>
16. *Guo W.-M., Wu L.-X., You Y., Lin H.-T., Zhang G.-J.* Three-Step Reactive Hot Pressing of  $B_4C-ZrB_2$  Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 4. P. 951–957. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.022>
17. *Huang S., Vanmeensel K., van der Biest O., Vleugels J.* In Situ Synthesis and Densification of Submicrometer-Grained  $B_4C-TiB_2$  Composites by Pulsed Electric Current Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 4. P. 637–644. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.028>
18. *Skorokhod V., Krstic V.* High Strength-High Toughness  $B_4C-TiB_2$  Composites // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. P. 237–239. <https://doi.org/10.1023/A:1006766910536>
19. *Wang Y.-J., Peng H.-X., Ye F., Zhou Y.* Effect of  $TiB_2$  Content on Microstructure and Mechanical Properties of in-situ Fabricated  $TiB_2/B_4C$  composites // Trans. Non-ferrous Met. Soc. China. 2011. V. 21. № 2. P. 369–373. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61608-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61608-7)
20. Свойства элементов. Ч. 1. Справ. изд. / Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
21. *Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наук. думка, 1973. 272 с.

22. Физико-химические свойства окислов. Справ. изд. / Под общ. ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
23. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 558 с.
24. Кузнецов Ф.А., Смирнова Т.П. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники. Новосибирск: СО РАН, 2013. 176 с.
25. Суляева В.С., Шестаков В.А., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л. Синтез пленок диборида циркония и гетероструктур  $ZrB_2/VC_xN_y$  // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 146–152.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18020057>
26. Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л. Термодинамическое моделирование осаждения борсодержащих пленок из газовой фазы с использованием  $V(OAlk)_3$  // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 11. С. 1983–1990.
27. Киселева Н.Н. Компьютерное конструирование неорганических соединений. Использование баз данных и методов искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005. 289 с.
28. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С., Бергман Г.А., Байбуз В.Ф., Иорши В.С., Юрков Г.Н., Горбов С.И., Назаренко И.И., Дорофеева О.В., Куратова Л.Ф., Осина Е.Л., Гусаров А.В., Леонидов В.Я., Пржевальский И.Н., Рогацкий А.Л., Ефремов Ю.М., Рябова В.Г., Цицерман В.Ю., Хайт Ю.Г., Шенявская Е.А., Ефимов М.Е., Кулемза В.А., Ходеев Ю.С., Томберг С.Э., Вдовин В.Н., Якобсон А.Я., Демидова М.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание. Т. IV. Кн. I. М.: Наука, 1982. 623 с.

УДК 544.076.32(54.05+543.55)

## МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ $Mn_xO_y$ /МУНТ

© 2021 г. Ю. А. Захаров<sup>1</sup>, Г. Ю. Сименюк<sup>1</sup> \*, Е. В. Качина<sup>1</sup>,  
Ю. Н. Дудникова<sup>1</sup>, В. Г. Додонов<sup>1</sup>, З. Р. Исмагилов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО Российской академии наук,  
Советский пр., 18, Кемерово, 650000 Россия

\*e-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.09.2020 г.

После доработки 10.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

В работе восстановлением С-матрицей (многостенные углеродные нанотрубки – МУНТ) перманганата калия из водных растворов получены и охарактеризованы наноструктурированные композиты (НСК)  $Mn_xO_y$ /МУНТ. Методами РФА, МУРР, сорбционной порометрии (СП), РЭМ, ПЭМ изучены морфология и текстура МУНТ и НСК на их основе с целью выяснения влияния  $Mn_xO_y$ -наполнителя на их свойства и на электроемкостные характеристики композитных электродов в модельных ячейках суперконденсаторов (СК). Сопоставление результатов ПЭМ, МУРР и СП показало, что МУНТ имеют узкие распределения по размерам диаметра каналов (2–5 нм), внешнего диаметра (18–23 нм) и толщины стенок (2–12 нм). При этом сплетения (“волокна”) нанотрубок формируют мезо- и макропоры (20–80 нм), вероятно, шелевидной формы. В НСК частицы наполнителя формируются в виде нанотолщинных квазицеллюлоз из нанокристаллитов  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ , а также в виде агрегатов на поверхности доступных для электролита внутренних каналов и на внешней поверхности МУНТ и частично блокируют каналы МУНТ. Размеры агрегатов и эффект блокировки каналов и мезопор возрастают с увеличением температуры получения НСК и содержания  $Mn_xO_y$ -наполнителя. Электрическая емкость НСК в потенциальном окне  $\pm 1$  В выше емкости МУНТ ввиду вклада псевдоемкости при протекании на поверхности НСК редокс-процессов с участием  $Mn_xO_y$ . При оптимальном содержании наполнителя (около 5 мас. % по Mn) происходит возрастание емкости НСК-электродов в 1.5 (при  $v = 10$  мВ/с) и 2.5 (при  $v = 80$  мВ/с) раза по сравнению с МУНТ-электродами.

**Ключевые слова:** наноструктурированные композиты, оксиды марганца, углеродные нанотрубки, электродные материалы, суперконденсаторы

DOI: 10.31857/S0002337X21050110

### ВВЕДЕНИЕ

В работах, посвященных получению и исследованию свойств углерод-матричных наноструктурированных композитов (НСК) [1–8], многочисленность которых в значительной мере связана с доказанной перспективностью их использования в качестве электродных материалов суперконденсаторов (СК) [7–17], слабоизученными остаются вопросы влияния морфологии НСК (пористой структуры, форморазмерных характеристик наночастиц наполнителей, их агрегирования, топографии размещения на поверхности матриц, включая блокировку пор) на накопление электрического заряда при их поляризации. Связано это в значительной степени с методическими сложностями привлечения прямых методов (прежде всего ПЭМ высокого разрешения) и слабым использованием, вероятно, единственно доступного для

рассмотрения НСК интроскопического метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР), а также со сложностью морфологии НСК на основе высокопористых матриц с широкими распределениями пор по размерам и формам.

В то же время ясно, что морфологические характеристики НСК, существенно влияющие на величину поверхности как сформированных в матрице наночастиц наполнителей, так и не занятых ими участков матрицы, а также на доступность для электролита тех и других, относятся вследствие этого к факторам, определяющим электроемкостные свойства нанокompозитов как в части формирования двойного электрического слоя (ДЭС), так и в части величины т. н. псевдоемкостной составляющей.

Эти задачи удобнее рассматривать, изучая НСК на основе многостенных углеродных нанотрубок

(МУНТ) с возможно более узким распределением по размерам, т. к. их моноформенность упрощает архитектуру пор (до преимущественной реализации шелевидных мезопор), а, как правило, больший, чем у одностенных нанотрубок, диаметр внутреннего канала делает его доступным для электролита.

В настоящей работе рассмотрены вызванные введением в МУНТ наночастиц  $Mn_xO_y$  (один из наиболее эффективных наполнителей для создания композитных электродов СК [7, 8, 12–15, 17 и др.]) изменения морфологии и текстуры углеродных нанотрубок, охарактеризованы НСК  $Mn_xO_y$ /МУНТ и рассмотрено влияние морфологически-текстурных параметров композитов и присутствия электрохимически активного в заданном потенциальном окне наполнителя на электроемкостные свойства композитных электродов в модельных ячейках СК.

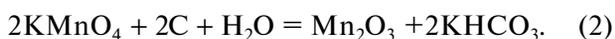
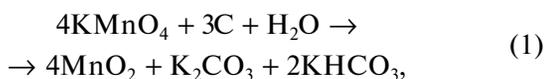
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве углеродной матрицы для создания наноструктурированных композитов использовали полученные из пропан-бутановой смеси в присутствии катализаторов МУНТ [18]. Для удаления примесей катализатора МУНТ обрабатывали смесью азотной и соляной кислот. МУНТ были подвергнуты обработке озоном [15].

**Получение нанокompозитов.** Нанокompозиты получали восстановлением перманганата калия из водных растворов на поверхности как исходных (МУНТ), так и функционализированных озонированием (МУНТ-*f*) углеродных нанотрубок, без введения дополнительных восстановителей. При варьировании содержания оксидов марганца в композитах и температуры восстановления получены образцы НСК на основе МУНТ и МУНТ-*f*, наполненные оксидами марганца (содержание марганца в композитах 2, 5, 10 мас. %), при температурах процесса 25, 60, 80°C.

Для приготовления растворов реагентов при получении НСК использовали  $KMnO_4$  квалификации “ч. д. а.”.

Навеску матрицы помещали в стакан, добавляли водные растворы перманганата калия, выдерживали смесь в течение 1 ч при заданной температуре. Об окончании реакции судили по обесцвечиванию раствора перманганата калия. Получение оксидов марганца происходит по следующим окислительно-восстановительным реакциям [19–21]:



Известно [20], что на углеродной поверхности возможно разложение перманганата калия до ок-

сида марганца(VI) и кислорода по следующей реакции:



Кроме того, под действием  $KMnO_4$  может происходить формирование и окисление уже имеющихся на поверхности углеродного материала кислородсодержащих функциональных групп (фенольных, альдегидных, лактонных, кислотных и др.), которое в нейтральной среде также сопровождается образованием оксидов марганца.

Полученный композит переносили на фильтр, многократно промывали дистиллированной водой и сушили при стандартных условиях до постоянного веса.

**Методы исследования свойств МУНТ и НСК.** Исходные МУНТ и нанокompозиты на их основе были изучены комплексом взаимодополняющих физико-химических методов.

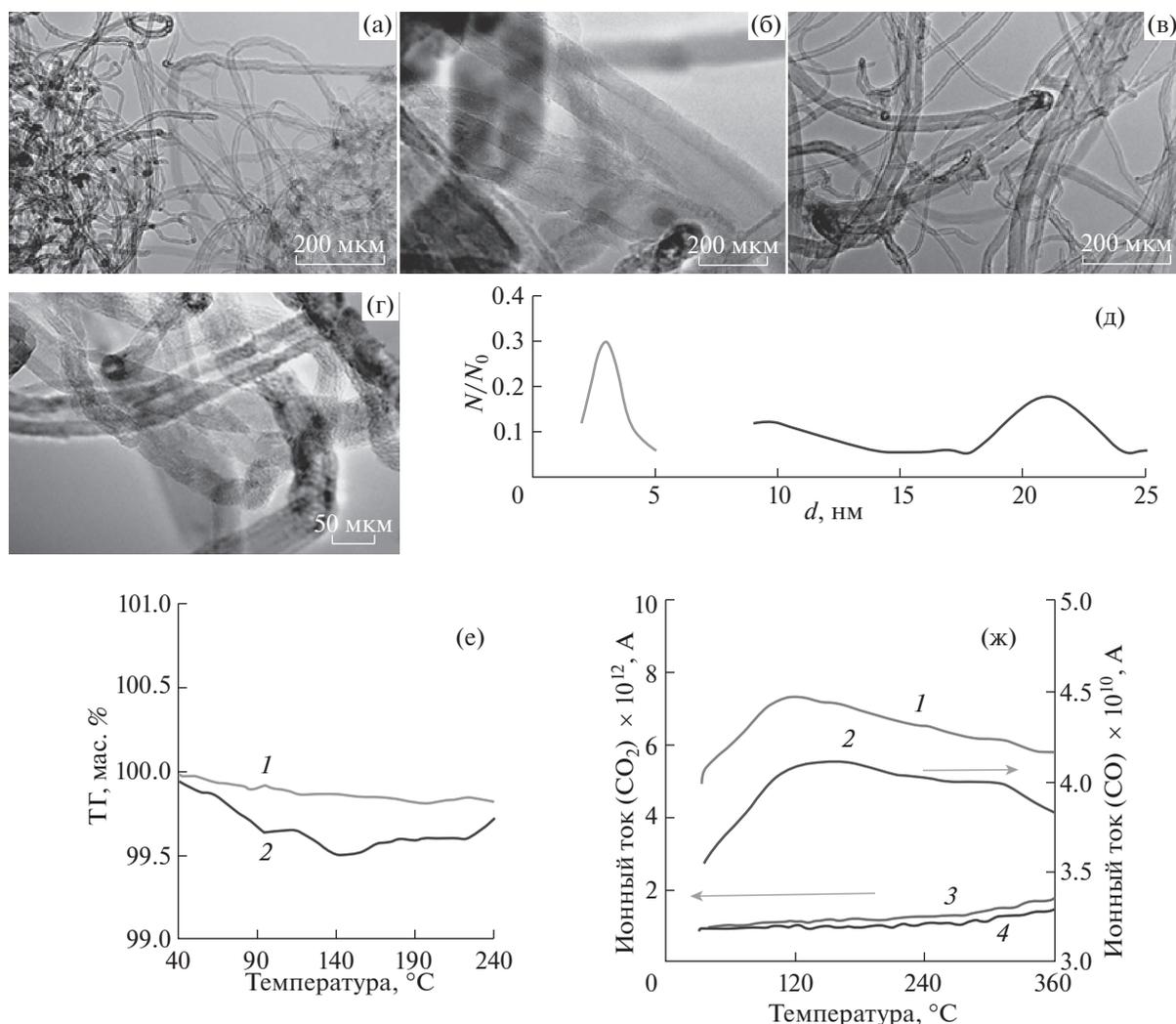
Фазовые составы и размеры кристаллитов оксидных фаз оценивали методом рентгенодифракционного анализа с использованием дифрактометра “Дифрей 401” (Россия) в железном ( $\lambda = 1.93728$  нм) и медном ( $\lambda = 1.54180$  нм) характеристических излучениях (для сравнения).

Элементный состав НСК анализировали методами рентгенфлуоресцентного анализа на приставке с энергодисперсионным детектором к дифрактометру “Дифрей 401” и оптической атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно связанной плазмой на приборе iCAP-6500 DUO (Великобритания).

Дифференциальный термоанализ проводили на дериватографе NETZSCH STA 409 PC/PG (Германия), сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром (ДМС-анализ), фиксируя одновременно изменения массы (ТГ), тепловые эффекты процессов, протекающие в системе (ДТА), и осуществляя масс-спектрометрический анализ (МСА) с определением состава выделяющихся газообразных продуктов. Измерения проводили в вакууме  $10^{-4}$  мбар при нагреве образцов (10–20 мг) со скоростью 10°C/мин.

МУРР фиксировали на дифрактометре КРМ-1 (Россия) “на просвет” в железном характеристическом излучении с подсчетом импульсов в точках в интервале углов  $0.05^\circ - 6^\circ$  по  $2\theta$  ( $0.002 - 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ). Для измерения МУРР образцы приклеивали тонким слоем (~100 мкм) к окошку кюветы, которая вакуумировалась до  $10^{-4}$  мбар. Обработка полученных данных и построение кривых распределения неоднородностей по размерам проводились согласно [22].

Микроструктуру образцов изучали на электронном микроскопе JEOL JEM 2100 (Япония) в светлопольном режиме. Навески образцов (50–100 мкг) помещались на препаративной сетке



**Рис. 1.** Микрофотографии РЭМ (а, в) и ПЭМ (б, г) неозонированных (а, б) и озонированных (в, г) МУНТ; распределения по размерам диаметров внутренних каналов и внешних диаметров МУНТ (д); данные ТГ (е): 1 – неозонированный, 2 – озонированный образец и масс-спектрометрии выделяющихся газообразных продуктов (з): 1 и 3 – озонированные, 2 и 4 – неозонированные образцы.

(TEM-grids) с нанесенным на их поверхность тонким слоем углерода и при получении изображений с высоким разрешением формировались с помощью иглы в поле оптического микроскопа в виде рассматриваемых “на просвет” слоев.

Параметры пористой структуры объектов исследовали на адсорбционном газовом анализаторе ASAP 2020 Micromeritics. Изотермы адсорбции–десорбции азота измеряли в области  $p/p_0 = 10^{-3} - 0.995$ ; удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) определяли по методу БЭТ, объемы микропор и мезопор – методами t-Plot и ВЖН [23]. Распределение объема пор по размерам рассчитывали в программе SAIEUS (демонстрационная версия) [24] по кривой адсорбции методом 2D-NLDFT в модели щелевидных пор и по кривой десорбции методом ВЖН. Ошибка измерений составляла 5–7%.

Электродные характеристики МУНТ и НСК определяли методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата Parstat 4000A (Princeton Applied Research, USA) в потенциальном окне от  $-1$  до  $+1$  В при скоростях развертки потенциала 10, 20, 40 и 80 мВ/с. Методика расчета емкостных характеристик приведена в [7, 25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеризация МУНТ.** На электронных микрофотографиях МУНТ наблюдаются отдельные многостенные С-трубки и составленные из них сплетения (рис. 1).

Анализ 55 изображений высокого разрешения позволил построить распределения по размерам

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа МУНТ и НСК

Образец	МУНТ- <i>f</i>	Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /МУНТ 10%, 100°C*
Mn	–	11.7 ± 0.2%
Co	0.12 ± 0.1%	0.12 ± 0.01%
Fe	0.15 ± 0.1%	0.19 ± 0.01%
Mo	0.06 ± 0.01%	0.04 ± 0.01%

\* Указаны температура получения композита и содержание (здесь и далее по тексту) в НСК марганца в мас. % (ввиду переменного состава Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>).

внешнего диаметра и диаметра внутренних каналов МУНТ (рис. 1д) и показать, что они являются узкими в отличие от широкого разброса трубок по их длинам. Толщина стенок нанотрубок составляет от 3–4 до 10–11 нм; стенки составлены из различных на ПЭМ 5–12 графеноподобных слоев. Озонирование трубок не приводит к заметным изменениям их формо-размерных характеристик; для части МУНТ наблюдается лишь удаление торцевых пробок (эффект вскрытия трубок).

Наблюдаемый качественно, представляющий опасность для ПЭМ, частичный унос в колонне микроскопа наночастиц Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> с внешней поверхности МУНТ не позволил, к сожалению, получить устойчивые качественные электронные изображения НСК Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ, в отличие от реализованных для чистых МУНТ и НСК на основе МУНТ, наполненных наночастицами оксидов, гидроксидов кобальта, никеля и биметаллических структур [26, 27].

СННО-анализ показал наличие захваченного (сорбированного) кислорода в нефункционализированных МУНТ в количестве 0.74 ± 0.05 мас. % и возрастание его содержания в МУНТ после озонирования до 1 ± 0.03 мас. %.

В согласии с этими результатами ТГ-анализ показал, что уменьшение массы МУНТ-*f* при прогреве образца до 350°C превышает аналогичное для неозонированной матрицы на 0.25–0.35% (рис. 1е); при этом, согласно МСА, ТГ-эффект вызван термодесорбцией CO<sub>2</sub> и CO, что свидетельствует об образовании при озонировании на поверхности МУНТ дополнительного количества кислородсодержащих функциональных групп. Присутствие в С-матрице и в полученных на ее основе НСК примесей в незначительных количествах (табл. 1) – вероятно, результат неполного их удаления на стадии кислотной очистки; установленное анализом содержание марганца практически соответствует заложенному.

**Рентгенофазовый анализ.** На дифрактограммах НСК при содержании наполнителя более 2% фиксируется серия дифракционных максимумов

при 41.9°, в области 44°–53°, при ≈60°, 63° а также ряд максимумов в областях 66°–75° и 77°–82° по 2θ, слабовыраженных на фоне широких рефлексов матрицы (рис. 2а, Fe-излучение). Согласно базам PDF, в рассматриваемой области углов 2θ должны фиксироваться рефлексы основных фаз оксидов марганца (при их наличии): MnO (орторомбическая и кубическая сингонии), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (орторомбическая, гексагональная и кубическая кристаллические решетки), MnO<sub>2</sub> (гексагональная, кубическая, орторомбическая, тетрагональная кристаллические решетки) и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (кубическая, орторомбическая и тетрагональная кристаллические решетки).

Согласно же данным [8, 12], при восстановлении KMnO<sub>4</sub> углеродной матрицей образуются преимущественно MnO<sub>2</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, ввиду обилия вероятных кристаллических структур оксидов марганца и их наноразмерности идентификация оксидов по рентгendifракционным данным затруднительна. Можно лишь отметить, что основная часть фиксируемых рефлексов присуща MnO<sub>2</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Судя по уширению рефлексов (например, рис. 2б), размеры оксидных частиц находятся в области единиц нм. Озонирование матриц, варьирование температуры получения НСК и количества наполнителя не оказывают существенного влияния на размеры кристаллитов и фазовый состав оксидов.

**Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения.** Комплекс результатов по МУРР в НСК, содержащих оптимальные для электроемкостных свойств 5% наполнителя, представлен на рис. 3.

Видно, что профили кривых рассеяния, как и рассчитанных из них функций распределений неоднородностей по размерам (ФНР) в исходных матрицах и НСК в области размеров до 40 нм весьма близки, не зависят от функционализации матрицы и температуры получения НСК (20–80°C) рис. 3в, 3ж. Более существенно температура получения и обработка реакционной смеси ультразвуком влияют на ФНР в области больших размеров неоднородностей (рис. 3г, 3з): с увеличением температуры их размер возрастает; обработка ультразвуком приводит дополнительно к формированию крупных образований (200–300 нм).

Первый максимум на ФНР (рис. 3б, 3е) в матрицах (5 нм) соответствует среднему значению диаметра внутреннего канала С-трубок, определенному по результатам ПЭМ (рис. 1д), а второй – области значений диаметра трубок, что является основанием для их идентификации.

На разностных кривых всех образцов НСК наблюдается несколько максимумов в этой области размеров.

Можно предположить, что при автовосстановлении KMnO<sub>4</sub> из водного раствора на поверхно-

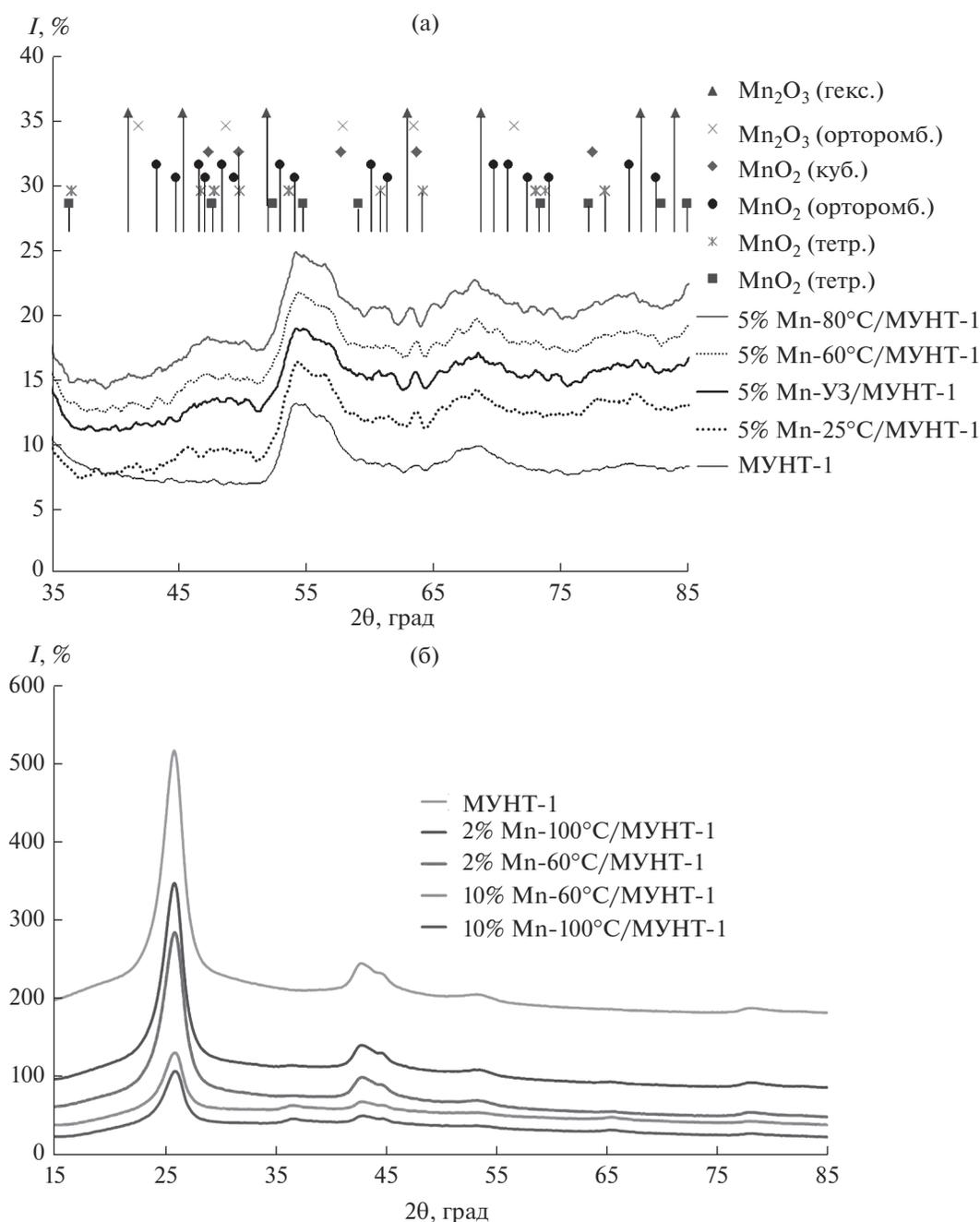


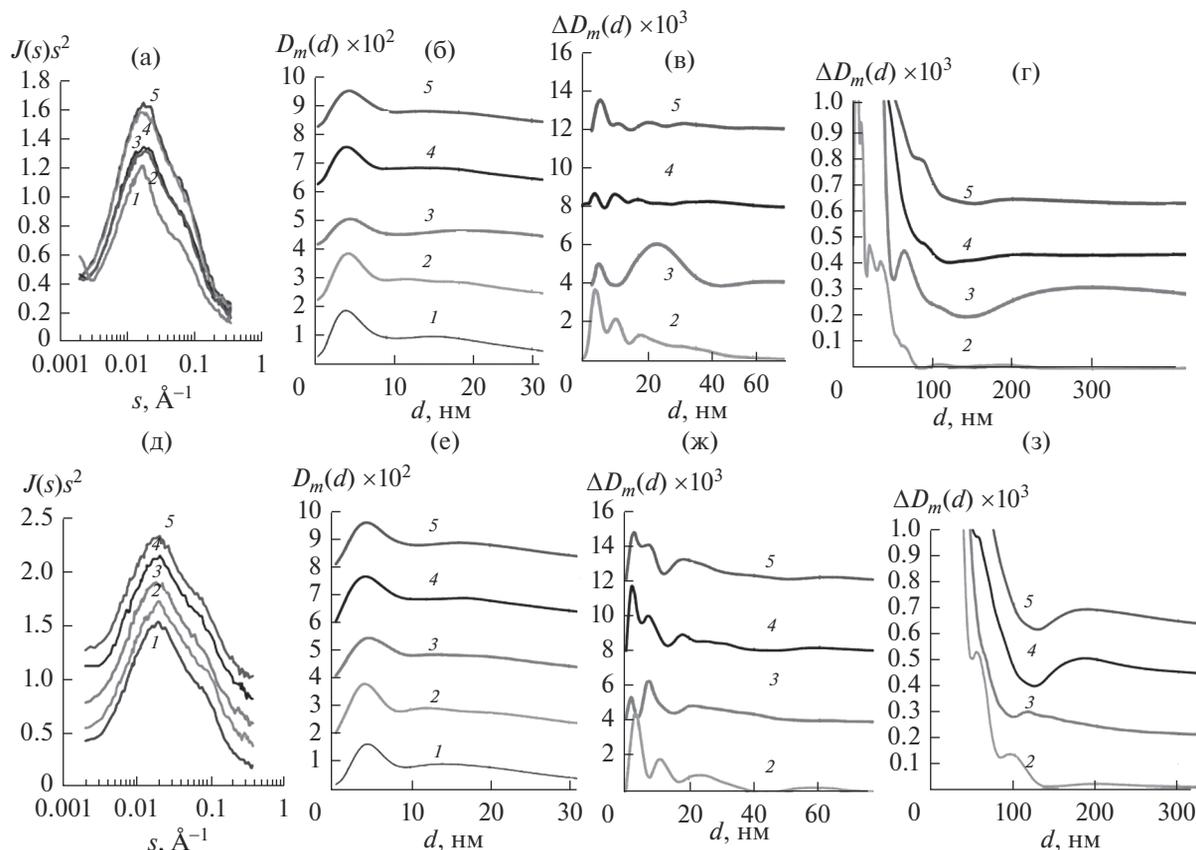
Рис. 2. Дифрактограммы на железном (а) и медном (б) характеристическом излучении МУНТ и НСК с  $Mn_xO_y$ .

сти каналов С-трубок  $Mn_xO_y$  формируется в виде декорирующих каналы нанотолщинных квази пленок с образованием двух областей с последовательностью границ раздела фаз с различными электронными плотностями (рассеивающими способностями): воздух/ $Mn_xO_y$ ,  $Mn_xO_y$ /углерод (стенка трубки) и углерод/воздух. Это должно приводить к образованию наблюдаемой тонкой структуры на ФРНР.

Характерные для НСК максимумы на разностных ФРНР в области 20 нм естественно связать с

формированием слоев  $Mn_xO_y$  при восстановлении  $KMnO_4$  на внешних стенках С-трубок, а эффекты на рис. 3г и 3з – с образованием крупных агрегатов наполнителя, размер которых возрастает с увеличением температуры синтеза НСК и в результате обработки реакционной среды ультразвуком.

**Текстуальные характеристики МУНТ и НСК.** Результаты сорбционной порометрии показывают (рис. 4, табл. 2), что использованные в качестве



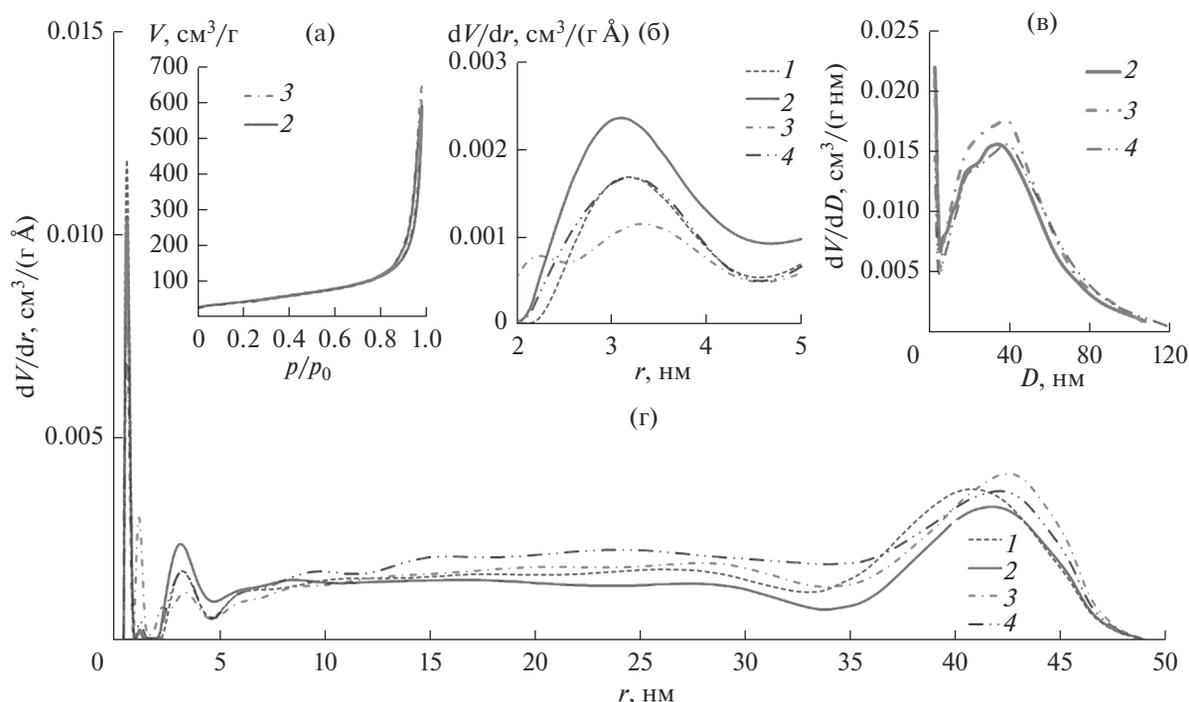
**Рис. 3.** Экспериментальные спектры МУРР (а, д), ФНРР (б, е), разностные ФНРР (в, г, ж, з) (получены вычитанием ФНРР в композитах и МУНТ) для НСК на основе МУНТ (а–г) и МУНТ-*f*(д–з); кривые 1 – МУНТ, 2 –  $Mn_xO_y$ /МУНТ получен при 20°C, 3 –  $Mn_xO_y$ /МУНТ получен при 20°C с ультразвуковой обработкой, 4 –  $Mn_xO_y$ /МУНТ получен при 80°C, 5 –  $Mn_xO_y$ /МУНТ получен при 60°C.

матрицы МУНТ являются преимущественно мезопористым материалом (IV тип по классификации IUPAC) с распределением пор по размерам, показанным на рис. 4б–4г. Оцененные в рамках разных приближений величины  $S_{уд}$  и объемов пор близки, что говорит о корректности расчетов. Озонирование приводит к некоторому уменьшению объема микропор, вероятно, в связи с образованием поверхностных функциональных групп и в целом слабо влияет на мезопористость, вызывая некоторое увеличение объема мезопор размером около 4 нм. В этой области (2–5 нм) на кривых распределения пор по размерам имеется отчетливо выраженная мода. Хорошее соответствие ее положения установленным методами ПЭМ и МУРР значениям диаметра внутреннего канала С-трубок и отмеченный отклик на вскрытие МУНТ при озонировании позволяют с высокой достоверностью отнести ее именно к каналам. Поры с широким распределением по размерам в области 30–800 нм относятся, вероятно, к оксидным агрегатам на внешней поверхности трубок, фиксируемым методом МУРР. Для них характерен тип НЗ капиллярно-конденсированного ги-

стерезиса, указывающий на преобладание щелевидных мезопор. Формирование пор такого вида является наиболее вероятным для состоящих из протяженных нанотрубок волокон.

Введение  $Mn_xO_y$ -наполнителя приводит к блокировке микропор, пропорционально введенному количеству оксида уменьшению объема отвечающих внутренним каналам трубок мезопор ввиду отмеченного МУРР формирования в каналах оксидных квази пленок. Наблюдаются также уменьшение объема мезопор в области размеров 20–42 нм – вероятно, ввиду блокировки оксидными агрегатами (при их формировании на поверхности МУНТ) щелевидных пор в волокнах (сплетениях) МУНТ, а также незначительное возрастание объема более крупных пор в увеличившихся, согласно данным МУРР, агрегатах наполнителя. В итоге наблюдается увеличение общего объема мезопор и их среднего размера (рис. 4в, 4г, табл. 2).

**Электрохимические свойства МУНТ и НСК.** Форма циклических вольтамперных (ЦВА) кривых для симметричных ячеек с электродами из нефунк-



**Рис. 4.** Типичная изотерма низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для МУНТ и НСК (а); рассчитанные методом 2D-NLDFT в модели шелевидных пор распределения пор по размерам в матрицах МУНТ и НСК в диапазоне 2–5 нм, соответствующем диаметру каналов С-трубок (б), распределения пор по размерам, рассчитанные методом ВПН по кривой десорбции (в); распределения пор по размерам, рассчитанные методом 2D-NLDFT в области микро- и мезопор (г): 1 – МУНТ, 2 – МУНТ-*f*, 3 –  $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-}f$  (2%), 4 –  $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-}f$  (10%).

функционализированных МУНТ (рис. 5а) близка к прямоугольной со слабо выраженными максимумами в областях  $\approx \pm 0.9$  В, которые более заметны на кривых ЦВА с электродами из МУНТ-*f* (рис. 5б). Это говорит о накоплении электрического заряда преимущественно в ДЭС на границе раздела электрод/электролит с незначительными, возрастающими при функционализации МУНТ вкладами псевдоемкостной составляющей, связанной с протеканием redox-электродных процессов с участием электрохимически активных в выбранном потенциальном окне кислородсодержащих функциональных групп на поверхности МУНТ. Их наличие и возрастание количества при озонировании показано методами ТГ и ДМС, а также СНО-анализом.

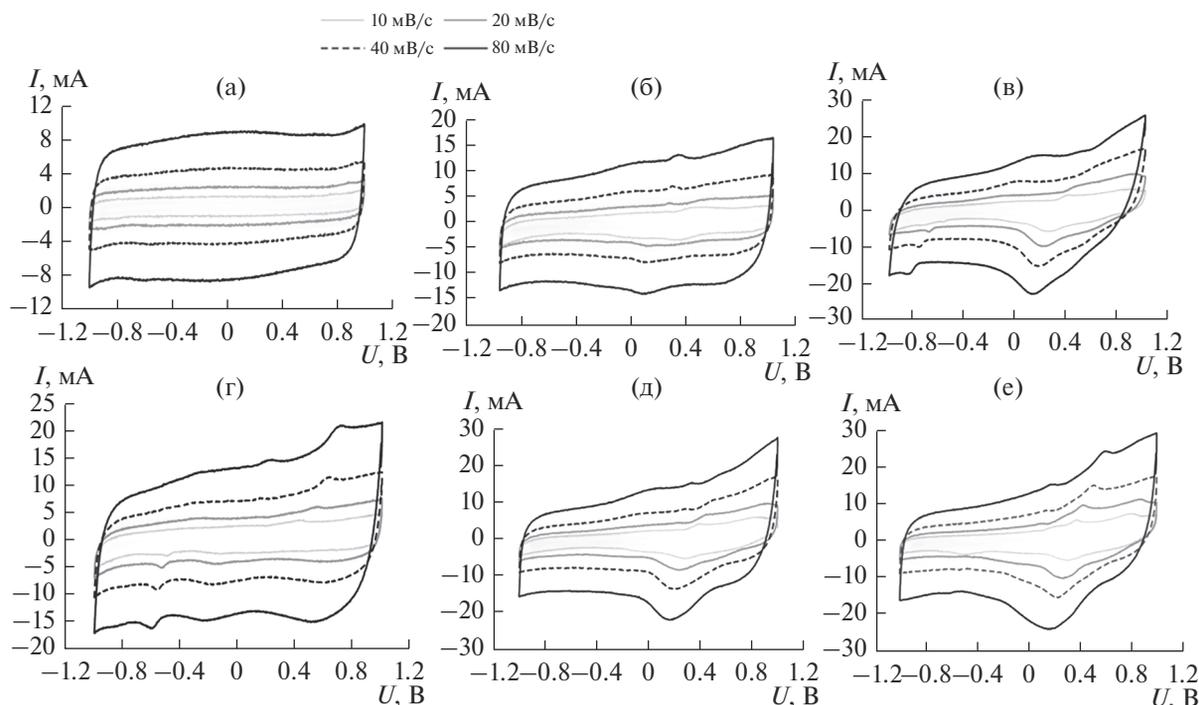
На зависимости найденных из кривых ЦВА значений емкости от скорости сканирования потенциала отчетливо выделяются два участка (рис. 6). При скорости сканирования более  $\approx 20$  мВ/с электрическая емкость электродов из МУНТ, МУНТ-*f* практически не зависит от скорости сканирования, при меньших скоростях отчетливо наблюдается возрастание емкости при уменьшении скорости. Первую область естественно связать с безинерционным накоплением электрического заряда в ДЭС, вторую – с реализуемым вкладом относительно медленных redox-реакций на электродах с участием поверхностных групп. Этому соответствуют результаты СНО-анализа и данные ТГ- и масс-спектрометрии чистых и функционализированных матриц, показавшие наличие захвачен-

**Таблица 2.** Текстуальные характеристики МУНТ и НСК

Образец	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{микро}}$ **, см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{мезо}}$ **, см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{пор}}$ , Å
МУНТ	169	0.030	0.763	190
МУНТ- <i>f</i>	165	0.020	0.816	192
$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-}f$ , 2%, 60°C*	169	0.002	1.013	233
$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-}f$ , 10%, 60°C*	166	0.005	0.940	223

\* Указаны содержание Mn в НСК и его температура получения.

\*\* При  $p/p_0 = 0.9777$ .

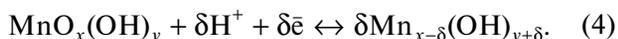


**Рис. 5.** Кривые ЦВА симметричных ячеек с электродами из МУНТ (а), МУНТ-*f* (б); асимметричных ячеек с рабочими электродами  $Mn_xO_y/MUNT$  (в, г),  $Mn_xO_y/MUNT-f$  (д, е), полученными при 60 (в, д), 80°C (г, е).

ного (хемисорбированного) матрицей кислорода и увеличение его содержания в функционализированной матрице, симбатное с возрастанием в ней эффекта увеличения емкости с уменьшением скорости сканирования в области <math>20-22 \text{ мВ/с}</math>.

Кривые ЦВА асимметричных ячеек с рабочими электродами из НСК заметно отличаются от фиксируемых для МУНТ и зависят от состава композита (количества наполнителя), температуры получения НСК и, в меньшей мере, от функционализации матрицы. На рис. 6 приведены типичные кривые, полученные при комбинациях этих условий, обеспечивающих максимальные значения емкости.

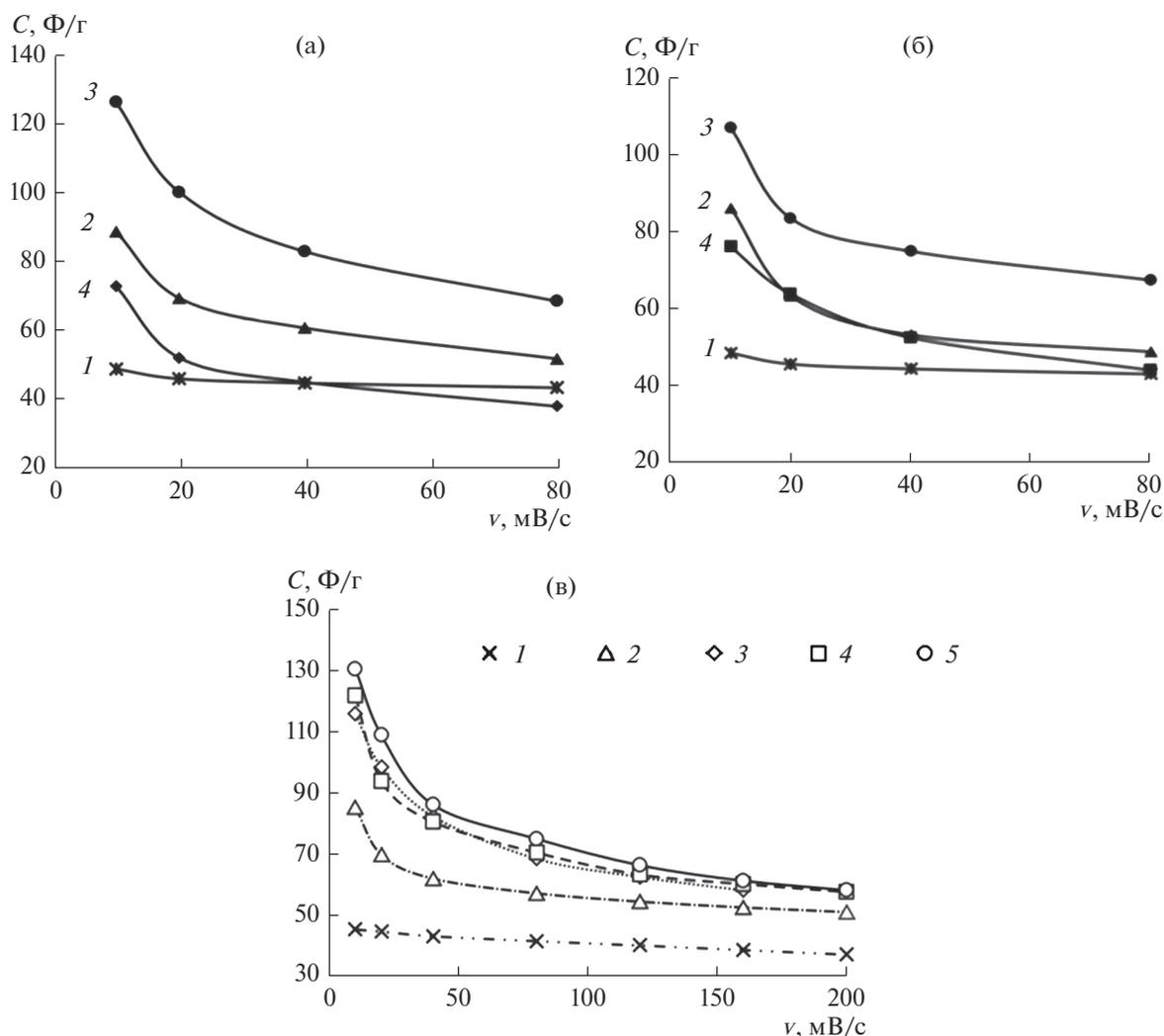
Общим является наличие на кривых ЦВА по меньшей мере двух псевдоемкостных участков в областях потенциалов  $\approx \pm 0.2$  и  $\pm 0.6-0.8 \text{ В}$ , обусловленных протеканием электродных реакций [13]:



На зависимостях  $C-v$  (рис. 6) отчетливо наблюдается возрастание электрической емкости НСК относительно МУНТ с увеличением эффекта при уменьшении скорости сканирования потенциала и зависимость емкости от скорости сканирования. Возрастание емкости – итог реализации псевдоемкостной составляющей; характер зависимости  $C-v$  может быть результатом либо изменения вклада электродных реакций (4)

при варьировании скорости развертки (при протекании их с разными скоростями), либо наличия в НСК участков поверхности с различной доступностью для электролита (при протекании электродных реакций в режиме лимитирования диффузией ОН-групп в электролите).

Наблюдение на кривых ЦВА характерных (одинаковых по своей природе) “псевдоемкостных” пиков при всех рассмотренных скоростях сканирования потенциала и изложенные ранее результаты, свидетельствующие о непростой морфологии НСК, позволяют считать более вероятной “морфологическую” природу этого эффекта. Полученные данные о морфологии и топологии НСК позволяют в первом приближении выделить по степени доступности электролита к поверхности слагающих композиты частиц четыре вида поверхности: поверхность МУНТ (каналы, внешние стенки трубок), накопление заряда на которой происходит по механизму формирования ДЭС; поверхность наночастиц наполнителя, расположенных в каналах трубок; внешнюю поверхность гидроксидных агрегатов, сформированных на МУНТ; и поверхность пор в  $Mn_xO_y$ -агрегатах; в последних трех случаях электрический заряд при поляризации накапливается вследствие протекания электродных реакций типа (4). Очевидно, что доступность электролита ниже для второго и четвертого видов поверхности. При сравнительно высоких скоростях сканирования потенциала емкость НСК



**Рис. 6.** Зависимости от скорости сканирования потенциала удельной электрической емкости НСК-электродов на основе МУНТ (а), МУНТ-*f* (б, в), полученных при 60 (а) и 80°C (б), с содержанием Mn 2 (2), 5 (3), 10% (4); содержащих 5% Mn, полученных при температурах 25 (2), 60 (4), 80°C (5) и при воздействии УЗ (3) (в); кривые 1 – емкости симметричных ячеек с электродами из С-матрицы.

включает в основном емкость ДЭС на непокрытых  $Mn_xO_y$  участках поверхности МУНТ и электрохимическую составляющую, обусловленную протеканием реакций (4) на легкодоступной внешней поверхности оксидных агрегатов. С уменьшением скорости развертки все более заметным становится вклад составляющих, связанных с реализацией диффузионно-контролируемых реакций (4) на относительно труднодоступных поверхностях пор в  $Mn_xO_y$ -агрегатах и оксидных наночастиц, расположенных внутри каналов МУНТ.

Реальность вклада последних основана на анализе результатов ПЭМ, показавших вскрытие при функционализации МУНТ внутренних каналов трубок, и симбатном с этим возрастанием емкости МУНТ в области малых скоростей скани-

рования потенциала. Эти данные и сам факт формирования нанотолстых оксидных слоев в канале говорят о доступности для электролита внутренних каналов МУНТ, а следовательно, об ожидаемом влиянии на емкость модифицирования поверхности каналов путем формирования на ней нанотолстых квази пленок  $Mn_xO_y$ . Данные порометрии показывают естественное при декорировании внутренних каналов уменьшение их объема (рис. 4), но без блокировки пор.

Наблюдаемое при возрастании температуры получения НСК от 25 до 80°C увеличение емкости (рис. 6) можно связать в области высоких скоростей сканирования потенциала с ростом объема и размеров мезопор (рис. 3в, 3г, 3ж, 3з) и увеличением ввиду этого доступности для электролита по-

верхности внешних нанослоев оксидных агрегатов, а в области низких скоростей сканирования, где возрастает роль диффузионно-контролируемых редок-реакций на относительно слабодоступных участках поверхности НСК (расположенные в глубине  $Mn_xO_y$ -агрегатов мезопоры, декорирующие каналы трубок оксидные квазиленки), — со значительными, как правило, величинами энергии активации диффузионных процессов.

Рассмотрение влияния содержания  $Mn_xO_y$ -наполнителя позволило установить в качестве оптимальной для достижения высоких значений емкости область около 5% (рис. 6). Уменьшение емкости НСК при больших содержаниях наполнителя в области относительно высоких скоростей сканирования потенциала (малоинерционное накопление заряда, в основном в ДЭС) вызвано, вероятно, возрастанием отмеченного ранее эффекта блокировки мезопор в волокнах МУНТ агрегатами наполнителя, а в области малых скоростей — отмеченным сорбиметрией (табл. 2) уменьшением объема пор в агрегатах наполнителя.

Нетривиальным фактором является близость влияния содержания оксида во всем рассмотренном диапазоне скоростей сканирования потенциала, т.е. в областях доминирования в накоплении заряда процессов как диффузионно-, так и кинетически-контролируемых. Вероятно, это является итогом изменения вкладов ряда факторов: общей мезопористости (симбатные зависимости емкости НСК и объема мезопор от содержания наполнителя), среднего размера пор (зависимости качественно подобные), размера  $Mn_xO_y$ -агрегатов, степени доступности для электролита оксидных квазиленок в каналах трубок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфология и топологические характеристики НСК  $Mn_xO_y$ /МУНТ оказывают существенное влияние на накопление электрического заряда при поляризации композитов. Их варьирование позволяет увеличить емкость композитного материала до  $\approx 1.5$  и  $2.5$  раз при скоростях сканирования потенциала 80 и 10 мВ/с соответственно.

Представленные результаты показывают возможности (пределы) изменений электрической емкости НСК на основе МУНТ при варьировании морфологии композитов, а также основные причины эффектов. Вместе с тем многостепенность С-трубок, определяющая невысокие значения удельной поверхности, пористости и электрической проводимости НСК, является основной причиной их невысоких емкостных характеристик.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проектов Минобрнауки 46.3.5 и РФФИ (20-43-420017/20), с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

Авторы благодарят А.С. Чичкань (ИК СО РАН, г. Новосибирск), Е.С. Михайлову за предоставленные образцы МУНТ, Р.П. Колмыкова за проведение элементного анализа, А.Н. Попову за проведение рентгенофазового анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернявина В.В., Бережная А.Г., Тененика О.О. Электрохимические свойства угольных электродов, модифицированных наночастицами  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ,  $K_2Co[Fe(CN)_6]$ , и их аналогов, содержащих в структуре натрий // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 5. С. 475–482.
2. Кремлев К.В., Обьедков А.М., Кетков С.Ю., Каверин Б.С., Семенов Н.М., Лопатина Т.И., Гусев С.А., Татарский Д.А., Юнин П.А. Синтез гибридных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных наночастицами железа // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 3. С. 244–248.
3. Захаров Ю.А., Исмагилов З.Р., Пугачев В.М., Воронин А.Н., Колмыков Р.П., Додонов В.Г., Манина Т.С., Барнаков Ч.Н., Самаров А.В. Наноструктурированные композиты на основе пористых углеродных матриц, наполненных кристаллитами гидроксида никеля // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 458–464.
4. Ляпунова Е.А., Наймарк О.Б., Кульков С.Н., Дедова Е.С., Соболев И.А. Структурные особенности композита диоксид циркония/многостенные углеродные нанотрубки, полученного электрофорезом // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 1. С. 23–28.
5. Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Тетерин Ю.А., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю. Морфология и состав поверхности композиционного материала:  $Mo_2C$  в углеродной матрице // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 471–478.
6. Стенина И.А., Соболев А.Н., Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Влияние источника углерода на электрохимические свойства композитов  $Li_4Ti_5O_{12}/C$ , полученных твердофазным методом // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 851–858.
7. Simenyuk G. Yu., Zakharov Yu. A., Pavelko N. V., Dodonov V. G., Pugachev V. M., Puzynin A. V., Manina T. S., Barnakov Ch. N., Ismagilov Z. R. Highly Porous Carbon Materials Filled with Gold and Manganese Oxide Nanoparticles for Electrochemical Use // Catal. Today. 2015. V. 249. P. 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.014>
8. Wang K.-W., Shen W.-J. A Facile Two-Step Method for the Fabrication of Carbon Coated Manganese Oxide Nanostructure as a Binder-Free Supercapacitor Electrode // Mater. Lett. 2019. V. 247. P. 106–110. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.128>
9. Ларичев Т.А., Федорова Н.М., Захаров Ю.А., Сименюк Г.Ю., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Качина Е.В.,

- Михайлова Е.С.* Синтез электродного материала для суперконденсатора состава углерод/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  методом терморазложения смешанных гидроксидов кобальта и никеля // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26. № 6. С. 619–624.
10. *Muhulet A., Miculescu F., Voicu S.I., Schütt F., Thakur V.K., Mishra Y.K.* Fundamentals and Scopes of Doped Carbon Nanotubes towards Energy and Biosensing Applications // *Mater. Today Energy*. 2018. V. 9. 154–186.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.05.002>
  11. *Liu Y., Jiang S.P., Shao Z.* Intercalation Pseudocapacitance in Electrochemical Energy Storage: Recent Advances in Fundamental Understanding and Materials Development // *Mater. Today Adv.* 2020. V. 7. P. 100072.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100072>
  12. *Wang J.-G., Kang F., Wei B.* Engineering of  $\text{MnO}_2$ -Based Nanocomposites for High-Performance Supercapacitors // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 74. P. 51–124.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.04.003>
  13. *Guo W., Yu C., Li S., Wang Z., Yu J., Huang H., Qiu J.* Strategies and Insights towards the Intrinsic Capacitive Properties of  $\text{MnO}_2$  for Supercapacitors: Challenges and Perspectives // *Nano Energy*. 2019. V. 57. P. 459–472.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.015>
  14. *Ajif A., Rahman S. M.H., Azad A.T., Zaini J., Islan Md A., Azad A.K.* Advanced Materials and Technologies for Hybrid Supercapacitors for Energy Storage – a Review // *J. Energy. Storage*. 2019. V. 25. P. 100852.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100852>
  15. *Сименюк Г.Ю., Захаров Ю.А., Качина Е.В., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Гайнутдинов А.Р., Помесчаная Е.С.* Влияние условий получения нанокompозитных электродных материалов  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ /МУНТ на их электроемкостные характеристики // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 6. С. 633–642.
  16. *Rajkumar M., Hsu C.-T., Wu T.-H., Chen M.-G., Hun C.-C.* Advanced Materials for Aqueous Supercapacitors in the Asymmetric Design // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2015. V. 25. № 6. P. 527–544.  
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.11.012>
  17. *Muzaffar A., Ahamed M.B., Deshmukh K., Thirumalai J.* A Review on Recent Advances in Hybrid Supercapacitors: Design, Fabrication and Applications // *Renewable. Sustainable Energy. Rev.* 2019. V. 101. P. 123–145.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>
  18. *Михайлова Е.С., Хайрулин С.Р., Сальников А.В., Кузнецов В.В., Чичкань А.С., Чесноков В.В., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р.* Разработка и создание установки каталитического синтеза углеродных наноматериалов // *Вестн. КузГТУ*. 2017. № 4(122). С. 135–147.
  19. *Xiong G., Hembram K.P.S.S., Reifengerger R.G., Fisher T.S.*  $\text{MnO}_2$ -Coated Graphitic Petals for Supercapacitor Electrodes // *J. Power Sources*. 2013. V. 227. P. 254–259.
  20. *Liu Y., Yan D., Zhuo R., Li Sh., Wu Zh., Wang J., Ren P., Yan P., Geng Zh.* Design, Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Properties of Porous Birnessite-Type Manganese Dioxide Nanosheets on Grapheme as a Hybrid Material for Supercapacitors // *J. Power Sources*. 2013. V. 242. P. 78–85.
  21. *Zhang L.L., Wei T., Wang W., Zhao X.S.* Manganese Oxide-Carbon Composite as Supercapacitor Electrode Materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. V. 123. P. 260–267.
  22. *Додонов В.Г., Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Васильева О.В.* Выявление особенностей строения поверхности наноразмерных металлических частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния // *Перспективные материалы*. 2016. № 6. С. 68–82.
  23. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* Physisorption of Gases with Special Reference to the Evolution of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
  24. NLDFT Analysis by SAIEUS program. Reference: <http://www.nldft.com/>.
  25. *Raza W., Ali F., Raza N., Luo Y., Kim K.-H., Yang J., Kumar S., Mehmood A., Kwon E.E.* Recent Advancements in Supercapacitor Technology // *Nano Energy*. 2018. V. 52. P. 441–473.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.013>
  26. *Захаров Ю.А., Качина Е.В., Федорова Н.М., Ларичев Т.А., Сименюк Г.Ю., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Зайцева Е.Ю., Якубик Д.Г., Михайлова Е.С.* Морфология и электрохимические свойства наноструктурированного композита  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ /МУНТ на основе углеродных нанотрубок // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 6. С. 590–597.
  27. *Ларичев Т.А., Федорова Н.М., Сименюк Г.Ю., Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Якубик Д.Г.* Электродный материал суперконденсаторов на основе нанокompозита углерод/кобальтат никеля, полученный методом терморазложения азидов кобальта и никеля // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 6. С. 610–617.

УДК 546.02-05539.25-26

## СИНТЕЗ СПЛАВА W–Zr–Ti ПРИ ГОРЕНИИ В СИСТЕМЕ WO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–Mg

© 2021 г. В. И. Вершинников<sup>1</sup>, \*, Д. Ю. Ковалев<sup>1</sup>, Т. И. Игнатьева<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, ул. акад. Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия\*e-mail: [vervi@ism.ac.ru](mailto:vervi@ism.ac.ru)

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 04.12.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

Исследован процесс СВС при горении многокомпонентной смеси WO<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + Mg. Установлено существенное влияние соотношения оксидов и содержания избыточного Mg на фазовый состав синтезированного материала. С увеличением содержания в шихте WO<sub>3</sub> от 7.4 до 59.6% растет адиабатическая температура горения от 1560 до 3099 К и уменьшается содержание в продукте Zr и Ti, которые переходят в твердый раствор W(Zr,Ti). Определен оптимальный состав смеси 50.6% WO<sub>3</sub> + 6.9% ZrO<sub>2</sub> + 4.5% TiO<sub>2</sub> + 38% Mg, в результате горения которой формируется полупродукт, содержащий сплав W(Zr,Ti), MgO и Mg. После кислотного выщелачивания получен однофазный твердый раствор замещения W(Zr,Ti). Результаты химического и рентгенофазового анализов показали, что состав полученного сплава близок к W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub>.

**Ключевые слова:** сплавы W–Zr–Ti, оксиды титана, циркония и вольфрама, горение, магнийтермическое восстановление

**DOI:** 10.31857/S0002337X21050092

### ВВЕДЕНИЕ

Вольфрамовые сплавы находят широкое применение в качестве жаропрочных конструкционных сплавов и используются в высоковакуумной технике, газовых турбинах и атомно-энергетических установках. Основным преимуществом вольфрамовых сплавов являются их высокие жаропрочность, износостойкость и тугоплавкость. Однако вольфрам является хрупким материалом при нормальных условиях, что делает его обработку затруднительной. Кроме того, электропроводность вольфрама существенно меньше электропроводности меди, но при высоких температурах медные контакты использовать невозможно. Поэтому в таких случаях применяют сплавы вольфрама с никелем, железом, медью или с несколькими металлами. Содержание вольфрама, как правило, составляет от 90 до 98 мас. %. Фактически, это не сплавы, а т. н. псевдосплавы. Входящие в состав вольфрамовых псевдосплавов компоненты имеют существенно различные физические свойства, главным образом, температуру плавления. Изготовить из них сплав в привычном понимании почти невозможно, т.к. при температуре плавления вольфрама большинство металлов находится в жидком или газообразном состоянии. Поэтому

псевдосплавы изготавливают методом порошковой металлургии.

В работе [1] порошки титана, циркония и вольфрама смешивались в необходимых соотношениях, образцы готовили путем дуговой плавки в атмосфере аргона. Материал несколько раз переплавляли для обеспечения однородности, затем отжигали при 1600°C в вакууме в течение 2 ч. Были получены тройные соединения Zr<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>W<sub>2</sub>, Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>W<sub>2</sub>, Zr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>W<sub>2</sub>. В работе [2] использовали порошки титана, циркония и вольфрама. Слитки массой 50 г получали в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере гелия. Для получения однородного состава слитки переплавляли не менее 4–5 раз. В работе [3] использовали метод плазменного спекания, который обеспечивает высокую скорость нагрева и охлаждения по сравнению с обычными методами спекания, в результате подавляется нежелательный рост зерна. В [3] была сделана попытка получить сплавы W–Ti с добавлением HfC или Hf путем механического легирования.

В работе [4] использовали метод, состоящий из трех этапов: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) гидридов переходных металлов; уплотнение смеси гидридов, взятых в требуемых пропорциях; дегидрирование – отжиг

**Таблица 1.** Соотношение компонентов шихты, адиабатическая температура горения и фазовый состав продукта синтеза

Состав	Состав шихты, мас. %				Весовое отношение смесей (4) + (5)	Фазовый состав продукта	$T_{ад}$ , К
	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Mg			
1	26.2	19.9	7.4	46.5	90 + 10	W⟨Zr,Ti⟩, ZrO <sub>2</sub> , Zr, ZrH, Ti	1566
2	23.3	17.7	14.9	44.1	80 + 20	W⟨Zr,Ti⟩, ZrH, Zr, Ti <sub>2</sub> ZrO	1790
3	14.6	11.0	37.2	37.2	50 + 50	W⟨Zr,Ti⟩, TiZr, Ti <sub>2</sub> ZrO	1993
4	11.6	8.8	44.7	34.9	40 + 60	W⟨Zr,Ti⟩, Zr	2139
5	5.8	4.4	59.6	30.2	20 + 80	W⟨Zr,Ti⟩, ZrO <sub>2</sub>	3099
6	4.5	6.9	50.6	38.0	80% избытка Mg к соотношению (10)	W⟨Zr,Ti⟩	2390

в вакууме уплотненных образцов. Были получены тройные сплавы Ti–Zr–Hf. Во всех известных работах использовали порошки чистых металлов.

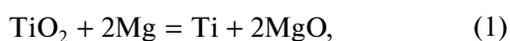
Цель настоящей работы – определение возможности получения твердого раствора на основе W в системе W–Zr–Ti методом СВС в режиме горения с восстановительной стадией с использованием оксидов TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>. Решение этой задачи позволит расширить и удешевить сырьевую базу получения псевдосплавов на основе вольфрама.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения сплава W–Ti–Zr в качестве исходного оксидного сырья использовали технический диоксид титана TiO<sub>2</sub> квалификации “ч.”; диоксид циркония ZrO<sub>2</sub>, содержание основного вещества не менее 99.5%; оксид вольфрама WO<sub>3</sub> “ч.”, содержание основного вещества 99.9%. В качестве восстановителя применяли порошок Mg, содержание основного вещества 98.5–99.5%, размер частиц меньше 250 мкм. Все концентрации компонентов в дальнейшем приводятся в мас. %.

Смешение проводилось в мельницах барабанного типа. Полученную шихту массой 300 г помещали в графитовую лодочку и поджигали с торца вольфрамовой спиралью. Горение проводили в реакторе СВС-8 в среде аргона под давлением 4 МПа.

Протекающие химические реакции в общем виде могут быть представлены следующим образом:

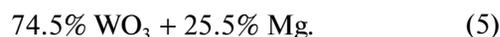


Соотношение компонентов исходной шихты рассчитывалось исходя из определенных пропорций между уравнениями (1)–(3). Весовое соотношение компонентов TiO<sub>2</sub> + 2Mg (1) и ZrO<sub>2</sub> + 2Mg (2) было постоянным и рассчитывалось на

состав 51.6% Ti + 48.4% Zr [5]. Для полного восстановления оксидов титана и циркония, а также уменьшения скорости горения в шихту вводилось 20% избытка Mg. Данное количество избыточного Mg, согласно [6], оптимально для получения однофазного сплава ZrTi. В результате весовое соотношение компонентов, участвующих в реакциях (1) и (2), задавалось как



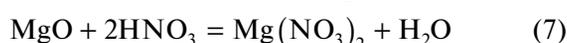
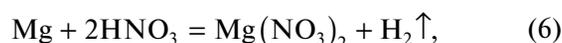
Соотношение компонентов WO<sub>3</sub> + 3Mg (3) бра-лось с 10%-ным избытком Mg



Состав исходной смеси варьировался изменением весовых пропорций смесей, отвечающих составу шихт (4) и (5) (табл. 1). В результате было приготовлено 6 смесей, каждая массой 300 г. Синтез проводили в среде аргона под давлением 4 МПа в режиме горения. В результате прохождения волны горения формировался полупродукт, содержащий оксидные и металлические фазы, соотношение которых зависело от соотношения компонентов в шихте.

Спек полупродукта, содержащий MgO и избыточный Mg, размалывали в щековой дробилке, а затем диспергировали в барабане валковой шаровой мельницы при соотношении массы полупродукта к массе шаров 1 : 5 в течение 3 ч. Кислотное выщелачивание от MgO и Mg проводили раствором азотной кислоты.

Протекающие при этом реакции



идут с выделением тепла. Процесс выщелачивания проводили в течение 1.5 ч на водяной бане при  $t = 50\text{--}60^\circ\text{C}$ . Для удаления оксида вольфрама продукт, полученный после кислотного выщелачивания, обрабатывали в 5%-ном растворе КОН в течение 30 мин. Отмывка сплава от оксида воль-

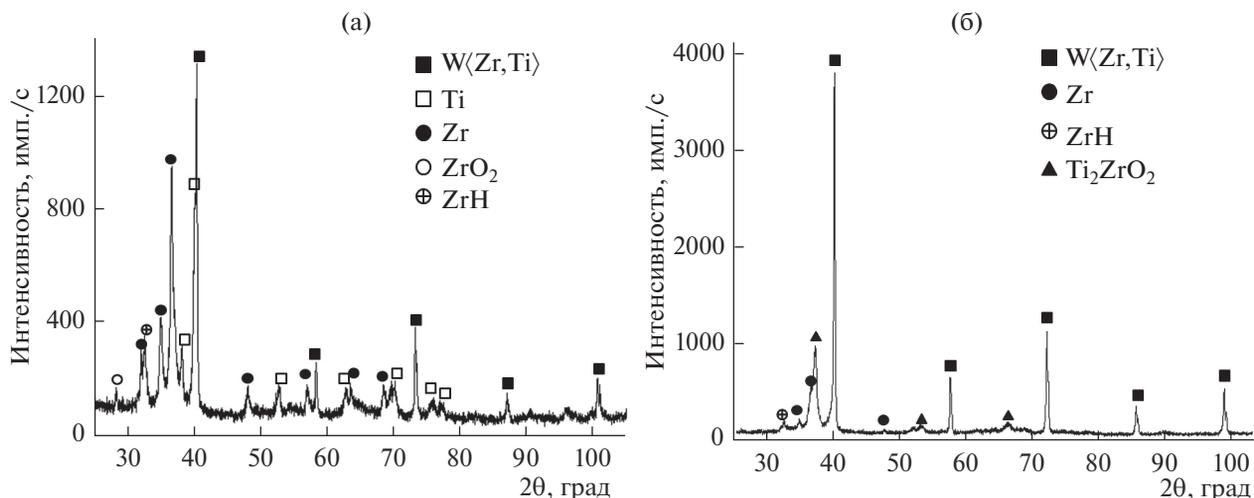


Рис. 1. Диффрактограммы продуктов, полученных при различном соотношении исходных компонентов: а – состав 1, б – 2 (см. табл. 1).

фрама протекает в соответствии со следующей химической реакцией:



Затем продукт синтеза отмывался дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

Полученные продукты исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. При расшифровке диффрактограмм использовали базу данных ICSD PDF-2 [7]. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки сплава  $\text{W}(\text{Ti},\text{Zr})$  применяли метод внутреннего эталона, в качестве которого использовали Si (SRM640D). Количественный РФА проводили методом Ритвельда в программном комплексе НПО “Буревестник”, используя известные структурные данные элементов и соединений, приведенные в Crystallography Open Database (COD) [8].

Микроструктуру материала и морфологию частиц порошков изучали с применением сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 со встроенным рентгеновским анализатором IN-CA ENERGY 350 (EDS). Распределение частиц по размерам устанавливали на анализаторе FRITCH PARTICLE SIZED.

Химический анализ продуктов на содержание титана, циркония и вольфрама проводили по методикам, разработанным для анализа тугоплавких соединений. Титан определяли дифференциальным спектрофотометрическим методом в виде комплексного соединения титана с диантипирилметаном; вольфрам — спектрофотометрическим методом, основанным на образовании в сернокислой среде в присутствии восстановителя окрашенного комплексного соединения вольфрама с рода-

нидом аммония. Метод обнаружения циркония основан на комплексонометрическом определении его в солянокислой среде путем прямого титрования раствором трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены параметры 6 экспериментов, включающие соотношение компонентов в шихте, фазовый состав и адиабатическую температуру горения. Данные по фазовому составу приведены для продуктов, полученных после кислотного выщелачивания и рафинирования в KOH. Образовавшийся при синтезе MgO и непрореагировавший Mg переходят в водорастворимые соли. Растворение магния сопровождается выделением водорода, который частично поглощается Zr с образованием ZrH (рис. 1а).

С увеличением содержания WO<sub>3</sub> в шихте адиабатическая температура горения увеличивается с 1566 (состав 1) до 3099 К (состав 5). Увеличение температуры горения связано с увеличением содержания в шихте экзотермической смеси, представленной соотношением (5), адиабатическая температура горения которой составляет  $T_{ад} = 3499$  К. РФА (рис. 1) показывает, что с увеличением в шихте доли WO<sub>3</sub> в продукте уменьшается содержание циркония и титана в свободном состоянии, они частично входят в твердый раствор  $\text{W}(\text{Zr},\text{Ti})$ . Сплав  $\text{W}(\text{Zr},\text{Ti})$  представляет собой твердый раствор Ti и Zr в W, структурный тип A2. Дифракционные линии этой фазы смещены в область меньших углов по сравнению с W. Параметр элементарной ячейки фазы  $\text{W}(\text{Zr},\text{Ti})$  составил 3.16640(56) Å, что выше параметра ячейки W 3.1648 Å (PDF, card № 000-04-0806) (табл. 2).

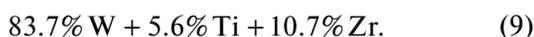
**Таблица 2.** Параметры элементарной ячейки фаз на основе W

Фаза	Параметр, Å	ICDD PDF2, card № 00-04-0806
W	3.1648	—
W⟨Zr,Ti⟩	3.16640(6)	—
W <sub>0.66</sub> Zr <sub>0.17</sub> Ti <sub>0.17</sub>	3.166	01-072-3347
W <sub>0.97</sub> Zr <sub>0.03</sub>	3.171	01-072-3379
W <sub>0.66</sub> Zr <sub>0.33</sub>	3.172	01-072-3378
WTi	3.186	01-072-3345

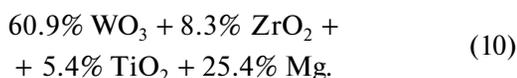
При 50%-ном соотношении смесей (4) и (5) (состав 3) образуется продукт, состоящий из сплава W⟨Zr,Ti⟩, незначительного количества TiZr, циркония и Ti<sub>2</sub>ZrO. Дальнейшее увеличение содержания смеси (5) до 60% приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из W⟨Zr,Ti⟩ и Zr (состав 4). Значимого количества оксидных фаз в этом случае не обнаружено.

На дифрактограмме продукта, полученного при горении состава 5, наряду с сильными рефлексами твердого раствора W⟨Zr,Ti⟩ наблюдаются слабые линии ZrO<sub>2</sub>. Это, по-видимому, связано с высокой температурой горения ( $T_{ад} = 3099$  К). Содержание ZrO<sub>2</sub> в продукте после выщелачивания составило 8%.

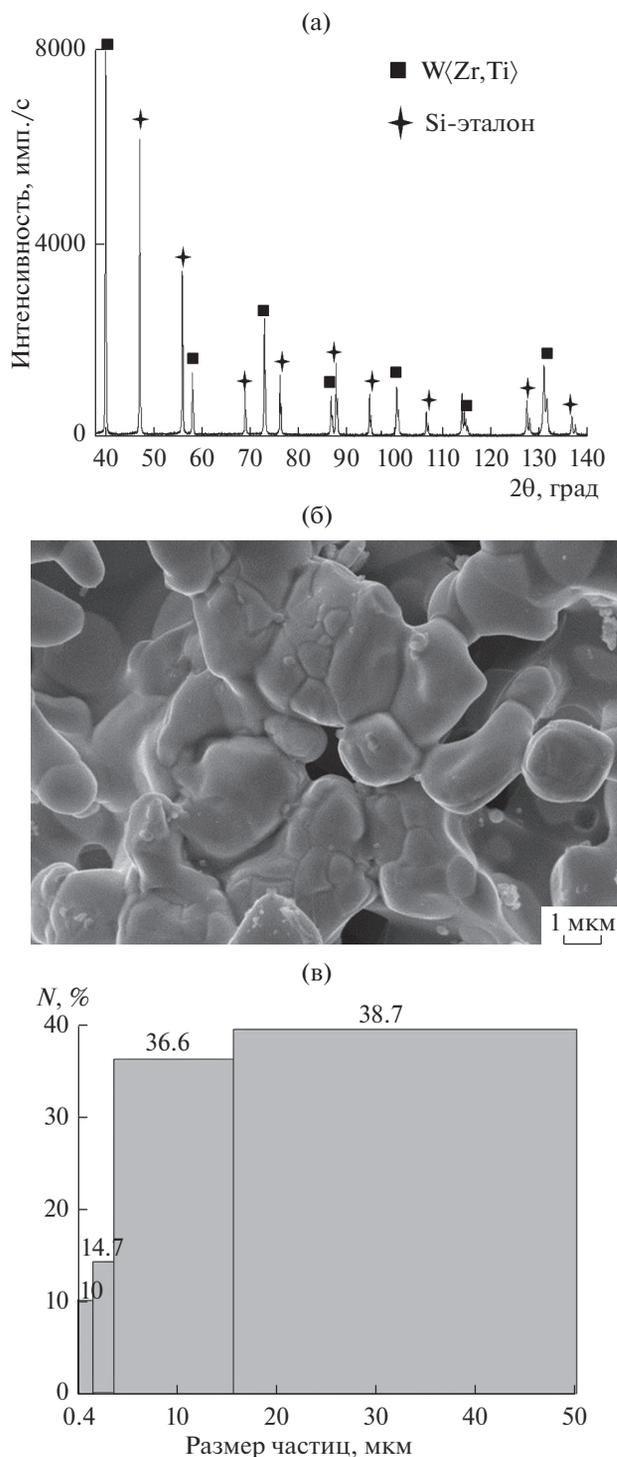
Параметры элементарной ячейки полученного методом СВС сплава W⟨Zr,Ti⟩ оказались близки к параметрам элементарной ячейки фазы W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub> [1]. В весовом соотношении данный сплав соответствует смеси состава



Дальнейшие исследования проводились с целью получения сплава этого состава с использованием избытка магния. Исходя из уравнений (1)–(3) и учитывая требуемое соотношение (9), рассчитали состав смеси, в результате горения которой должен образоваться сплав W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub>:



Исследовалось влияние избытка магния в базовой смеси (10) на фазовый состав продукта с целью определения концентрации исходных компонентов для получения однофазного сплава W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub>. Избыток Mg в смеси (10) менялся от 0 до 100%. Полупродукт, как и в предыдущих случаях, подвергался кислотной обработке и рафинированию в КОН. При увеличении избыточного содержания Mg от 0 до 60% продукт синтеза представлял собой смесь фаз: W, W⟨Zr,Ti⟩, ZrO<sub>2</sub>, Zr. При этом концентрация оксида циркония уменьшалась от 8 до 3% соответственно. При 80%



**Рис. 2.** Дифрактограмма (а), морфология (б) и гистограмма распределения частиц по размерам (в) состава 6 (см. табл. 1).

избытка Mg (состав 6) в результате синтеза получили однофазный сплав W⟨Zr,Ti⟩, параметры ячейки которого соответствовали параметрам ячейки сплава W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub> (табл. 2). Адиабатическая температура горения этой шихты составила  $T_{ад} = 2390$  К.

Химический анализ полученного порошка показал следующий элементный состав сплава: 3.7% Ti, 11.8% Zr, 84.5% W, который близок к расчетному составу (9): 5.6% Ti, 10.7% Zr, 83.7% W. На рис. 2 приведены дифрактограмма продукта, полученного при горении состава 6, его микроструктура и распределение частиц порошка по размерам. Дифракционные линии сплава узкие, их полуширина сопоставима с полушириной линий эталона Si, что свидетельствует о совершенной кристаллической структуре фазы W⟨Zr,Ti⟩.

Дальнейшее увеличение избыточного содержания Mg до 100% приводит к уменьшению температуры горения ( $T_{ад} = 1986$  К), т. к. Mg является инертным разбавителем. В результате в продукте остается часть невосстановленного ZrO<sub>2</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС при горении многокомпонентной смеси WO<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + Mg получен продукт, содержащий сплав на основе твердого раствора W⟨Zr,Ti⟩. Фазовый состав синтезированного материала определяется соотношением в исходной смеси оксидных фаз и содержанием избыточного Mg. С увеличением содержания WO<sub>3</sub> от 7.4 до 59.6% повышается адиабатическая температура горения от 1560 до 3099 К и уменьшается содержание в продукте фаз Zr и Ti, которые переходят в твердый раствор W⟨Zr,Ti⟩. Установлен оптимальный состав смеси 50.6% WO<sub>3</sub> + 6.9% ZrO<sub>2</sub> + 4.5% TiO<sub>2</sub> + 38% Mg, в результате горения которой и последующего кислотного выщелачивания полупродукта получен однофазный сплав W⟨Zr,Ti⟩.

Результаты химического и рентгенофазового анализов показали, что синтезированный сплав по составу близок к фазе W<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.17</sub>Ti<sub>0.17</sub>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blazina Z., Trojko R., Ban Z.* High Temperature Equilibria in the Zr<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>M<sub>2</sub>, Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>M<sub>2</sub> and Hf<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>M<sub>2</sub> (M = Mo or W) Systems // *J. Less-Common Met.* 1982. V. 83. № 2. P. 175–183. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90268-5)
2. *Захаров А.М., Савицкий Е.М.* Исследование диаграммы состояния тройной системы W–Zr–Ti // *Изв. АН СССР.* 1966. № 5. С. 159–168.
3. *Luka F., Vilemova M., Nevrla B., Klečka J., Chraska T., Molnarova O.* Properties of Mechanically Alloyed W–Ti Materials with Dual Phase Particle Dispersion // *Metals.* 2017. V. 7. № 3. <https://doi.org/10.3390/met7010003>
4. *Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh., Hakobyan H.G., Mayilyan D.G., Aghadjanyan N.N., Abrahamyan K.A., Mnatsakanyan N.L., TerGalstyan O.P.* Synthesis of Transition Metal Hydrides and a New Process for Production of Refractory Metal Alloys: an Autoreview // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2010. V. 19. № 2. P. 85–93. <https://doi.org/10.3103/S1061386210020020>
5. *Adler S., Farrar P.A.* On the System Titanium – Zirconium // *Trans. Metall. Soc. AIME.* 1966. V. 236. P. 1061–1064.
6. *Вершинников В.И., Ковалев Д.Ю., Игнатьева Т.И., Алешин В.В., Михайлов Ю.М.* Исследование возможности образования сплава Ti–Zr при горении системы TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Mg // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 2. С. 208–214.
7. International Centre for Diffraction Data. <http://www.icdd.com>.
8. <http://www.crystallography.net/cod>

УДК 546.824-31:547.835

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО TiO<sub>2</sub> С ПОВЫШЕННОЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

© 2021 г. И. Б. Дорошева<sup>1,2,3,\*</sup>, А. А. Валева<sup>1,2</sup>, А. А. Ремпель<sup>1,2,3</sup>,  
М. А. Тресцова<sup>2</sup>, И. А. Утепова<sup>2,4</sup>, О. Н. Чупахин<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,  
ул. Первомайская, 91, ГСП, Екатеринбург, 620990 Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>3</sup>Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>4</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО Российской академии наук,  
ул. С. Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620137 Россия

\*e-mail: i.b.dorosheva@urfu.ru

Поступила в редакцию 22.04.2020 г.

После доработки 11.11.2020 г.

Принята к публикации 17.12.2020 г.

Золь–гель-методом при значении pH исходного спиртового раствора тетрабутоксититана, равным шести, синтезирован наноструктурированный диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) с размером областей когерентного рассеяния (ОКР) от 10 до 85 нм, фотокаталитически активный в органических реакциях под воздействием видимого света. Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированный образец имеет аморфную структуру, отжиг в среде водорода в течение 1 ч при 400°C приводит к образованию фазы анатаза, а в интервале температур от 600 до 800°C происходит переход анатаз–рутил. Размер ОКР увеличивается от 10 до 75 нм при повышении температуры отжига от 400 до 1000°C при выдержке в печи в течение 1 ч и от 60 до 85 нм с увеличением продолжительности отжига от 30 до 240 мин при температуре 800°C. Спектры диффузного отражения показывают уменьшение ширины запрещенной зоны от 3.3 до 2.6 эВ при повышении температуры отжига от 200 до 1000°C. Определение удельной площади поверхности методом БЭТ показало, что минимальная площадь наблюдается для образцов, отожженных при максимальной температуре (1000°C) – значения уменьшаются от 307 до 1 м<sup>2</sup>/г. Протестированная эффективность полученного TiO<sub>2</sub> как фотокатализатора в реакции окислительного S<sub>N</sub><sup>H</sup>-кросс-сочетания акридина с индолом показала увеличение выхода продукта от 35 до 80% при повышении температуры отжига до 800°C. Продолжительность отжига при 800°C от 30 до 180 мин не влияет на выход продукта реакции, который находится в диапазоне 70–80%.

**Ключевые слова:** диоксид титана, золь–гель-метод, фотокатализ, (гетеро)арены, окислительное S<sub>N</sub><sup>H</sup>-кросс-сочетание

**DOI:** 10.31857/S0002337X2105002X

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кристаллические модификации наноразмерного диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) представляют большой интерес в связи с перспективой их использования в качестве функциональных материалов для возобновляемых источников энергии [1], неорганических сорбентов [2], элементов резистивной памяти [3], применения в нанобиомедицине в составе сложных гибридных конструкций для целенаправленной доставки лекарств [4], а также в фотокаталитических реакциях [5]. Поскольку TiO<sub>2</sub> является недорогим и не-

токсичным поликристаллическим фотокатализатором, он широко и эффективно используется как в газовых, так и в жидких системах в реакциях окисления органических веществ до их полного разложения [6–8]. Кроме того, в последнее десятилетие некоторые среднезонные полупроводники, в частности TiO<sub>2</sub> [9, 10], стали широко применяться в органическом фотосинтезе [11], поскольку они, обладая достаточно широкой запрещенной зоной, являются как сильными окислителями, так и сильными восстановителями. Использование энергии солнечного излучения и гетерогенные катализаторы для применения в фотохимических

процессах органического синтеза упоминаются еще в 1912 г. [12], однако данное направление стало развиваться на практике спустя несколько десятилетий [11–14].

Для получения наночастиц  $\text{TiO}_2$  используются разные методы, такие как сольвотермальный [15], гидротермальный [16], анодное окисление [17], химическое осаждение из паровой фазы [18], электроосаждение [19], сонохимический [20] и микроволновой методы [21]. Перечисленные методы требуют специального оборудования и особых условий, что усложняет процесс синтеза  $\text{TiO}_2$  и делает его дорогостоящим. Золь–гель-метод синтеза  $\text{TiO}_2$  [22, 23] является недорогим и достаточно простым в исполнении.

В настоящее время нет четкого и всестороннего понимания механизма зарождения наночастиц  $\text{TiO}_2$  различных модификаций (аморфная, анатаз, рутил и брукит) и их фотокаталитической активности в реакциях органического синтеза, в частности в реакциях дегидрогенативного кросс-сочетания. Две аллотропные формы  $\text{TiO}_2$  (анатаз и рутил) в одинаковых условиях дают различные результаты по выходу продукта реакции и селективности в зависимости от природы гетероароматического субстрата [24–26].

Ранее для оценки эффективности полученных катализаторов в качестве простой и удобной модели было выбрано окислительное аэробное  $S_N^H$ -кросс-сочетание акридина с индолом [27]. В этом превращении используется наиболее доступный окислитель – кислород воздуха, побочным продуктом является вода, что соответствует требованиям зеленой химии. Полученный  $\text{TiO}_2$  дает выход продукта реакции около 50%. Сравнимую величину выхода имеют промышленные порошки Degussa P25 и Hombifine. Стоит отметить, что при проведении эксперимента в темноте реакция не была зарегистрирована [27]. Кроме того, ранее [28, 29] было показано, что окислительные системы: кислород воздуха–наноразмерный  $\text{TiO}_2$ –облучение УФ-светом и кислород воздуха–композитный материал  $\text{CdS/TiO}_2$ –облучение светом видимого диапазона позволяют в мягких условиях проводить окислительные сочетания нуклеофильных реагентов с широким набором азиновых субстратов. Разработанный метод позволяет получать с высокими выходами и селективностью би(гетеро)арилы, которые представляют интерес для биотестирования [30–34]. Производные таких соединений обладают противоопухолевой, противогрибковой и антимикробной активностями [35–37].

Несмотря на большой объем экспериментальных данных в области окислительных  $S_N^H$ -кросс-сочетаний, роль катализаторов окисления, особенно гетерогенных, изучена очень слабо [28, 30, 31].

Целью данной работы является установление влияния температуры и продолжительности дополнительного отжига в потоке водорода аморфного  $\text{TiO}_2$  на его физико-химические свойства для повышения его фотокаталитической эффективности в реакции дегидрогенативного кросс-сочетания гетероароматических нуклеофилов с азинами.

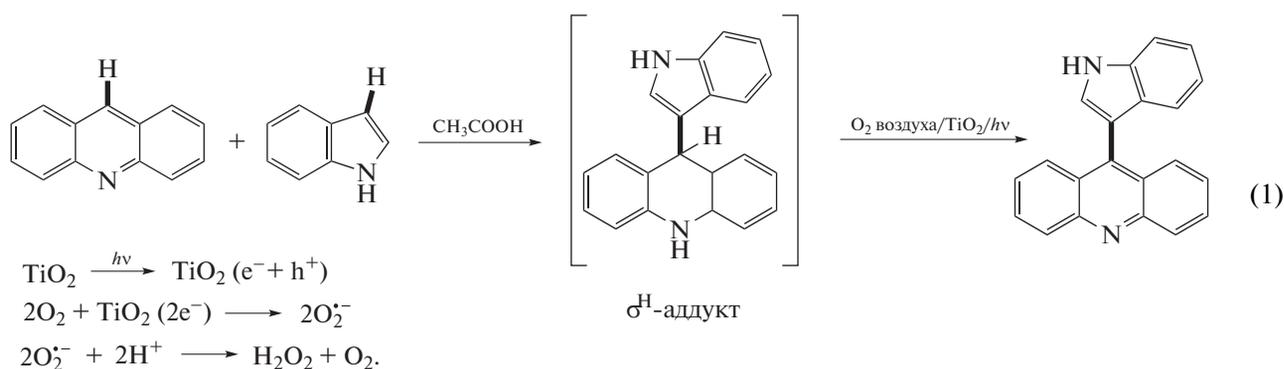
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Золь–гель-методом синтезировано 11 образцов наноразмерного  $\text{TiO}_2$  при значении pH исходного раствора  $\approx 6$ . В качестве исходных реагентов использовались тетрабутоксититан  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  (ОСЧ 7-5), этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (95%) и дистиллированная вода  $\text{H}_2\text{O}$  в объемном отношении 1 : 1 : 4. Синтез  $\text{TiO}_2$  проводили следующим образом. Тетрабутоксититан смешивали с этиловым спиртом до однородного состояния в перемешивающем устройстве ПЭ-6300 М в течение 10 мин, после чего добавляли дистиллированную воду и перемешивали еще 10 мин. Температура золя при перемешивании поддерживалась на уровне  $50^\circ\text{C}$ . Частота вращения перемешивающего устройства на всех этапах была одинакова и составляла около 26 об./мин. Полученный гель подвергался сушке на воздухе в течение 10 ч. После этого полученные порошки  $\text{TiO}_2$  отжигали в трубчатой печи МПТ-2МР в атмосфере водорода при температурах 200, 400, 600, 800 и  $1000^\circ\text{C}$  в течение 60 мин и при  $800^\circ\text{C}$  в течение 30, 90, 120, 180 и 240 мин. Водород во время отжига поступал в систему из генератора ГВЧ-12А.

Синтезированный золь–гель-методом  $\text{TiO}_2$  до и после отжига в водороде исследовали с помощью рентгенофазового анализа, используя  $\text{CuK}_{\alpha,2}$ -излучение, на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с геометрией Брэгга–Брентано. Рентгенограммы снимались в режиме пошагового сканирования с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$  в диапазоне  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $100^\circ$  с высокой статистикой в каждой точке. Периоды кристаллических решеток анатаза и рутила определялись по методу Ритвельда. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)  $\text{TiO}_2$  рассчитывали по формуле:  $D = \frac{1}{\beta^*}$ , где  $\beta^*$  – приведенное уширение, рассчитанное по формуле  $\beta^*(2\theta) = \frac{\beta(2\theta) \cos \theta}{\lambda}$ , а уширение дифракционных рефлексов определяли как  $\beta = \sqrt{\text{FWHM}_{obs}^2 - \text{FWHM}_R^2}$ , где  $\text{FWHM}_{obs}$  – полная ширина рефлекса на половине высоты,  $\text{FWHM}_R$  – полная ширина пика инструментальной функции дифрактометра. Размерный и деформационный вклады в уширение рефлексов

определяли методом Вильямсона–Холла. Относительная погрешность расчетов  $D$  составила 10%.

Спектры диффузного отражения образцов были записаны на FS-5-спектрофотометре в ультрафиолетовой и видимой областях. Для определения ширины запрещенной зоны по спектрам диффузного отражения использовалась функция Кубелки–Мунка:  $(hvF(R))^{1/2}$ , где  $R$  – коэффициент отражения,  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота и  $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$ .



Кварцевую колбу, содержащую раствор акридина (0.56 ммоль), индола (0.56 ммоль) в уксусной кислоте (10 мл) и катализатор  $\text{TiO}_2$  (10 мас. %), обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин для получения суспензии. Полученную смесь облучали натриевой лампой (150 Вт, 50 клк) при барботаже воздухом и комнатной температуре (20°C). Реакцию завершали через 5 ч. Реакционную массу концентрировали при пониженном давлении. Полученный остаток обрабатывали 15%-ным водным раствором аммиака до образования осадка, отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Высушенный осадок подвергали препаративной колоночной хроматографии на  $\text{SiO}_2$ .

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц) записывали на спектрометре Bruker-400 AVANCE II в  $\text{DMSO}-d_6$ , химические сдвиги приведены в шкале  $\delta$  относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

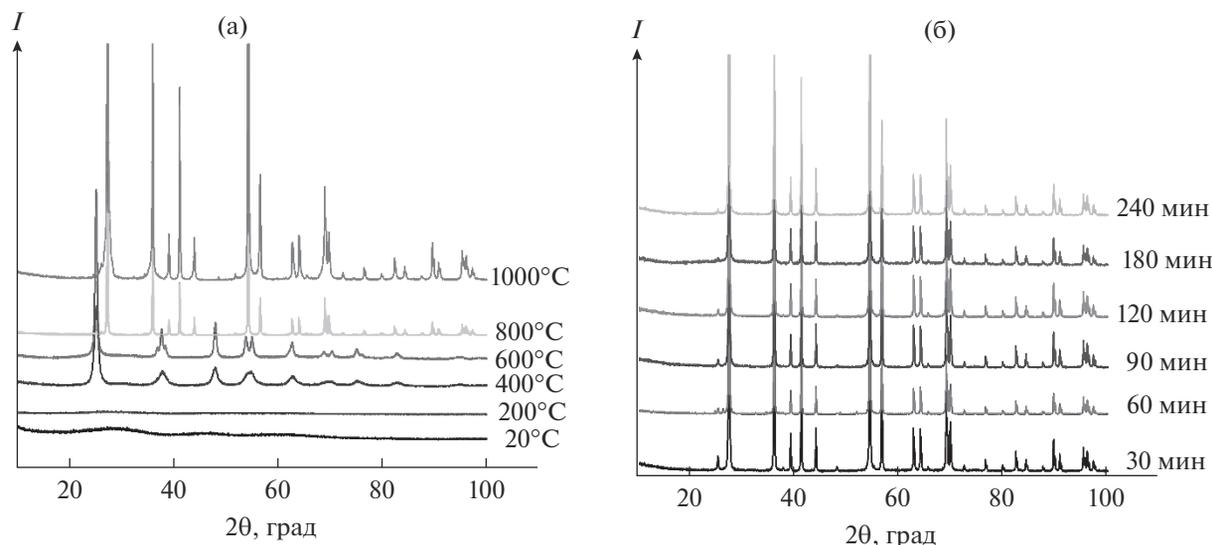
Рентгенофазовый анализ порошков  $\text{TiO}_2$  (рис. 1) показал, что синтезированные образцы и образцы после отжига в потоке водорода в течение 1 ч при температуре 200°C обладают аморфной структурой: на рентгенограмме при  $2\theta \approx 30^\circ$  и  $\approx 45^\circ$  наблюдается гало, а дифракционные пики полностью отсутствуют. Отжиг при температуре 400°C приводит к образованию фазы анатаза, о чем свидетельствуют рефлексы в области углов  $2\theta - 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 55^\circ$  и  $62^\circ$ . Низкая интенсивность этих рефлексов

Удельную поверхность определяли методом БЭТ с помощью анализатора Gemini VII 2390. Предварительная дегазация образцов проводилась в течение 2 ч при температуре 200°C.

Все образцы наноразмерного  $\text{TiO}_2$  были протестированы в окислительном  $S_N^H$ -кросс-сочетании акридина с индолом в одинаковых экспериментальных условиях [27]. Ниже приведена схема образования супероксидных анион-радикалов на поверхности  $\text{TiO}_2$ :

говорит о том, что кристаллическая модификация занимает только часть объема образца, в образце сохраняется аморфная фаза. При температуре отжига 600°C происходит полная кристаллизация фазы анатаза, поскольку рефлексы в указанных областях  $2\theta$  становятся более интенсивными, а также становятся выраженными при  $2\theta \approx 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 55^\circ$  и  $62^\circ$ . Отжиг при температуре 800°C приводит к переходу анатаза–рутил, о чем свидетельствует появление пиков в областях  $2\theta = 27^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 44^\circ, 54^\circ$  и  $69^\circ$ . Новая кристаллическая модификация продолжает формироваться при 1000°C. Изменение постоянных кристаллических решеток анатаза и рутила при изменении температуры и времени (табл. 1) отжига происходит в пределах ошибки эксперимента, что не дает возможности судить об изменении стехиометрии образцов.

Поскольку образец  $\text{TiO}_2$ , который был отожжен в потоке водорода при температуре 800°C, показал фотокаталитическую активность выше остальных образцов, были проведены дополнительные эксперименты, в которых образцы отжигались при 800°C в течение 30, 90, 120, 180 и 240 мин. Это было сделано для наблюдения за изменением свойств образцов при изменении продолжительности отжига. Рентгенофазовый анализ отожженных порошков показал, что все они представляют собой рутил, рефлексы на рентгенограммах соответствуют одним и тем же углам, но интенсивность ре-



**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков  $\text{TiO}_2$ , отожженных в потоке водорода при различных температурах в течение 1 ч (а), при  $800^\circ\text{C}$  и разной продолжительности (б).

флексов немного увеличивается с течением времени (рис. 1).

Выполненный расчет размеров ОКР наноструктурного  $\text{TiO}_2$  показал, что с повышением температуры отжига от  $400$  до  $1000^\circ\text{C}$  размер ОКР увеличивается от  $10$  до  $75$  нм. Увеличение продолжительности отжига при температуре  $800^\circ\text{C}$  повышает размер ОКР от  $60$  до  $85$  нм.

Полученный золь–гель-методом  $\text{TiO}_2$  представлял собой белый порошок, который с повышением температуры отжига до  $1000^\circ\text{C}$  изменял цвет до темно-серого, при этом увеличение продолжительности отжига при  $800^\circ\text{C}$  от  $30$  до  $240$  мин не оказывало видимого влияния на внешний вид образцов. Для изучения его оптических свойств были записаны спектры диффузного отражения и рассчитаны значения ширины запрещенной зоны. На рис. 2 показаны спектры поглощения, построенные по методу Тауца с использованием функции Кубелки–Мунка. Выполненный анализ спектров диффузного отражения позволил определить зна-

чения ширины запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$ . Абсолютная погрешность измерений составляет  $5\%$ . Установлено, что при повышении температуры отжига ширина запрещенной зоны уменьшается от  $3.3$  до  $2.6$  эВ. Переход диоксида титана из аморфного состояния в кристаллическое (анатаз, а затем рутил) приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (рис. 2а). Увеличение продолжительности отжига от  $30$  до  $240$  мин при  $800^\circ\text{C}$  незначительно изменяет значение – в пределах погрешности, т.е. продолжительность отжига при данной температуре не влияет на ширину запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  (рис. 2б). Вероятнее всего, в процессе отжига в атмосфере водорода в кристаллической решетке образуются структурные дефекты, которые создают дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне, в результате чего происходит поглощение видимого света с длиной волны около  $450$  нм.

Определение удельной площади поверхности ( $S_{eff}$ ) методом БЭТ (табл. 1) показало, что мини-

**Таблица 1.** Характеристики порошков диоксида титана, полученных при различных температурах отжига в атмосфере водорода в течение 1 ч

$t_{отж}, ^\circ\text{C}$	200	400	600	800	1000
Структура	Аморфная	Аморфная + анатаз	Анатаз	Рутил	Рутил
$a$ , пм	–	$379 \pm 0.1$	$378 \pm 0.1$	$459 \pm 0.1$	$459 \pm 0.1$
$c$ , пм	–	$950 \pm 0.1$	$949 \pm 0.1$	$296 \pm 0.1$	$296 \pm 0.1$
$E_g$ , эВ	$3.2 \pm 0.2$	$3.1 \pm 0.2$	$3.2 \pm 0.2$	$2.6 \pm 0.2$	$2.6 \pm 0.2$
$D$ , нм	–	$10 \pm 2$	$15 \pm 2$	$60 \pm 3$	$75 \pm 5$
$S_{eff}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$307 \pm 13$	$120 \pm 2$	$38 \pm 1$	$2.0 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.1$

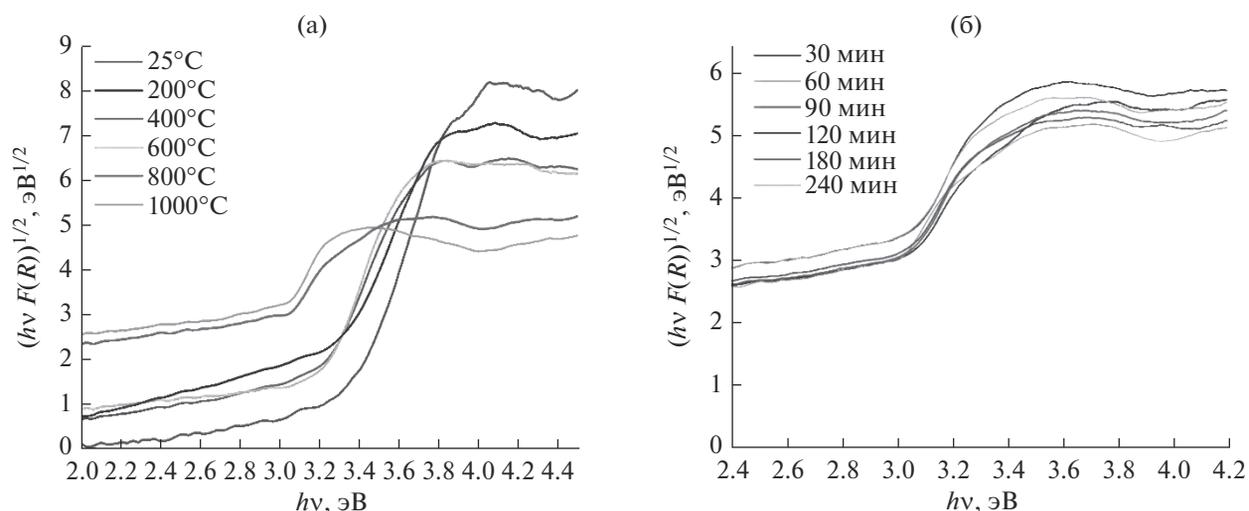


Рис. 2. Спектры диффузного отражения для порошков  $\text{TiO}_2$ , отожженных в потоке водорода при различных температурах в течение 1 ч (а), при  $800^\circ\text{C}$  и разной продолжительности (б).

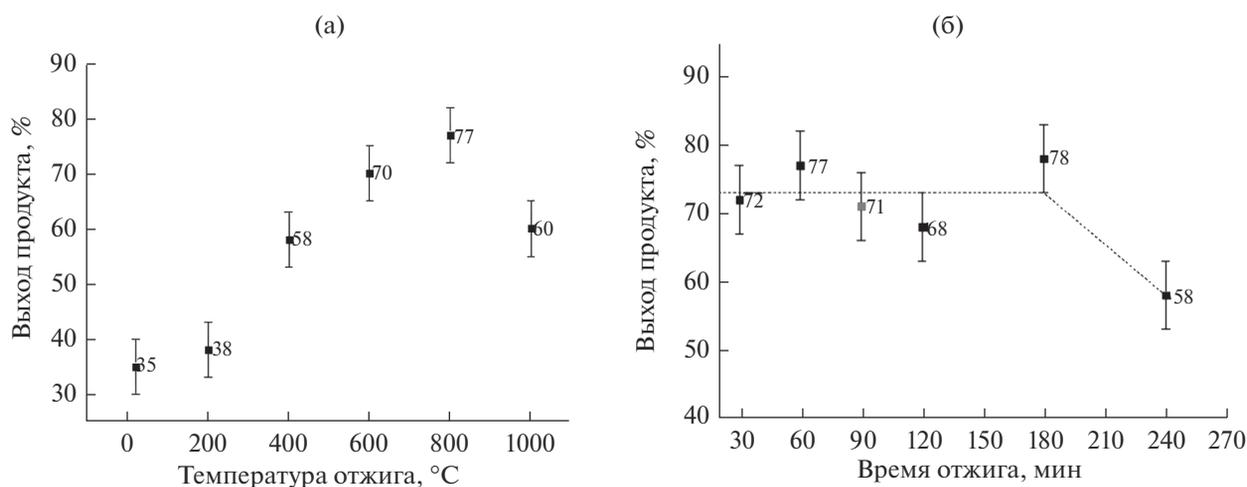


Рис. 3. Влияние температуры отжига (1 ч) (а) и продолжительности отжига при  $800^\circ\text{C}$  (б) на выход продукта реакции.

мальная площадь наблюдается для образцов, отожженных при максимальной температуре: значения уменьшаются от  $307$  до  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Продолжительность отжига от  $30$  до  $240$  мин при температуре  $800^\circ\text{C}$  не повлияла на значение удельной площади поверхности.

Образцы наноразмерного  $\text{TiO}_2$  были проанализированы в реакции окислительного  $S_N^H$ -кросс-сочетания акридина с индолом, в результате которой образуется 9-(индол-3-ил)акридин (схема (1)). Исходя из предполагаемого механизма при сочетании акридина с индолом в кислой среде образуется  $\sigma^H$ -аддукт, который ароматизуется благодаря окислительной системе  $\text{O}_2/\text{TiO}_2$ . На поверхности  $\text{TiO}_2$  при облучении генерируется пара  $e^-/h^+$ . Далее электроны способствуют образова-

нию супероксидного радикала  $\text{O}_2^-$ , который и является окислителем в реакции. Для идентификации выделенного при помощи колоночной хроматографии 9-(индол-3-ил)акридина были использованы методы спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и данные элементного анализа. Выход продукта реакции при участии всех синтезированных образцов  $\text{TiO}_2$  был в диапазоне от  $35$  до  $78\%$ .

Стоит отметить, что высокое значение площади поверхности не гарантирует более эффективную фотоактивность при гетерогенном фотокатализе [42], что подтверждается и в проведенных в настоящей работе экспериментах, а именно: даже малые значения площади поверхности дают высокий процент выхода продукта реакции. Это связано с тем, что образцы с небольшой площа-

дью поверхности ( $1-2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) находятся в фазе рутила, а образцы с наибольшим значением площади ( $38-120 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – в фазе анатаза. Рутил отличается от анатаза активностью каталитических центров на поверхности частиц, а также обладает более низким значением ширины запрещенной зоны, следовательно, может поглощать большее количество света видимого диапазона при облучении [43]. Для рутила значение ширины запрещенной зоны на полученных образцах составляет 2.6 эВ, что соответствует энергии поглощения в области длин волн 450–480 нм, используемых при облучении лампой. Таким образом, для  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила, несмотря на низкую удельную площадь поверхности, выход продукта оказался высоким, поскольку данные образцы, обладая более низким значением ширины запрещенной зоны, поглощают большее количество энергии видимого света, что в свою очередь позволяет генерировать большее количество пар электрон–дырка, влияющих на эффективность фотокатализатора. Также можно предположить, что скорость регенерации таких пар в рутиле ниже, чем в анатазе. Данные аргументы позволяют объяснить высокую фотокаталитическую активность образцов со структурой рутила с очень маленькой удельной площадью поверхности. Стоит отметить, что авторы [42, 44, 45] также наблюдали более высокую фотоактивность рутила по сравнению с анатазом, однако никак не объяснили выявленный эффект.

При повышении температуры отжига до  $800^\circ\text{C}$  фотокаталитическая активность  $\text{TiO}_2$  (рис. 3а) увеличивалась до 77%, однако дальнейшее увеличение до  $1000^\circ\text{C}$  понижало выход продукта до 60%. Изменение продолжительности отжига самого эффективного фотокатализатора от 30 до 180 мин при температуре  $800^\circ\text{C}$  незначительно влияет на выход продукта (рис. 3б), вызывая его повышение от 68 до 78% (т.е. в пределах погрешности). Увеличение продолжительности отжига до 240 мин приводит к уменьшению эффективности  $\text{TiO}_2$  в тестируемой реакции до 58%, при этом абсолютная погрешность измерений составляет не более 10%.

Ранее нами проводилось исследование  $\text{TiO}_2$  в реакциях дегидрогенативного кросс-сочетания (гетеро)аренов [27], который отжигался на воздухе при  $350^\circ\text{C}$  и имел структуру анатаза. В тех экспериментах выход продукта реакции варьировался от 50 до 62%. В данной работе удалось увеличить эффективность фотокатализатора до 78% путем смены атмосферы во время отжига, подбором температуры и продолжительности процесса, а также уменьшением ширины запрещенной зоны для наибольшего поглощения света используемого источника излучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние температуры отжига в потоке водорода на кристаллическую структуру, размер ОКР и фотокаталитическую активность диоксида титана, синтезированного золь–гель-методом. Рентгенофазовый анализ показал образование аморфной структуры при синтезе и ее сохранение вплоть до температуры отжига  $200^\circ\text{C}$ . Кристаллическая структура анатаза формируется при температуре отжига  $400^\circ\text{C}$  и сохраняется до  $600^\circ\text{C}$ , увеличение температуры отжига до  $800^\circ\text{C}$  приводит к фазовому переходу анатаз–рутил. Фаза рутила сохраняется в процессе отжига и при  $1000^\circ\text{C}$ . Размер ОКР в образцах  $\text{TiO}_2$  увеличивается от 10 до 75 нм при повышении температуры отжига от  $400^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$ . При отжиге от 30 до 240 мин при  $800^\circ\text{C}$  размер ОКР находится в диапазоне от 60 до 85 нм. Изменение продолжительности отжига при  $800^\circ\text{C}$  от 30 до 240 мин не влияет на тип кристаллической структуры  $\text{TiO}_2$ , но влияет на степень ее дефектности, т.е. на увеличение содержания вакансий в кислородной подрешетке, о чем свидетельствуют спектры диффузного отражения.

Спектры диффузного отражения показали, что при увеличении температуры отжига ширина запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  уменьшается от 3.3 до 2.6 эВ, в то же время продолжительность отжига от 30 до 240 мин при температуре  $800^\circ\text{C}$  не оказывает существенного влияния на его оптические свойства.

Использование  $\text{TiO}_2$  в реакции сочетания акридина с индолом в уксусной кислоте при облучении видимым светом позволяет синтезировать продукт 9-(индол-3-ил)акридин с выходом до 80%. Протестированные ранее [27] коммерческие образцы  $\text{TiO}_2$  – Degussa P25 и Hombifine N – показали выход продукта реакции, равный 32 и 60% соответственно.

Таким образом, в данной работе был модифицирован способ получения наноструктурного  $\text{TiO}_2$  и изучены его свойства для применения в качестве эффективного фотокатализатора окисления для  $S_N^H$ -кросс-сочетаний азинов с (гетеро)ароматическими нуклеофилами.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана проектом РФФИ 20-03-00299.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natarajan T.S., Natarajan K., Bajaj H.C., Tayade R.J. Energy Efficient Uv-Led Source and  $\text{TiO}_2$  Nanotube Array-Based Reactor for Photocatalytic Application // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 13. P. 7753–7762.
2. Volkov A.V., Polyanskaya V.V., Moskvina M.A., Zezin S.B., Dement'ev A.I., Volynskii A.L., Bakeev N.F. Structure and Properties of Hybrid PP/ $\text{TiO}_2$  Nanocomposites

- and Mesoporous TiO<sub>2</sub> Prepared via Solvent Crazing // *Nanotechnol. Russ.* 2012. V. 7. № 7. P. 377–384.
3. *Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Kamalov R.V., Dorosheva I.B.* Memristive Effect in a Nanotubular Layer of Anodized Titanium Dioxide // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* 2014. V. 78. № 9. P. 932–935.
  4. *Ремпель А.А., Валеева А.А.* Наноструктурированный диоксид титана для медицинской химии // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2019. № 12. С. 2163–2171.
  5. *Li W., Bak T., Atanacio A., Nowotny J.* Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>: Effect of Niobium and Oxygen Activity on Partial Water Oxidation // *Appl. Catal., A.* 2016. № 198. P. 243–253.
  6. *Addamo M., Augugliaro V., Coluccia S., Faga M.G., Garc'ia-Lopez E., Loddo V., Marc'ì G., Martra G., Palmisano L.* Photocatalytic Oxidation of Acetonitrile in Gas–Solid and Liquid–Solid Regimes // *J. Catal.* 2005. V. 235. P. 209–220.
  7. *Augugliaro V., Caronna T., Paola A., Marci G., Pagliaro M., Palmisano G., Palmisano L.* TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysis for Organic Synthesis // *Environ. Benign Photocatal.* 2010. P. 623–645.
  8. *Maldotti A., Molinari A., Amadelli R.* Photocatalysis with Organized Systems for the Oxofunctionalization of Hydrocarbons by O<sub>2</sub> // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 3811–3836.
  9. *Valeeva A.A., Dorosheva I.B., Kozlova E.A., Kamalov R.V., Vokhmintsev A.S., Selishchev D.S., Saraev A.A., Gerastimov E.Yu., Weinstein I.A., Rempel A.A.* Influence of Calcination on Photocatalytic Properties of Nonstoichiometric Titanium Dioxide Nanotubes // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 796. P. 293–299.
  10. *Hashimoto K., Irie H., Fujishima A.* TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: a Historical Overview and Future Prospects // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. P. 8269–8285.
  11. *Gambarotti C., Melone L., Punta C.* Semiconductors in Organic Photosynthesis // *Artif. Photosynth.* 2012. P. 79–114.
  12. *Ciamician G.* The Photochemistry of the Future // *Science.* 1912. V. 36. № 926. P. 385–394.
  13. *Wang C.M., Mallouk T.E.* New Photochemical Method for Selective fluorination of Organic Molecules // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 2016–2018
  14. *Palmisano G.* Influence of the Substituent on Selective Photocatalytic Oxidation of Aromatic Compounds in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions // *Chem. Commun.* 2006. P. 1012–1014.
  15. *Nam W.S., Han G.Y.* Characterization and Photocatalytic Performance of Nanosize TiO<sub>2</sub> Powders Prepared by the Solvothermal Method // *Korean J. Chem. Eng.* 2003. V. 20. № 6. P. 1149–1153.
  16. *Najafi M., Kermanpur A., Rahimipour M.R., Najafizadeh A.* Effect of TiO<sub>2</sub> Morphology on Structure of TiO<sub>2</sub>-Graphene Oxide Nanocomposite Synthesized via a One-Step Hydrothermal Method // *J. Alloys Compd.* 2017. № 722. P. 272–277.
  17. *Valeeva A., Kozlova E., Vokhmintsev A., Kamalov R., Dorosheva I., Saraev A., Weinstein I., Rempel A.* Nonstoichiometric Titanium Dioxide Nanotubes with Enhanced Catalytic Activity under Visible Light // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 9607–9617.
  18. *Sotelo-Vazquez C., Quesada-Cabrera R., Darr J.A., Parkin I.P.* Single-Step Synthesis of Doped TiO<sub>2</sub> Stratified Thin-Films by Atmospheric-Pressure Chemical Vapour Deposition // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. № 19. P. 7082–7087.
  19. *Baran E., Yazici B.* Effect of Different Nano-Structured Ag Doped TiO<sub>2</sub>-NTs Fabricated by Electrodeposition on the Electrocatalytic Hydrogen Production // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. № 4. P. 2498–2511.
  20. *Ibrahim A., Mekprasart W., Pecharapa W.* Anatase/Rutile TiO<sub>2</sub> Composite Prepared via Sonochemical Process and Their Photocatalytic Activity // *Mater. Today: Proc.* 2017. V. 4. № 5. P. 6159–6165.
  21. *Maragatha J., Rajendran S., Endo T., Karuppuchamy S.* Microwave Synthesis of Metal Doped TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Applications // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 2017. V. 28. № 7. P. 5281–5287.
  22. *Romero-Arcos M., Garnica-Romo M.G., Martínez-Flores H.E.* Electrochemical Study and Characterization of an Amperometric Biosensor Based on the Immobilization of Laccase in a Nanostructure of TiO<sub>2</sub> Synthesized by the Sol-Gel Method // *Materials.* 2016. V. 9. № 7. P. 543.
  23. *Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Rempel A.A.* Sol-Gel Synthesis of Nanosized Titanium Dioxide at Various pH of the Initial Solution // *AIP Conf. Proc.* 2017. V. 1886. P. 020006.
  24. *Caronna T., Gambarotti C., Palmisano L., Punta C., Recupero F.* Sunlight-induced Reactions of Some Heterocyclic Bases with Ethers in the Presence of TiO<sub>2</sub> – a Green Route for the Synthesis of Heterocyclic Aldehydes // *J. Photochem. Photobiol., A.* 2005. V. 171. P. 237–242.
  25. *Caronna T., Gambarotti C., Palmisano L., Punta C., Recupero F.* Sunlight Induced Functionalisation of Some Heterocyclic Bases in the Presence of Polycrystalline TiO<sub>2</sub> // *Chem. Commun.* 2003. P. 2350–2351.
  26. *Boonstra A.H., Mutsaers C.A.H.A.* Adsorption of Hydrogen Peroxide on the Surface of Titanium Dioxide // *J. Phys. Chem.* 1975. V. 79. P. 1940–1943.
  27. *Дорошева И.Б., Ремпель А.А., Тресцова М.А., Утенова И.А., Чупахин О.Н.* Синтез TiO<sub>2</sub>-фотокатализатора дегидрогенизирующего кросс-сочетания (гетеро)аренов // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 2. С. 175–181.
  28. *Утепова И.А., Трестсова М.А., Чупахин О.Н., Чарушин В.Н., Ремпель А.А.* Aerobic Oxidative C–H/C–H Coupling of Azaaromatics with Indoles and Pyrroles in the Presence of TiO<sub>2</sub> as a Photocatalyst // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 4401–4410.
  29. *Утепова И.А., Чупахин О.Н., Трестсова М.А., Musikhina A.A., Kucheryavaya D.A., Charushin V.N., Rempel A.A., Kozhevnikova N.S., Valeeva A.A., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A.* Direct Functionalization of the C–H Bond in (Hetero)Arenes: Aerobic Photoinduced Oxidative Coupling of Azines with Aromatic Nucleophiles (S<sub>N</sub><sup>H</sup>-reactions) in the Presence of a CdS/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2016. V. 65. P. 445–450.
  30. *Чупахин О.Н., Чарушин В.Н.* Nucleophilic C–H Functionalization of Arenes: a New Logic of Organic

- Synthesis // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. P. 1195–1208.
31. *Chupakhin O.N., Shchepochkin A.V., Charushin V.N.* Atom- and Step-Economical Nucleophilic Arylation of Azaaromatics via Electrochemical Oxidative Cross C–C Coupling Reactions // Green Chem. 2017. V. 19. P. 2931–2935.
32. *Akue-Gedu R., Debiton E., Ferandin Y., Meijer L., Prudhomme M., Anizon F., Moreau P.* Synthesis and Biological Activities of Aminopyrimidyl-Indoles Structurally Related to Meridianins // Bioorg. Med. Chem. 2009. V. 17. P. 4420–4424.
33. *Imperatore C., Aiello A., D'Aniello F., Senese M., Menna M.* Alkaloids from Marine Invertebrates as Important Leads for Anticancer Drugs Discovery and Development // Molecules. 2014. V. 19. P. 20391–20423.
34. *Zhang H., Wu W., Feng C., Liu Z., Bai E., Wang X., Lei M., Cheng H., Feng H., Shi J., Wang J., Zhang Z., Jin T., Chen S., Hu S., Zhu Y.* Design, Synthesis, SAR Discussion, in Vitro and in Vivo Evaluation of Novel Selective EGFR Modulator to Inhibit L858R/T790M Double Mutants // Eur. J. Med. Chem. 2017. V. 135. P. 12–23.
35. *Madadi N.R., Penthala N.R., Janganani V., Crooks P.A.* Synthesis and Anti-Proliferative Activity of Aromatic Substituted 5-((1-benzyl-1*H*-indol-3-yl)methylene)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trione Analogs against Human Tumor Cell Lines // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2014. V. 24. P. 601–603.
36. *Raju P.A.G., Mallikarjunarao R., Gopal K.V., Sreeramulu J., Reddy D.M., Krishnamurthi K.P., Reddy S.R.* Synthesis and Biological Activity of Some New Indole Derivatives Containing Pyrazole Moiety // J. Chem. Pharm. Res. 2013. V. 5. P. 21–27.
37. *Swarnkar D., Ameta R., Vyas R.* Microwave-assisted Synthesis, Characterization and Biological Activity of Some Pyrazole Derivatives // Int. Res. J. Pharm. 2014. V. 5. P. 459–462.
38. *Ремпель А.А.* Гибридные наночастицы на основе сульфидов, карбидов, оксидов // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. № 4. С. 857–869.
39. *Sasikala R., Sudarsan V., Sudakar C., Naik R., Panicker L., Bharadwaj S.R.* Modification of the Photocatalytic Properties of Self Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Hydrogen Generation Using Sunlight Type Radiation // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 6105–6113.
40. *Tryba B., Tygielska M., Colbeau-Justin C., Kusiak-Nejman E., Kapica-Kozar J., Wróbel R., Żołnierkiewicz G., Guskos N.* Influence of pH of Sol-Gel Solution on Phase Composition and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> under UV and Visible Light // Mater. Res. Bull. № 84. P. 152–161.
41. *Ganesan N.M., Senthil T.S., Muthukumarasamy N., Balasundaraprabhu R.* The Role of pH on the Structural Properties and Photocatalytic Applications of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Prepared by Simple Sol-Gel Method // Int. J. ChemTech Res. 2014. V. 6. № 5. P. 3078–3082.
42. *Caronna T., Gambarotti C., Palmisano L., Punta C., Pierini M., Recupero F.* Sunlight-Induced Functionalisation Reactions of Heteroaromatic Bases with Aldehydes in the Presence of TiO<sub>2</sub>: A Hypothesis on the Mechanism // J. Photochem. Photobiol., A. 2007. V. 189. P. 322–328.
43. *Jain A., Vaya D.* Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanomaterial // J. Chil. Chem. Soc. 2017. V. 62. № 4. P. 3683–3690.
44. *Yin H., Wada Y., Kitamura T., Kambe S., Murasawa S., Mori H., Sakata T., Yanagida S.* Hydrothermal Synthesis of Nanosized Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Using Amorphous Phase TiO<sub>2</sub> // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 1694.
45. *Yurdakal S., Palmisano G., Loddo V., Alagöz O., Augugliaro V., Palmisano L.* Selective Photocatalytic Oxidation of 4-substituted Aromatic Alcohols in Water with Rutile TiO<sub>2</sub> Prepared at Room Temperature // Green Chem. 2009. V. 11. P. 510.

УДК 546.821621.793

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $TiO_2$ НА СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. Л. П. Борило<sup>1</sup>, Е. С. Лютова<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: lyutova.tsu@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Для получения материалов на основе системы  $P_2O_5$ – $CaO$ – $TiO_2$  были приготовлены пленкообразующие растворы четырех составов с содержанием оксида титана(IV) 70, 75, 85, 95 мас. %. Установлено, что пригодность пленкообразующих растворов для получения из них пленок ограничена значениями вязкости в пределах от 3.4 до 3.7 мм<sup>2</sup>/с. При содержании оксида титана(IV) 70 и 75 мас. % в системе  $P_2O_5$ – $CaO$ – $TiO_2$  идентифицируется фаза перовскита  $CaTiO_3$ . Наиболее равномерное осаждение частиц с большим количеством открытых пор после погружения в раствор SBF (Simulated Body Fluid) наблюдается при содержаниях оксида титана(IV) 70 и 75 мас. %, поэтому эти составы являются наиболее подходящими для дальнейшего практического применения.

**Ключевые слова:** пленкообразующий раствор, тонкая пленка, композиционный материал, золь–гель-синтез, кальций-фосфатный материал

**DOI:** 10.31857/S0002337X21050018

### ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей задачей материаловедения в области травматологии является создание материалов для лечения заболеваний опорно-двигательной системы [1–4]. В последние годы широкое применение находят различные биоматериалы. На данный момент известно, что главную роль играют кальций-фосфатные материалы, т. к. их структура и состав аналогичны составляющей костной ткани живого организма [5–7]. Установлено, что нарушение обмена кальция сопровождается различными заболеваниями, в т. ч. атеросклеротическими процессами. Одной из главных задач считается разработка и изучение поведения кальций-фосфатных и титановых имплантатов в системах *in vivo* и *in vitro* [8]. Имплантат должен быть биологически совместимым, биологически активным. Доказано, что биологически активными являются материалы с соотношением  $Ca : P$  от 1.5 до 2, соответствующим костной ткани человека [9, 10]. Использование такого материала вызовет запуск механизмов высвобождения ионов кальция и фосфата для связывания и формирования связи между имплантатом и костью, что приведет к накоплению тканей на поверхности имплантата без отслаивания.

Одной из тенденций является включение различных элементов в состав кальций-фосфатных систем для повышения механической и химиче-

ской устойчивости, а также биологической активности в целом [11]. К таким элементам относятся титан и его сплавы. Они подходят для применения в качестве заменителей твердых тканей из-за высокой биосовместимости и механических свойств. Кроме того, титан является биоинертным материалом. Испытания *in vitro* показали, что  $TiO_2$  может улучшить биосовместимость и повысить вероятность осаждения кальция и фосфора на поверхность [10]. Известно, что металлические имплантаты, изготовленные из стали или титана, не способны обеспечивать прочную связь с тканями. Большинство исследований посвящено получению биологически активных систем, но мало внимания уделено титану в качестве добавки в кальций-фосфатную систему. Поэтому создание материалов на основе оксидов кальция и фосфора с добавлением оксида титана является актуальным.

Цель настоящей работы – золь–гель-синтез тонкопленочных материалов на основе системы  $P_2O_5$ – $CaO$ – $TiO_2$ , изучение влияния содержания  $TiO_2$  на физико-химические и биоактивные свойства полученных материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения материалов на основе системы  $P_2O_5$ – $CaO$ – $TiO_2$  были приготовлены пленкооб-

разающие растворы (ПОР) четырех составов: Ti<sub>70</sub>, Ti<sub>75</sub>, Ti<sub>85</sub>, Ti<sub>95</sub>. Состав Ti<sub>70</sub> содержал (мас. %): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 12, CaO – 18, TiO<sub>2</sub> – 70; состав Ti<sub>75</sub>: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 10, CaO – 15, TiO<sub>2</sub> – 75; состав Ti<sub>85</sub>: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 6, CaO – 9, TiO<sub>2</sub> – 85; состав Ti<sub>95</sub>: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 2, CaO – 3, TiO<sub>2</sub> – 95.

Исходные реагенты: бутиловый спирт (Россия), ортофосфорная кислота (“ос. ч.”, “Химмед”, Россия), нитрат кальция (“ч. д. а.”, “Химмед”, Россия), тетрабутоксититан (“ос. ч.”, Германия). Общая концентрация ПОР составляла 0.1 моль/л.

ПОР выдерживали в термостате при температуре 25°C. Пленки получали на подложках из монокристаллического кремния (модельная подложка) методом центрифугирования со скоростью вращения центрифуги 3000 об./мин с последующей термообработкой при 60°C в течение 20 мин и при 600°C в течение 1 ч. Для изучения пленкообразующей способности растворов измеряли их вязкость с помощью стеклянного вискозиметра с диаметром капилляра 0.99 мм при температуре 25°C.

Термическая устойчивость на воздухе высушенных при 60°C растворов исследована на синхронном термическом анализаторе STA 449 C Jupiter в атмосфере кислорода по ходу ДСК-кривой в температурном интервале 60–1000°C. Энергия активации каждого этапа термической деструкции ПОР определена с помощью аппроксимационных методов по термографическим и термограмметрическим измерениям с помощью уравнения Метцгера–Горовица [12].

ИК-спектры высушенных ПОР получены на ИК-Фурье-спектрометре NICOLET 6700 в диапазоне частот 400–4000 см<sup>-1</sup>. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометрах Rigaku MiniFlex

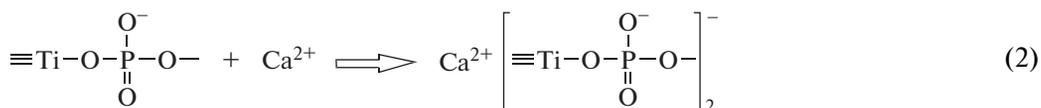
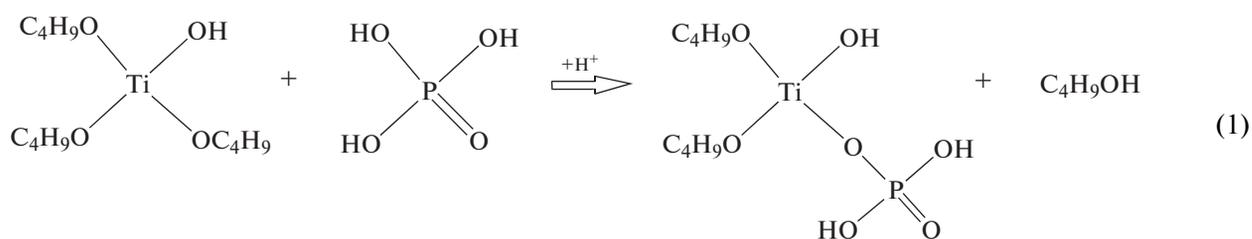
600 и Shimadzu XRD – 6000 (CuK<sub>α</sub>-излучение) с использованием баз данных PCPDFWIN и JSPDS.

Исследована также склонность поверхности материала к минерализации в модельном растворе SBF (Simulated Body Fluid) по методике, предложенной в работе [13]. Образцы погружались в раствор SBF на 14 суток при непрерывном термостатировании при pH 7.4 и температуре 37°C, после чего морфологию поверхности полученных материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе HITACHI TM-3000. Определение ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> проводили методом трилонометрического титрования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно золь–гель-технологии, приготовленные растворы, которые впоследствии будут пригодны для получения тонких пленок, должны пройти стадию созревания. Этот процесс можно контролировать вискозиметрическим методом. По характеру изменения вязкости четырех образцов от времени можно установить временной промежуток для получения пленок и отследить процессы, происходящие в растворах.

Первые 4 суток наблюдается незначительное увеличение вязкости всех образцов – от 3.2 до 3.3 мм<sup>2</sup>/с (рис. 1). Затем вязкость растворов повышается за счет реакций гидролиза и поликонденсации тетрабутоксититана [6, 7]. Реакции гидролиза и поликонденсации ускоряются с присутствием в системе фосфорной кислоты. Анион замещает буюксигруппу по S<sub>N</sub>2-механизму (реакция (1)), катион кальция встраивается в структуру по реакции (2) [14, 15]:



Последующее выравнивание вязкости ПОР связано с переходом золя в гель, при этом рост частиц замедляется, образуются трехмерные пространственные структуры. В среднем временной промежуток для получения пленок ограничивается 10 сутками. Экспериментально установлено,

что после 10 суток пленки получаются неравномерными.

В дальнейшем исследовали высушенные ПОР, из которых в ходе термической обработки формируются пленки. Молекулы растворителя (бутилового спирта) удаляются из растворов при темпе-

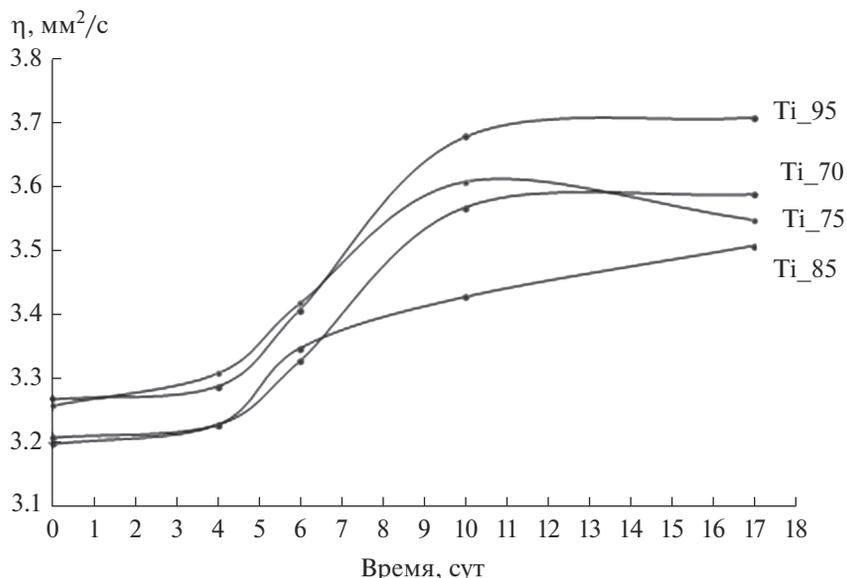


Рис. 1. Зависимости вязкости растворов от времени.

ратуре 60°C, поэтому состав высушенных ПОР соответствует составу исследуемых растворов до термической обработки (высушивания).

Высушенные при 60°C ПОР исследованы методом ИК-спектроскопии (табл. 1). В сформированных образцах (60°C) присутствуют адсорбированная вода и органический растворитель. В образцах, полученных при 60°C, присутствуют органические остатки, адсорбированная вода, нитрогруппы. В ИК-спектрах зафиксированы валентные колеба-

ния P=O,  $-\text{PO}_4^{3-}$  и Ti–O. Колебания связи Ti–O указывают на формирование в растворе молекулярного каркаса, который, согласно данным [7, 12], образуется в результате гидролиза и поликонденсации тетрабутоксититана.

Независимо от содержания оксидов в системе процесс формирования материалов происходит в три стадии (рис. 2). В интервале температур до 300°C происходит удаление физически и химически связанной воды, при 300–550°C – окисление

Таблица 1. Результаты ИК-спектроскопии пленок, полученных из ПОР при 60°C

v, см <sup>-1</sup>				Тип колебаний
Ti_70	Ti_75	Ti_85	Ti_95	
3468.1	–	3466.2	3411.4	Валентные OH ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$ )
1559.1 1636.4	1551.4 1636.7	1551.1 1636.3	1550.0 1627.9	Деформационные вода
1336.9	1341.7	1339.6	1337.7 1374.8	Деформационные $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$
2868.5 2957.3	2871.1 2957.1	2869.9 2956.5	2867.9 2955.9	Валентные CH
1023.8	979.8 1024.3	977.7 1025.4	975.8 1018.3	Валентные P=O, $-\text{PO}_4^{3-}$
1419.8	1410.6	1430.1	1457.7	Валентные $\text{NO}_3$
743.6 814.4	743.3 814.5	742.8	797.6 740.0	Ti–O

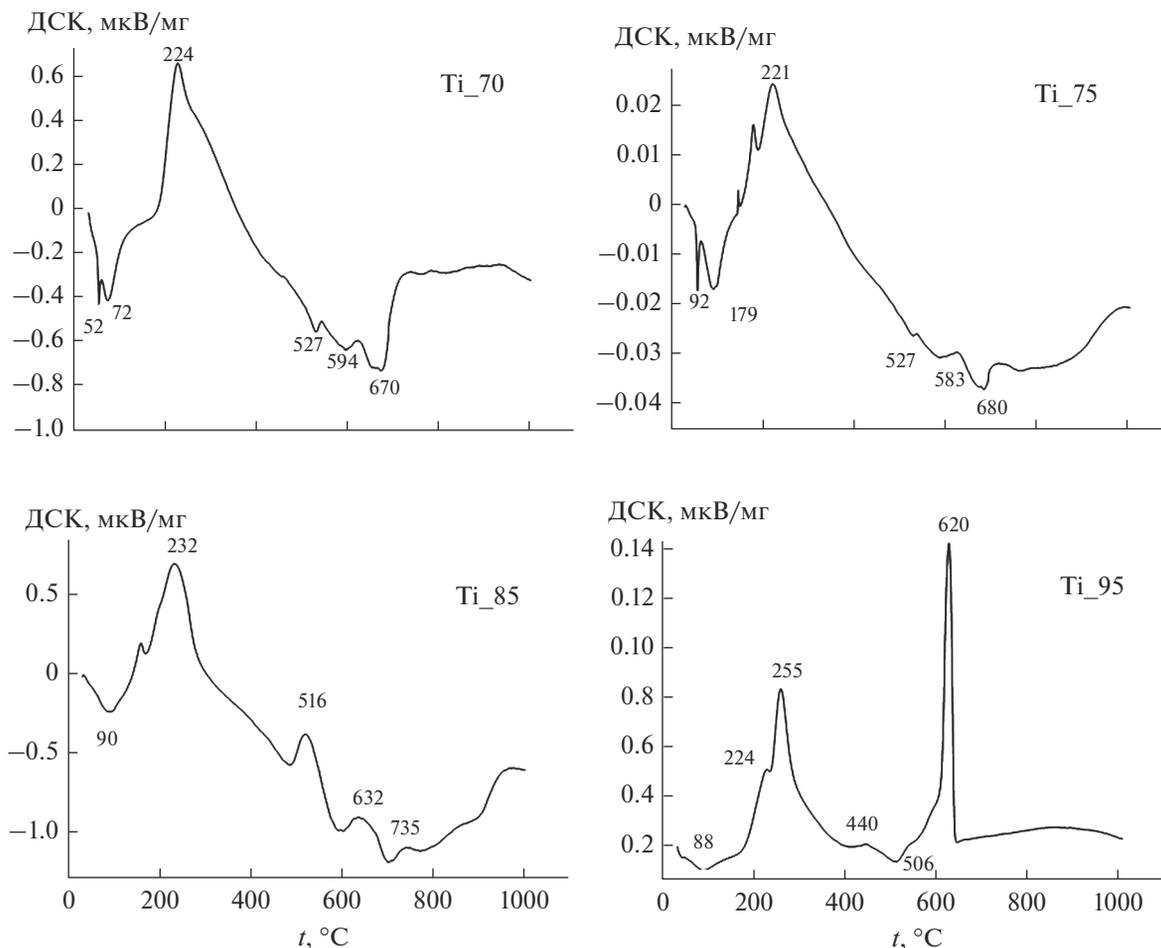


Рис. 2. ДСК-кривые образцов.

органической составляющей. При 600–800°C отмечается переход аморфных соединений в кристаллическое состояние.

Как видно из рис. 2, ДСК-кривые для образцов Ti<sub>70</sub>, Ti<sub>75</sub>, Ti<sub>85</sub> имеют схожий характер. ДСК-кривая образца Ti<sub>95</sub> имеет вид, типичный для титановых систем без добавок [16]. Установлено, что для получения кристаллических образ-

цов Ti<sub>70</sub>, Ti<sub>75</sub> необходима температурная обработка при 600°C, а для образцов Ti<sub>85</sub>, Ti<sub>95</sub> – выше 700°C. В образце Ti<sub>95</sub> пик при температуре 620°C характеризует переход оксида титана из анатаза в рутил [16].

Энергию активации (табл. 2) каждого этапа формирования материала рассчитывали по уравнению Метцгера–Горовица [12]. Относительно

Таблица 2. Значения энергии активации по данным термического анализа

Стадия	$\Delta t$ , °C	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta t$ , °C	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta t$ , °C	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta t$ , °C	$E_a$ , кДж/моль
	Ti <sub>70</sub>		Ti <sub>75</sub>		Ti <sub>85</sub>		Ti <sub>95</sub>	
I	25–100	23	25–100	37	25–100	51	25–100	32
	100–300	47	100–300	71	100–300	36	224–255	42
II	300–550	78	300–550	73	300–500	59	300–550	56
III	550–650	125	550–650	94	550–650	132	550–650	87
	650–1000	158	650–1000	162	650–1000	178	–	–

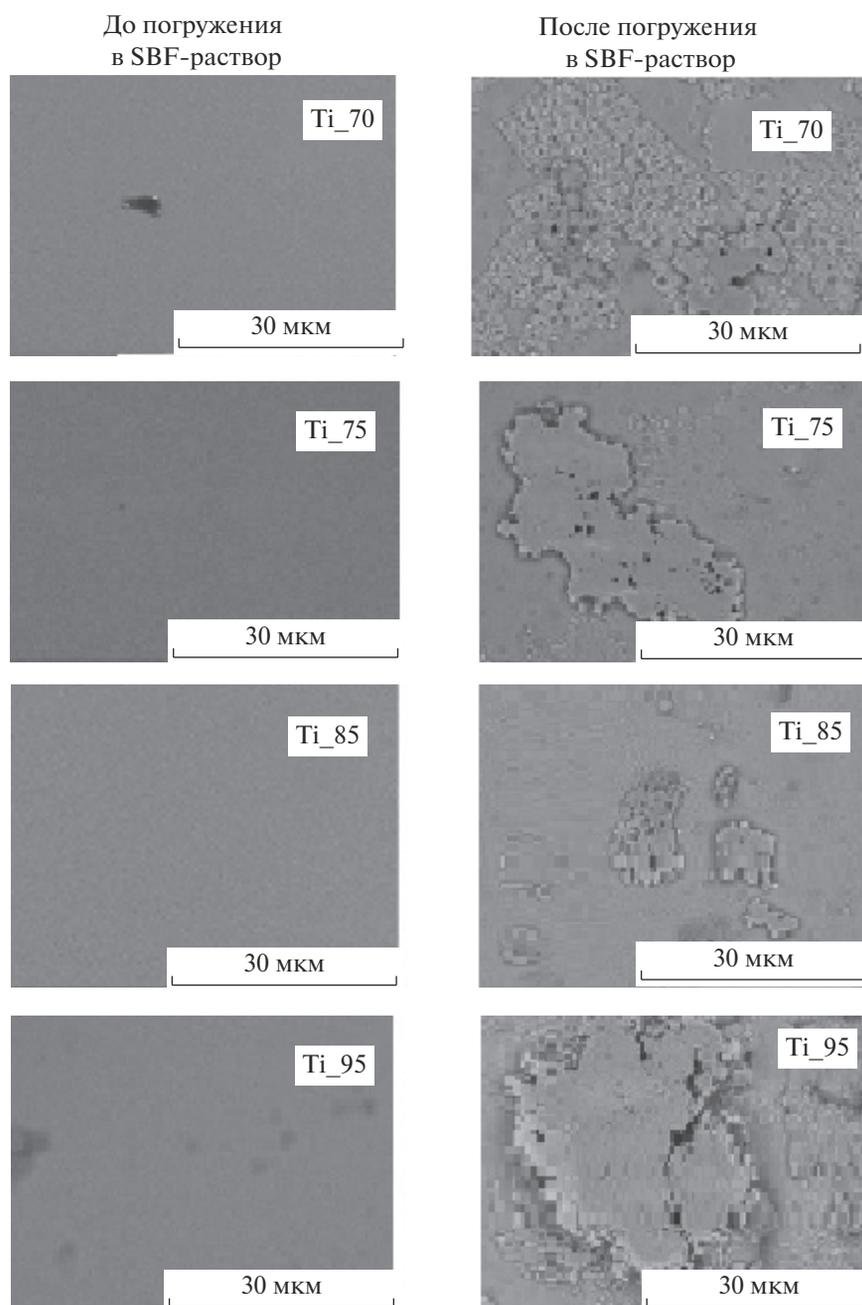
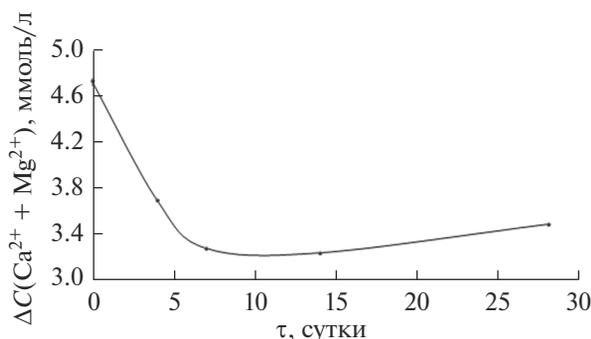


Рис. 3. Микрофотографии образцов.

низкие значения энергии активации — от 23 до 51 кДж/моль — указывают на удаление физически адсорбированной воды и растворителя. Такое низкое значение  $E_a$  подтверждает разрушение межмолекулярных связей (ван-дер-ваальсовых ( $E_a \sim 10\text{--}20$  кДж/моль [15]) и/или водородных ( $E_a < 40$  кДж/моль [15])) с молекулами гидратной воды. Энергия активации второй стадии характерна для химических процессов, обусловленных удалением химически связанной воды, органических остатков и нитрогрупп. На третьей стадии

высокие значения энергии активации характеризуют разрушение химических связей в соединениях.

Идентификацию фаз, присутствующих в образцах при 600°C, осуществляли с помощью рентгенофазового анализа. В образцах Ti\_70, Ti\_75 идентифицируется фаза перовскита  $\text{CaTiO}_3$ , в образцах Ti\_85 и Ti\_95 — только фаза анатаза  $\text{TiO}_2$ . Полученные результаты указывают на то, что после отжига на поверхности материала образуется буферный слой перовскита и фосфата кальция,



**Рис. 4.** Зависимость суммарной концентрации ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в образцах от времени нахождения в SBF-растворе.

который обнаруживается в форме пентаоксида на поверхности, что и является способом улучшения совместимости титанового имплантата.

При температуре 600°C и выше структура всех образцов состоит из фосфоркислородных атомных групп, о чем свидетельствует присутствие в ИК-спектрах полос 979–1029 см<sup>-1</sup>. Для образцов Ti\_70, Ti\_75 регистрируются деформационные колебания CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> (1412–1419 см<sup>-1</sup>) и связи Ca–O–Ti (540–542 см<sup>-1</sup>). С увеличением содержания оксида титана на ИК-спектрах наблюдается размытие полос, характерных для колебания связи Ca–O–Ti, что объясняется низким содержанием оксида кальция в системе.

Методом центрифугирования были получены тонкие пленки на кремниевых подложках [14]. Микрофотографии до погружения в раствор SBF показывают, что поверхность пленок однородна (рис. 3). С уменьшением содержания титана в системе толщина пленок увеличивается от 21.43 до 31.61 нм (погрешность прибора составляет 0.03).

Исследовали биологическую активность в растворе SBF, имитирующем межклеточную жидкость организма человека, по методике [13]. Изменения, происходящие на поверхности образцов, наблюдали с помощью растровой электронной микроскопии. На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности образцов до и после погружения в SBF-раствор.

После 14 суток нахождения в растворе SBF количество осажденных частиц значительно увеличивается, образуются крупные агломераты (рис. 3). На поверхности наблюдаются большие рыхлые частицы, наличие которых благоприятно для дальнейшего врастания в них костной ткани и формирования более прочного соединения имплантата с костью. Наиболее равномерное осаждение частиц с большим количеством открытых пор наблюдается для пленок Ti\_70 и Ti\_75. Такой рельеф определяет лучшие биоактивные свойства за счет того, что поры создают условия для прочного

сцепления с костной тканью [17, 18]. Скорость формирования аморфного слоя на поверхности материала можно оценить по уменьшению суммарной концентрации ионов кальция и магния в SBF-растворе методом трилометрического титрования (рис. 4).

В первые 7 суток скорость осаждения составляет 0.2 моль/(л сут), затем – 0.01 моль/(л сут). Это связано с тем, что в первые сутки происходит быстрый обмен ионами щелочных и щелочноземельных металлов за счет образования гидроксильных групп на поверхности материала [16]. Затем ионы Ca<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> мигрируют, образуя кальций-фосфатный слой на поверхности материала, вследствие накопления ионов с течением времени уменьшается скорость процесса [19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что пригодность ПОР для получения из них пленок ограничена значениями вязкости, которые находятся в пределах от 3.4 до 3.7 мм<sup>2</sup>/с. При температуре 600°C в образцах Ti\_70, Ti\_75 идентифицируется фаза перовскита CaTiO<sub>3</sub>, в Ti\_85 и Ti\_95 – фаза анатаза TiO<sub>2</sub>. Наиболее равномерное осаждение частиц с большим количеством открытых пор после погружения в раствор SBF наблюдается для пленок Ti\_70 и Ti\_75. Поэтому для дальнейшего практического применения они являются наиболее подходящими.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sadat-Shojai M., Khorasani M., Dinpanah-Khoshdargi E., Jamshidi A.* Synthesis Methods for Nanosized Hydroxyapatite Inverse Structures // *Acta Biomater.* 2013. V. 9. P. 7591–7621.
2. *Li X., Wang M., Deng Y., Xiao Y., Zhang X.* Fabrication and Properties of Ca-P Bioceramic Spherical Granules with Interconnected Porous Structure // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2017. V. 3. № 8. P. 1557–1566.
3. *Jmal N., Bouaziz J.* Fluorapatite-Glass-Ceramics Obtained by Heat Treatment of a Gel Synthesized by the Sol-Gel Processing Method // *Mater. Sci. Eng.* 2017. № 71. P. 279–288.
4. *Борило Л.П., Козик В.В., Лютова Е.С., Жаркова В.В., Бричков А.С.* Получение и свойства сферических биоматериалов для системы TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>/CaO с использованием золь-гель метода // *Стекло и керамика.* 2019. Т. 76. № 7–8. С. 42–49.
5. *Zhang J., Liu W., Schnitzler V., Tancret F.* Calcium Phosphate Cements for Bone Substitution: Chemistry, Handling and Mechanical Properties // *Acta Biomater.* 2014. V. 10. P. 1035–1039.
6. *Zaroog O.S., Satgunam M.A., Wei L.C.* Biomaterials for Bone Tissue Engineering: Properties and Applications // *Materials Science and Materials Engineering.* Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 14.

7. *Баринов С.М.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
8. *Путляев В.И.* Современные биокерамические материалы // Соросовский образ. журн. 2004. Т. 8. С. 44–50.
9. *Третьяков Ю.Д.* Введение в химию твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ. 2006. 399 с.
10. *Borilo L.P., Lyutova E.S., Spivakova L.N.* Study of Biological Properties of Thin-Film Materials on the Basis of the  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  System // Key Eng. Mater. 2016. V. 683. P. 427–432.
11. *Lei B., Chen X., Wang Y., Zhao N., Du C., Fang L.* Synthesis and Bioactive Properties of Macroporous Nanoscale  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  Bioactive Glass // J. Non-Cryst. Solids. 2009. V. 355. P. 2678–2681.
12. *Фялко М.Б.* Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1981. 110 с.
13. *Kokubo T., Kushitani H., Sakka S.* Solutions Able to Reproduce in Vivo Surface – Structure Changes in Bioactive Glass – Ceramic // Biomaterials. 1990. V. 24. P. 721–734.
14. *Суйковская Н.В.* Химические методы получения тонких пленок. Л.: Химия, 1971. 230 с.
15. *Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С.* Синтез и свойства тонких пленок на основе фаз системы  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 8. С. 874–877.
16. *Kaur M., Singh K.* Review on Titanium and Titanium Based Alloys as Biomaterials for Orthopaedic Applications // Mater. Sci. Eng., C. 2019. V. 102. P. 844–862.
17. *Greenspan D.C., Zhong J.P., Wheeler D.L.* Bioactivity and Biodegradability: Melt Sol-Gel Derived Bioglass in Vitro and in Vivo // Bioceramics. 1998. V. 11. P. 345–348.
18. *Park K.H., Kim S.J., Jeong Y.H., Moon H.J., Song H.J., Park Y.J.* Fabrication and Biological Properties of Calcium Phosphate/Chitosan Composite Coating on Titanium in Modified SBF // Mater. Sci. Eng. 2018. P. 113–118.
19. *Bellucci D., Salvatori R., Anesi A., Chiarini L., Cannillo V.* SBF Assays, Direct and Indirect Cell Culture Tests to Evaluate the Biological Performance of Bioglasses and Bioglass-Based Composite // Mater. Sci. Eng., C. 2019. V. 96. P. 757–764.

УДК 544.015.3

## ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОЛИЭДРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Li–Ni–Mn–Co–O

© 2021 г. Г. Д. Нипан\*

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

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

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

На основе фрагментарных экспериментальных данных в рамках тетраэдра Li–Ni–Mn–Co построены изобарно-изотермические концентрационные полиэдры твердых растворов, существующих в системе Li–Ni–Mn–Co–O при температуре 800°C и парциальных давлениях кислорода 20–100 кПа. Проанализированы фазовые равновесия с участием твердых растворов LNMCO1, LNMCO2, LNMCO3 и LNMCO4, обладающих структурами галита – Li(Ni,Mn,Co)O, феррита  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> – Li(Ni,Mn,Co)O<sub>2</sub>, манганита – Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> и шпинели – Li(Ni,Mn,Co)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** многокомпонентные оксидные системы, фазовые равновесия

**DOI:** 10.31857/S0002337X21050055

### ВВЕДЕНИЕ

Система Li–Ni–Mn–Co–O привлекла внимание исследователей при поиске дешевых и нетоксичных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1, 2]. В громадном числе экспериментальных работ неоднократно воспроизведены структурные, термические и электрохимические характеристики однофазных смешанных оксидов для широкого спектра соотношений Li : Ni : Mn : Co, однако многофазовые равновесия с участием твердых растворов LNMCO1, LNMCO2, LNMCO3 и LNMCO4, обладающих структурами галита – Li(Ni,Mn,Co)O, феррита  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> – Li(Ni,Mn,Co)O<sub>2</sub>, манганита – Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> и шпинели – Li(Ni,Mn,Co)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, исследованы фрагментарно [3–5], а в теоретических работах анализируются равновесия для идеализированных стехиометрических соединений [6].

Между тем, на электрохимические параметры ЛИА влияют не только температура, давление и концентрация компонентов в отдельном твердом растворе [7], но и фазовый состав системы Li–Ni–Mn–Co–O [4].

Ранее были оценены интервалы парциальных давлений кислорода, температур и катионных соотношений, в которых существуют LNMCO1, LNMCO2, LNMCO3 и LNMCO4 [8], однако в зависимости от изобарно-изотермических условий синтеза области гомогенности твердых растворов трансформируются.

При анализе фазовых равновесий в пятикомпонентной системе Li–Ni–Mn–Co–O в изобарно-изотермических условиях используется концентрационный тетраэдр Li–Ni–Mn–Co. На трех изоконцентрационных разрезах тетраэдра (10, 20 и 30 мол. % Co) определены соотношения катионов для областей гомогенности LNMCO1, LNMCO2 и LNMCO4 в изобарно-изотермических условиях ( $p(\text{O}_2) = 100$  кПа,  $t = 800^\circ\text{C}$ ) [3], а для образцов Li<sub>8</sub>Ni<sub>0.25–z</sub>Mn<sub>0.75–z</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>y</sub> ( $0 \leq \delta \leq 1.75$ ,  $0 \leq z \leq 0.25$ ) с катионными составами, принадлежащими сечению Li–Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>–Mn<sub>0.50</sub>Co<sub>0.50</sub> ( $p(\text{O}_2) \sim 20$  кПа,  $t = 900^\circ\text{C}$ ), исследованы фазовые превращения при изменении содержания лития [5].

В настоящем исследовании с помощью тетраэдра Li–Ni–Mn–Co представлены полиэдры гомогенности твердых растворов LNMCO1, LNMCO2, LNMCO3 и LNMCO4, совместно существующих в равновесных изобарно-изотермических условиях.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Область гомогенности LNMCO1 (*Fm3m*).** Фазовый объем LNMCO1 в зависимости от температуры и парциального давления кислорода трансформируется внутри усеченного до 30 мол. % Li тетраэдра Li–Ni–Mn–Co, что соответствует насыщению литием твердого раствора NiO, MnO и CoO со структурой галита (NaCl) до граничных составов Li<sub>0.3</sub>(Ni,Mn,Co)<sub>0.7</sub>O [8]. Однофазный LNMCO1 при температуре 800°C и парциальных

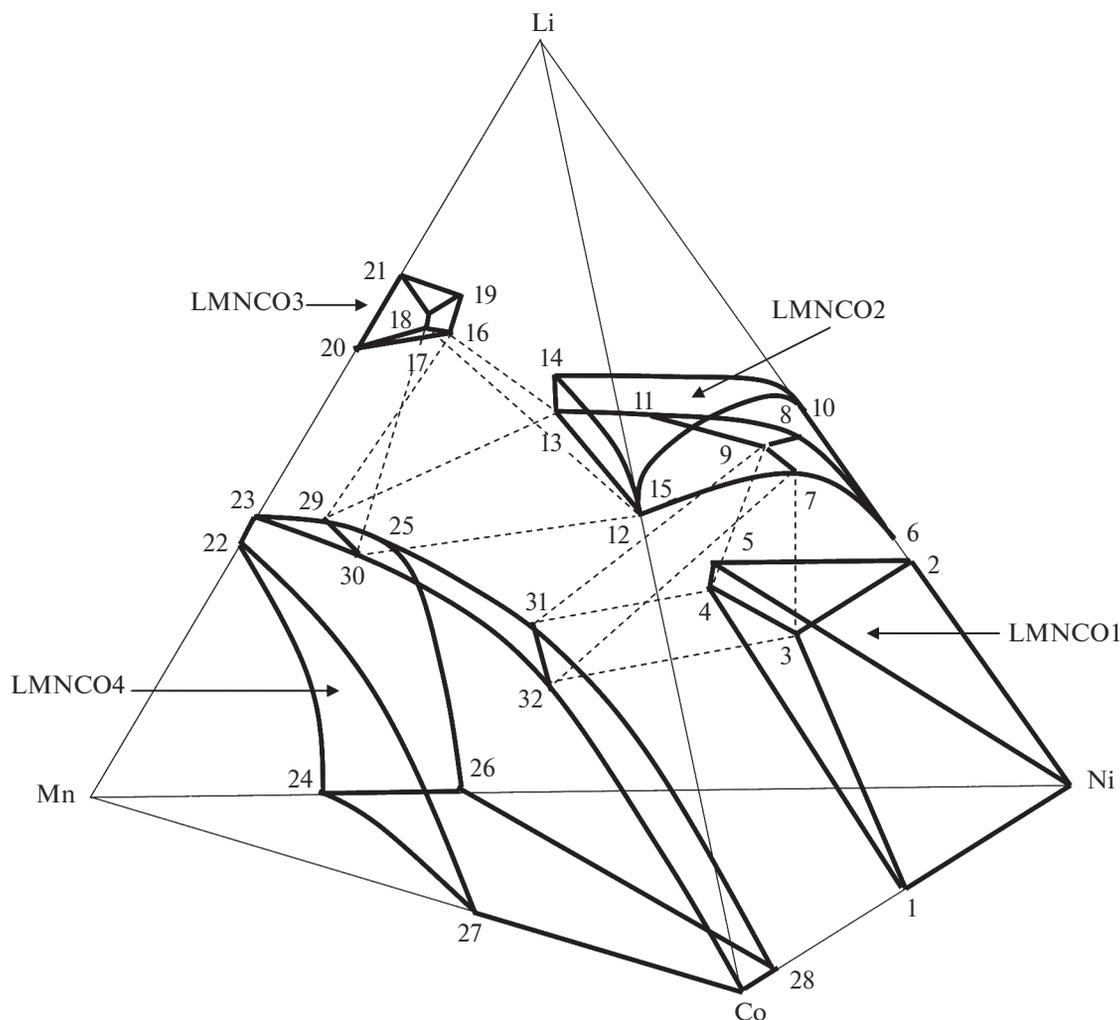


Рис. 1. Полиэдры твердых растворов системы Li–Ni–Mn–Co–O в рамках изобарно-изотермической фазовой диаграммы Li–Ni–Mn–Co.

давлениях кислорода 20–100 кПа представляет собой ограниченный твердый раствор на основе NiO, которому в тетраэдре Li–Ni–Mn–Co соответствует объем, локализованный возле Ni (рис. 1). Моноксиды CoO, MnO и пероксид  $\text{Li}_2\text{O}_2$  при  $t = 800^\circ\text{C}$  и  $p(\text{O}_2) \sim 20$  кПа не образуются, в квазибинарных системах NiO–(CoO) и  $(\text{Li}_2\text{O}_2)$ –NiO твердые растворы распространяются до составов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$  [9] и  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$  [10], а для  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  предельная величина  $x$  не превышает 0.02 [11]. Содержание марганца в твердом растворе со структурой  $Fm\bar{3}m$  в системе  $(\text{Li}_2\text{O}_2)$ –NiO–(MnO) увеличивается до  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{O}$  ( $t = 800^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 100$  кПа) [12] и снижается вместе с содержанием лития в системе  $(\text{Li}_2\text{O}_2)$ –NiO–(MnO)–(CoO) [3]. Область гомогенности LNMCO1 в изобарно-изотермическом тетраэдре Li–Ni–Mn–Co представлена полиэдром Ni–1–2–3–4–5 (жирные ли-

нии на рис. 1), в котором вершины 1, 2, 3 и 5 соответствуют составам  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$ ,  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$ ,  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{O}$  и  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{O}$ , а линия 4–5 практически вырождена в точку. Грани полиэдра Ni–1–2–3, Ni–2–5 и 2–3–4–5 принадлежат граням тетраэдра Li–Ni–Co, Li–Ni–Mn и сечению при 30 мол. % Li, грани 2–3–4–5 и 1–3–4 обращены к полиэдрам LNMCO2 и LNMCO4, а грань Ni–1–4–5 – в сторону мало исследованной концентрационной области тетраэдра Li–Ni–Mn–Co (рис. 1), в которой, например, образуется перовскит  $\text{NiMnO}_3$  [13]. Увеличение концентрации лития в LNMCO1 приводит к появлению твердого раствора LNMCO2 со слоистой структурой ( $R\bar{3}m$ ), а снижение концентрации лития – к образованию шпинели LNMCO4 ( $Fd\bar{3}m$ ).

**Область гомогенности LNMCO2 ( $R\bar{3}m$ ).** В условном тетраэдре составов Li–Ni–Mn–Co кон-

центрационный полиэдр LNMCO2 трансформируется между плоскостями, отвечающими составам  $\text{Li}_{0.35}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_{2+\delta}$  [8]. Соответственно, изобарно-изотермический ( $p(\text{O}_2) \sim 20$  кПа,  $t = 900^\circ\text{C}$ ) катионный полиэдр LNMCO2 (рис. 1, 6–7–8–9–10–11–12–13–14–15) располагается в тетраэдре Li–Ni–Mn–Co между сечениями 33–55 мол. % Li. При стабильно существующих ромбоэдрических (тип  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ) модификациях  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) [14] и не изоморфной им орторомбической модификация  $\text{LiMnO}_2$  [15] сечение изобарно-изотермического полиэдра гомогенности LNMCO2 в тетраэдре Li–Ni–Mn–Co при 50 мол. % Li принадлежит концентрационному треугольнику  $\text{LiCoO}_2\text{--LiNiO}_2\text{--LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  (10–12–13, рис. 1), для которого многократно исследованы составы  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ ) со стехиометрическими отношениями Ni : Mn : Co [16–20]. Идея стабильного существования непрерывного твердого раствора от  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) до  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $C2/m$ ) [3] опровергается рядом экспериментальных данных, указывающих на существование упорядоченного двухфазного композита LNMCO2 + LNMCO3 [21–26]. Общий вид полиэдра LNMCO2 внутри тетраэдра Li–Ni–Mn–Co можно представить благодаря работам [3, 12, 27–30] (рис. 1). Наборы линий 6–10 [27], 6–7–12, 12–15, 10–15 [3] и 6–10, 6–8–11–13, 10–14, 13–14 [28] очерчивают грани LNMCO2 на гранях Li–Ni–Co и Li–Ni–Mn тетраэдра, а линии 12–15, 12–13, 14–15 и 13–14 [29, 30] обозначают грань LNMCO2 на сечении  $\text{Li--Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{--Co}$  тетраэдра, обращенную к полиэдру LNMCO3. Поверхности 6–7–8–9–11–12–13 и 10–14–15 располагаются между сечениями тетраэдра 33–50 мол. % Li и 50–55 мол. % Li (рис. 1). На нижней поверхности участки 6–7–8–9 и 7–9–11–12–13 обращены к полиэдрам LNMCO1 и LNMCO4.

**Область гомогенности LNMCO3 ( $C2/m$ ).** Твердый раствор на основе  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (LNMCO3) появляется при увеличении концентрации лития. На рис. 1 LNMCO3 представлен полиэдром 16–17–18–19–20–21. Изыбыточное содержание лития в  $\text{Li}_{2+x}\text{MnO}_3$  достигает  $x = 0.2$  (69 мол. % Li) при  $p(\text{O}_2) \sim 20$  кПа и  $t = 850^\circ\text{C}$  [15] (рис. 1, точка 21), составы  $\text{Li}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$  (340 $^\circ\text{C}$ , азот) [31] и  $\text{Li}_{1.75}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_3$  (58 мол. % Li, 900 $^\circ\text{C}$ , воздух) как результат образования твердого раствора  $\text{Li}(\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(x+2)/3})\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) характеризуют дефицит лития [32] (рис. 1, 20). После отжига на воздухе ( $t = 800\text{--}900^\circ\text{C}$ ) при введении оксида никеля структуру  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $C2/m$ ) сохраняют гомогенные фазы  $\text{Li}_2(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_3$  (67 мол. % Li) [33] и  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  (60 мол. % Li) [34] (рис. 1, 16 и 19). При введении оксидов кобальта области гомогенности принадлежат составы  $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$

(65 мол. % Li) [35],  $\text{Li}[\text{Li}_{0.29}\text{Mn}_{0.59}\text{Co}_{0.12}]\text{O}_2$  (64.5 мол. % Li) [36],  $\text{Li}[\text{Li}_{0.27}\text{Mn}_{0.53}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$  (64 мол. % Li) [37] и  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}]\text{O}_2$  (60 мол. % Li) [38] (рис. 1, 17 и 18). В последнем случае при увеличении температуры отжига с 750 до 950 $^\circ\text{C}$  наблюдается обратимый переход от моноклинной структуры  $C2/m$  к гексагональной  $R\bar{3}m$  [38], что объясняется образованием высокотемпературной моноклинной модификации  $\text{LiMnO}_2$  ( $C2/m$ ) и последующим ее объединением с  $\text{LiCoO}_2$  ( $C2/m$ ) в непрерывный твердый раствор. Образцы  $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  (900 $^\circ\text{C}$ , 57 мол. % Li) [39] и  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$  (500–1000 $^\circ\text{C}$ , 60 мол. % Li) [40], отожженные на воздухе, неоднородны, и указанные составы не принадлежат области гомогенности LNMCO3. Грани полиэдра 17–18–20–21 и 16–19–20–21 принадлежат граням Li–Mn–Co и Li–Ni–Mn тетраэдра, а грани 16–17–18–19 и 16–17–20 обращены к LNMCO2 и LNMCO4 (рис. 1).

**Область гомогенности LNMCO4 ( $Fd3m$ ).** Твердый раствор со структурой шпинели  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.11$ , 800 $^\circ\text{C}$ ) [41, 42] (рис. 1, точки 22 и 23) способен при снижении температуры обогащаться литием до  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  [15, 41]. Шпинели на основе  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  существуют стабильно только при низких температурах [43], и для них характерны нестехиометрические соотношения Li : Co и Li : Ni [44–46]. В системе Li–Mn–Co–O область шпинели ( $Fd3m$ ) объединяет  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $1.8 \leq x \leq 3$ , 800 $^\circ\text{C}$ ) [42, 47, 48] (рис. 1, 27 и Co). Состав  $\text{LiMnCoO}_4$  является граничным для разрезов  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  [48, 49] и  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_{5-2x}\text{Co}_{3x}\text{O}_{12}$  [48, 50], но начиная с 600 $^\circ\text{C}$  из шпинели  $\text{LiMnCoO}_4$  при выделении кислорода образуются  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и литийдефицитная шпинель  $\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_{4-3x-\delta}$ , состав которой при 780 $^\circ\text{C}$  приближается к  $\text{LiMn}_2\text{Co}_3\text{O}_8$  [48]. В отличие от  $\text{Co}_3\text{O}_4$  оксид  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  может существовать только как метастабильная фаза [43], и в системе Li–Mn–Ni–O область шпинели ( $Fd3m$ ) связывает  $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $0.7 \leq x \leq 1.2$ , 800 $^\circ\text{C}$ ) [51] (рис. 1, 24 и 26) с  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) [12] (рис. 1, 22 и 25). В отсутствие Mn получена шпинель  $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) [52] (рис. 1, 28 и Co), состав которой при снижении температуры отжига (350 $^\circ\text{C}$ ) распространяется до  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  [53].

В рамках квазитрехкомпонентной системы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{--LiNi}_2\text{O}_4\text{--LiCo}_2\text{O}_4$  область шпинели занимает треугольник  $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{--LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4\text{--LiMnCoO}_4$  [5, 14, 54–56] и увеличение концентрации Co в  $\text{LiMn}_{1.5-x}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) способствует сохранению высокотемпературной модификации шпинели  $Fd3m$  при охлаждении [54–56]. В системе Li–Mn–Ni–Co–O шпинель

может иметь дефицит по литию [3] и распространяться к  $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$  [57, 58].

На полиэдре шпинели  $\text{LNMC04}$ , представленном на рис. 1, точки 29–32 отмечены гипотетически для разделения поверхности на участки, обращенные к  $\text{LNMC01}$  (Co–28–31–32),  $\text{LNMC02}$  (25–29–30–31–32) и  $\text{LNMC03}$  (23–29–30). В тетраэдре Li–Ni–Mn–Co штриховыми линиями, соединяющими по три линии составов в моновариантных равновесиях, выделены два шестигранника, соответствующих равновесиям  $\text{LNMC01}(3-4) + \text{LNMC02}(7-9) + \text{LNMC04}(31-32)$  и  $\text{LNMC02}(12-13) + \text{LNMC03}(16-17) + \text{LNMC04}(29-30)$ .

Ретроградный характер растворимости оксидов в  $\text{LNMC02}$  (рис. 1) свидетельствует о том, что для сохранения однофазного твердого раствора  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ , наиболее интересного для ЛИА, после отжига лучше использовать закаливание, а не медленное охлаждение, что подтверждается экспериментально [3].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью топологического моделирования на основе фрагментарных экспериментальных данных в рамках тетраэдра Li–Ni–Mn–Co построены изобарно-изотермические концентрационные полиэдры твердых растворов, существующих в системе Li–Ni–Mn–Co–O при температуре 800°C и парциальных давлениях кислорода 20–100 кПа. Проанализированы фазовые равновесия с участием твердых растворов  $\text{LNMC01}$ ,  $\text{LNMC02}$ ,  $\text{LNMC03}$  и  $\text{LNMC04}$ , обладающих структурами галита –  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}$ , феррита  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  –  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ , манганита –  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и шпинели –  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_4$ .

## БЛАГОДАРНОСТЬ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohzuku T., Makimura Y. Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries // Chem. Lett. 2001. V. 30. № 7. P. 642–643. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.642>
2. Lu Z., MacNeil D.D., Dahn J.R. Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. V. 4. № 12. P. A200–A203. <https://doi.org/10.1149/1.1413182>
3. Brown C.R., McCalla E., Watson C., Dahn J.R. Combinatorial Study of the Li–Ni–Mn–Co Oxide Pseudoternary System for Use on Li–Ion Battery Materials Research // ACS Comb. Sci. 2015. V. 17. P. 381–391. <https://doi.org/10.1021/acscombsci.5b00048>
4. Thackeray M.M., Kang S.-H., Johnson C.S., Vaughan J.T., Benedek R., Hackney S.A.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -stabilized  $\text{LiMO}_2$  (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium batteries // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 30. P. 3112–3125. <https://doi.org/10.1039/B702425H>
5. Yang T., Wang D., Shi X., Han Y., Zhang H., Song D., Zhang L. Design and Property Investigations of Manganese-Based Cathode Material  $\text{Li}_\delta\text{Ni}_{0.25-2}\text{Mn}_{0.75-2}\text{Co}_{2z}\text{O}_y$  ( $0 \leq \delta \leq 1.75$ ) for Lithium-Ion Batteries // Electrochim. Acta. 2019. V. 298. P. 595–517. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.111>
6. Kim Y. Effect of Metal Composition on the Structure of Layer-Structured Cathode Materials for Li-Ion Batteries // Appl. Phys. A. 2020. V. 126. P. 556. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03744-7>
7. Houchins G., Viswanathan V. Towards Ultra Low Cobalt Cathodes: A High Fidelity Computational Phase Search of Layered Li–Ni–Mn–Co Oxides // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 070506. <https://doi.org/10.1149/2.0062007JES>
8. Нипан Г.Д., Клындюк А.И. Твердые растворы в системе Li–Ni–Mn–Co–O // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. P. 154–160. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19020088>
9. Abe Y., Meguro T., Oyamatsu S., Yokoyama T., Komeya K. Formation Region of Monophase with Cubic Spinel-Type Oxides in Mn–Co–Ni Ternary System // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 4639–4644. <https://doi.org/10.1023/A:1004633610231>
10. Antolini E.  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x \leq 0.3$ ) Solid Solutions: Formation, Structure and Transport Properties // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 82. № 3. P. 937–948. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.08.006>
11. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. С. 397.
12. McCalla E., Rowe A.W., Shunmugasundaram R., Dahn J.R. Structural Study of the Li–Mn–Ni Oxide Pseudoternary System of Interest for Positive Electrodes of Li-Ion Batteries // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 989–999. <https://doi.org/10.1021/cm4001619>
13. Kim H.-Y., Shin J., Jang I.-C., Ju Y.-W. Hydrothermal Synthesis of Three-Dimensional Perovskite  $\text{NiMnO}_3$  Oxide and Application in Supercapacitor Electrode // Energies. 2020. V. 13. P. 36. <https://doi.org/10.3390/en13010036>
14. Kan W.H., Huq A., Manthiram A. Exploration of a Metastable Normal Spinel Phase Diagram for the Quaternary Li–Ni–Mn–Co–O System // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1832–1837. <https://doi.org/10.1021/acscchemmater.5b04994>
15. Бузанов Г.А., Нипан Г.Д., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li–Mn–O // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 5. С. 551–558. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17050051>
16. Wang L., Li J., He X., Pu W., Wan C., Jiang C. Recent Advances in Layered  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // J. Solid State

- Electrochem. 2009. V. 13. № 8. P. 1157–1164.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-008-0671-7>
17. *Noh H.J., Youn S., Yoon C.S., Sun Y.K.* Comparison of the Structural and Electrochemical Properties of Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources*. 2013. V. 233. P. 121–130.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.063>
  18. *Zheng J., Liu T., Hu Z., Wie Y., Song X., Ren Y., Wang W., Rao M., Lin Y., Chen Z., Lu J., Wang C., Amine K., Pan F.* Tuning of Thermal Stability in Layered  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 40. P. 13326–13334.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b07771>
  19. *Julien C.M., Mauger A., Zaghib K., Groult H.* Optimization of Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Materials*. 2016. V. 9. P. 595.  
<https://doi.org/10.3390/ma9070595>
  20. *Xiao Y., Liu T., Liu J., He L., Chen J., Zhang J., Luo P., Lu H., Wang R., Zhu W., Hu Z., Teng G., Xin C., Zheng J., Liang T., Wang F., Chen Y., Huang Q., Pan F., Chen H.* Insight into the Origin of Lithium/Nickel Ions Exchange in Layered  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  Cathode Materials // *Nano Energy*. 2018. V. 49. P. 77–85.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.020>
  21. *Li J., Shunmugasundaram R., Doig R., Dahn J.R.* In-situ X-ray Diffraction Study of Layered Li–Ni–Mn–Co Oxides: Effect of Particle Size and Structural Stability of Core-Shell Materials // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 1. P. 162–171.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03500>
  22. *McCalla E., Lowartz C.M., Brown C.R., Dahn J.R.* Formation of Layered–Layered Composites in the Li–Co–Mn Pseudoternary System during Slow Cooling // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 912–918.  
<https://doi.org/10.1021/cm304002b>
  23. *Geder J., Song J.H., Kang S.H., Yu D.Y.W.* Thermal Stability of Lithium-Rich Manganese-Based Cathode // *Solid State Ionics*. 2014. V. 268. Part B. P. 242–246.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.05.020>
  24. *Kang S.H., Thackeray M.M.* Enhancing the Rate Capability of High Capacity  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Mn, Ni, Co}$ ) Electrodes by Li–Ni– $\text{PO}_4$  Treatment // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. P. 748–751.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.01.025>
  25. *Lobo L.S., Kumar A.R.* Synthesis, Structural and Electrical Properties of  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  Synthesised by Sol–Gel Method // *Mater. Res. Innovations*. 2017. V. 21. № 4. P. 249–256.  
<https://doi.org/10.1080/14328917.2016.1210876>
  26. *Ma X., He H., Sun Y., Zhang Y.* Synthesis of  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  by Sol–Gel Method and Its Electrochemical Properties as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *J. Mater. Sci: Mater Electron.* 2017. V. 28. № 2. P. 16665–16671.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7578-y>
  27. *Barton P.T., Premchand Y.D., Chater P.A., Seshadri R., Rosseinsky M.J.* Chemical Inhomogeneity, Short-Range Order, and Magnetism in the  $\text{LiNiO}_2$ – $\text{NiO}$  Solid Solution // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 43. P. 14521–14531.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201301451>
  28. *McCalla E., Li J., Rowe A.W., Dahn J.R.* The Negative Impact of Layered–Layered Composites on the Electrochemistry of Li–Mn–Ni–O Electrodes for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161. № 4. P. A606–A613.  
<https://doi.org/10.1149/2.083404jes>
  29. *Shizuka K., Kobayashi T., Okahara K., Okamoto K., Kanzaiki S., Kanno R.* Characterization of  $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  Positive Active Materials for Lithium Ion Batteries // *J. Power Sources*. 2005. V. 146. № 1–2. P. 589–593.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.046>
  30. *Kim J.-M., Kumagai N., Kadoma Y., Yashiro H.* Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium Non-Stoichiometric  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_{2+\delta}$  Prepared by a Spray Drying Method // *J. Power Sources*. 2007. V. 174. № 2. P. 473–479.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.183>
  31. *Zhang Q., Peng T., Zhan D., Hu X.* Synthesis and Electrochemical Property of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$  Composite Cathode Materials Derived from Partially Reduced  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  // *J. Power Sources*. 2014. V. 250. P. 40–49.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.139>
  32. *Saroha R., Gupta A., Panwar A.K.* Electrochemical Performances of Li-rich Layered–Layered  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ – $\text{LiMnO}_2$  Solid Solutions as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Alloys. Compd.* 2017. V. 696. P. 580–589.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.199>
  33. *Matsunaga T., Komatsu H., Shimoda K., Minato T., Yonemura M., Kamiyama T., Kobayashi S., Kato T., Hirayama T., Ikuhara Y., Arai H., Ukyo Y., Uchimoto Y., Ogumi Z.* Structural Understanding of Superior Battery Properties of Partially Ni-Doped  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  as Cathode Material // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. P. 2063–2067.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00587>
  34. *Jarvis K.A., Deng Z., Allard L.F., Manthiram A., Ferreira P.J.* Atomic Structure of a Lithium-Rich Layered Oxide Material or Lithium-Ion Batteries: Evidence of a Solid Solution // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. № 16. P. 3614–3621.  
<https://doi.org/10.1021/cm200831c>
  35. *Ozawa K., Nakao Y., Mochiku T., Cheng Z., Wang L., Iwai H., Tsuchiya Y., Fujii H., Igawa N.* Electrochemical Characteristics of Layered  $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$  ( $C2/m$ ) as a Lithium-Battery Cathode // *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. № 3. P. A300–A304.  
<https://doi.org/10.1149/2.079203jes>
  36. *Ye D., Wang B., Chen Y., Han G., Zhang Z., Hulcová-Jurcaková D., Zou J., Wang L.* Understanding the Stepwise Capacity Increase of High Energy Low-Co Li-Rich Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 18767–18774.  
<https://doi.org/10.1039/c4ta03692a>
  37. *Kumagai N., Kim J.-M., Tsuruta S., Kadoma Y., Ui K.* Structural Modification of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.27}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$  by Lithium Extraction and its Electrochemical Property as the Positive Electrode for Li-Ion Batteries // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 5287–5293.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.044>
  38. *Sun Y., Shiosaki Y., Xia Y., Noguchi H.* The Preparation and Electrochemical Performance of Solid Solutions  $\text{LiCoO}_2$ – $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // *J. Power Sources*. 2006. V. 159. № 2.

- P. 1353–1359.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.037>
39. *Song L., Tang Z., Chen Y., Xiao X., Li L., Zheng H., Li B., Liu Z.* Structural Analysis of Layered  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}, \text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}$ ) Cathode Materials by Rietveld Refinement and First-Principles Calculations // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 8537–8544.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.080>
  40. *Yu H., Kim H., Wang Y., He P., Asakura D., Nakamura Y., Zhou H.* High-Energy ‘Composite’ Layered Manganese-Rich Cathode Materials via Controlling  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  Phase Activation for Lithium-Ion Batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. № 18. P. 6584–6595.  
<https://doi.org/10.1039/c2cp40745k>
  41. *Paulsen J.M., Dahn J.R.* Phase Diagram of Li–Mn–O Spinel in Air // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3065–3079.  
<https://doi.org/10.1021/cm9900960>
  42. *Brown C.R., McCalla E., Dahn J.R.* Analysis of the Cubic Spinel Region of the Li–Co–Mn Oxide Pseudo-Ternary System // *Solid State Ionics.* 2013. V. 253. P. 234–238.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.051>
  43. *Wang L., Maxisch T., Ceder G.* A First-Principles Approach to Studying the Thermal Stability of Oxide Cathode Materials // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 543–552.  
<https://doi.org/10.1021/cm0620943>
  44. *Maiyalagan T., Jarvis K.A., Therese S., Ferreira P.J., Manthiram A.* Spinel-Type Lithium Cobalt Oxide as a Bifunctional Electrocatalyst for the Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reactions // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3949.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms4949>
  45. *Choi S., Manthiram A.* Chemical Synthesis and Properties of Spinel  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{4-\delta}$  // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 164. P. 332–338.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9480>
  46. *Cho Y., Lee Y.-S., Park S.-A., Lee Y., Cho J.*  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  Cathode Materials Prepared by  $\text{TiO}_2$  Nanoparticle Coatings on  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  Precursors // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 56. P. 333–339.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.074>
  47. *Bordeneuve H., Guillemet-Fritsch S., Rousset A., Schuurman S., Pouain V.* Structure and Electrical Properties of Single-Phase Cobalt Manganese Oxide Spinel  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  Sintered Classically and by Spark Plasma Sintering (SPS) // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 396–401.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.11.004>
  48. *Reeves-McLaren N., Sharp J., Beltran-Mir N., Rainforth W.M., West A.R.* Spinel–Rock Salt Transformation in  $\text{LiCoMnO}_{4-\delta}$  // *Proc. R. Soc. A.* 2016. V. 472. P. 20140991.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0991>
  49. *Amarilla J.M., Rojzs R.M., Pico F., Pascual L., Petrov K., Kovacheva D., Lazarraga M.G., Rojo J.M.* Nanosized  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$  and  $\text{Ni}$ ) Spinel Synthesized by a Sucrose-Aided Combustion Method. Structural Characterization and Electrochemical Properties // *J. Power Sources.* 2007. V. 174. P. 1212–1217.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.056>
  50. *Robertson A.D., Armstrong A.R., Bruce R.G.* Low Temperature Lithium Manganese Cobalt Oxide Spinel,  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_{5-2x}\text{Co}_{3x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), for Use as Cathode Materials in Rechargeable Lithium Batteries // *J. Power Sources.* 2001. V. 97–98. P. 332–335.
  51. *Kjellqvist L., Selleby M.* Thermodynamic Assessment of the Mn–Ni–O System // *Int. J. Mater. Res.* 2010. V. 101. P. 1222–1231.  
<https://doi.org/10.3139/146.110412>
  52. *Kaboon S., Hu Y.H.* Study of NiO–CoO and  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--Ni}_3\text{O}_4$  Solid Solutions in Multiphase Ni–Co–O Systems // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 2015–2020.  
<https://doi.org/10.1021/ie101249r>
  53. *Huang T., Liu B., Yang P., Qiu Z., Hu Z.* Facile Synthesized  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Nanoparticles as Electrode Material for Supercapacitors // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. V. 13. P. 6144–6154.  
<https://doi.org/10.20964/2018.06.60>
  54. *Alca'ntara R., Jaraba M., Lavela P., Tirado J.L.* New  $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_{1+y}\text{O}_4$  Spinel Oxide Solid Solutions as 5 V Electrode Material for Li-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. A53–A58.  
<https://doi.org/10.1149/1.1625945>
  55. *Li D., Ito A., Kobayakawa K., Noguchi H., Sato Y.* Structural and Electrochemical Characteristics of  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$  Prepared by Spray Drying Process and Post-Annealing in  $\text{O}_2$  // *J. Power Sources.* 2006. V. 161. P. 1241–1246.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.120>
  56. *Ito A., Li D., Lee Y., Kobayakawa K., Sato Y.* Influence of Co Substitution for Ni and Mn on the Structural and Electrochemical Characteristics of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  // *J. Power Sources.* 2008. V. 185. P. 1423–1433.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.087>
  57. *Oh S.W., Park S.-H., Amine K., Sun Y.-K.* Synthesis and Characterization of Spherical Morphology  $[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]_3\text{O}_4$  Materials for Lithium Secondary Batteries // *J. Power Sources.* 2006. V. 160. P. 558–562.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.023>
  58. *Yokoyama T., Meguro T., Shimada Y., Tatami J., Komeya K., Abe Y.* Preparation and Electrical Properties of Sintered Oxides Composed of  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{(0.25+x)}\text{Ni}_{(1.25-x)}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) with a Cubic Spinel Structure // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 5860–5966.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-1141-1>

УДК 66.081:546.863:661.365.5:546.821'325

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ ИОНОВ СУРЬМЫ(III) СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА(IV)

© 2021 г. Р. И. Корнейков<sup>1</sup>\*, В. И. Иваненко<sup>1</sup>, А. М. Петров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26А, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

\*e-mail: r.korneikov@ksc.ru

Поступила в редакцию 28.09.2020 г.

После доработки 08.12.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Показана перспективность применения сорбентов на основе соединений титана(IV) для глубокой очистки жидких радиоактивных отходов сложного химического состава от ионов сурьмы(III). Установлено, что оксогидроксофосфаты титана(IV) обладают повышенным сродством к катионам сурьмы(III). Селективность сорбционной матрицы усиливается с повышением кислотности раствора и увеличением содержания в составе образца гидрофосфатных групп. Для извлечения анионных форм перспективны гидроксиды оксотитана(IV), проявляющие повышенное сродство к отрицательно заряженным ионам сурьмы(III).

**Ключевые слова:** жидкие радиоактивные отходы, радионуклиды сурьмы, сорбенты, оксогидроксофосфаты и оксогидроксиды титана(IV)

DOI: 10.31857/S0002337X21050043

### ВВЕДЕНИЕ

С деятельностью объектов атомной энергетики, а также гражданского и военного флотов связано образование больших объемов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [1, 2], переработка которых затруднена из-за сложности химического состава, что в результате приводит к их накоплению [3]. Основная активность ЖРО обусловлена присутствием долгоживущих радионуклидов <sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>60</sup>Co [1–5]. Для “основных” радионуклидов предложены преимущественно сорбционные методы извлечения из растворов [6, 7]. Однако в ЖРО присутствуют и менее долгоживущие, но приносящие вклад в удельную активность радионуклиды, в частности, радионуклиды сурьмы <sup>125</sup>Sb, являющиеся продуктами деления [8], а также образующиеся в результате активации ионов сурьмы, высвобожденных из конструкционных материалов, графитовых уплотнений, пропитанных сурьмой (обычно используются в насосах теплоносителя ядерных реакторов) и т.д., период полураспада которых составляет более 2.76 года [9–13].

Для извлечения ионов сурьмы(III) из растворов перспективны ионообменные методы. Предложено использовать органические (смолы) и неорганические материалы. Использование ионообменных смол ограничено вследствие их деструкции в радиационном поле [13], с одной стороны, и сла-

бой активностью ионогенных групп в присутствии конкурирующих ионов [9] – с другой. Извлечение сурьмы может быть осложнено и формой ее нахождения в растворе (катионная/анионная) в зависимости от значений pH.

Наибольший интерес представляют неорганические иониты на основе соединений титана(IV) [13], а именно: аморфные гидратированные оксогидроксофосфаты титана(IV) с соотношением фосфора к титану  $\leq 1$ , обладающие высокими сорбционными характеристиками, устойчивостью к агрессивным средам и обеспечивающие надежную иммобилизацию радиоактивного сорбата [7, 15, 16], а также гидроксиды титана(IV) [17]. Однако литературные данные по сорбционному извлечению из растворов радионуклидов сурьмы сорбентами на основе соединений титана немногочисленны.

Цель настоящей работы – извлечение из многокомпонентных высокосолевых растворов ионов сурьмы(III) сорбентами на основе соединений титана: гидроксофосфатами и гидроксидами оксотитана(IV).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сорбционных материалов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) осуществляли

**Таблица 1.** Физические параметры сорбентов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV)

Сорбент	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , нм	$V$ , см <sup>3</sup> /г
TiOHPO <sub>4</sub> · 4.16H <sub>2</sub> O	13.89	19.41	0.06
TiO <sub>1.59</sub> (OH) <sub>0.1</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>0.36</sub> · 1.38H <sub>2</sub> O	46.34	9.66	0.12

фосфатированием свежесаженного высокогидратированного оксогидроксидного прекурсора с последующей сушкой согласно [18]. Гидроксиды оксотитана(IV) формировали непосредственно в модельных растворах, содержащих ионы сурьмы(III).

Состав ионитов анализировали химическими методами: содержание P(V) – фотокolorиметрически с молибдатом аммония (фотокolorиметр Leki-1107); Ti(IV) – атомно-абсорбционным и фотокolorиметрическим (с пероксидом водорода) методами; координационную воду (H<sub>2</sub>O), конституционную воду (OH<sup>-</sup> и HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-группы) – сопоставлением результатов химического, дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) методов анализа. Для ДТА использовали низкочастотный термографический регистратор НТР-70 с программным нагревательным устройством ПРТ-1000М (эталонным выступал прокаленный оксид алюминия). ТГА проводили с помощью тензорных весов ВТ-1000. Температуру измеряли платина–платинородиевыми термопарами в комплекте с потенциометром ПП-63. Скорость нагрева составляла 10°С/мин.

Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) воздушно-сухого исходного сорбента, средний диаметр ( $d$ ) и объем ( $V$ ) пор определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 фирмы Micromeritics. При определении содержания в растворах ионов сурьмы(III) использовали масс-спектрометрическую систему с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с динамической реакционной системой ELAN 9000 DRC-е фирмы Perkin Elmer.

Ионообменный процесс проводили в статических условиях при различных равновесных значениях pH. Корректировку значений pH осуществляли концентрированными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия. Равновесные значения pH контролировали pH-метром “Анион 7000”. Индикаторный электрод – селективный по отношению к протонам электрод марки ЭСЛ-43-07, вспомогательный – хлорсеребряный электрод Ag/AgCl марки ЭВЛ-1МЗ. Коэффициенты распределения ( $K_d$ ) рассчитывали по уравнению  $K_d = A\alpha/(100 - A)$ , где  $A$  – процентное содержание сорбированного катиона металла,  $\alpha$  – отношение объема жидкой фазы к массе сорбента.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе рассчитаны составы синтезированных соединений на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) сопоставлением используемых методов анализа (химического, ДТА и ТГА): 1 – TiOHPO<sub>4</sub> · 4.16H<sub>2</sub>O, 2 – TiO<sub>1.59</sub>(OH)<sub>0.1</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>0.36</sub> · 1.38H<sub>2</sub>O. В составе образца 1 существенно больше гидрофосфатных ионообменных групп, чем у образца 2. Однако у образца 2 присутствуют и гидроксидные группы, координированные у атома Ti(IV) и способные принимать участие в ионном обмене.

Полученные образцы размалывали и просеивали через сито с размером ячеек 0.05 мм. В табл. 1 представлены физические параметры сорбентов. Видно, что образец 2 обладает более развитой удельной поверхностью, меньшим размером частиц и большим объемом пор. По-видимому, это связано с присутствием в составе образца более дисперсного TiO<sub>2</sub> в сравнении с TiOHPO<sub>4</sub>. В работе на модельных растворах, содержащих ионы сурьмы, апробированы оба состава сорбентов.

Поскольку для охлаждения ядерных энергетических установок атомных электростанций, военного и гражданского судов могут использовать морскую воду [1–3] с общим солесодержанием около 30 г/л, в работе приведены исследования по извлечению ионов сурьмы(III) из растворов, моделирующих состав морской воды, при разном значении pH (исходное значение pH модельного раствора 8, что соответствует значению pH морской воды (7.6–8.6 [19])). В аликвоты модельных растворов, содержащих ионы сурьмы(III), помещали сорбент. При введении сорбентов в раствор происходит понижение значений pH до ~2 вследствие ионного обмена. Равновесное значение pH сорбции получали введением гидроксида натрия с концентрацией 2.5 моль/л при интенсивном перемешивании. На рис. 1 и в табл. 2 приведены результаты исследований. Поскольку сорбенты на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) являются катионитами, снижение содержания ионов сурьмы в растворе после сорбции свидетельствует о катионной форме (Sb<sup>3+</sup>) ее нахождения при данных значениях pH.

Из экспериментально полученных данных видно, что с понижением равновесного значения pH сорбции извлечение катионов сурьмы из раствора повышается для обоих составов сорбентов (рис. 1). Но образец состава TiOHPO<sub>4</sub> · 4.16H<sub>2</sub>O обладает су-

щественно бóльшими значениями коэффициентов распределения по сравнению с образцом  $TiO_{1.59}(OH)_{0.1}(HPO_4)_{0.36} \cdot 1.38H_2O$  (табл. 2), несмотря на более развитую удельную поверхность последнего. Обусловлено это, по-видимому, большим содержанием функциональных групп ( $HPO_4^{2-}$ ) в составе образца. Повышение извлечения катионов сурьмы с понижением значения pH сорбции, возможно, связано с уменьшением подвижности протонов функциональных групп [7] и, как следствие, увеличением сродства сорбционной матрицы к катионам сурьмы в присутствии существенно превосходящих по содержанию фоновых компонентов. Повышение же значения pH сорбции приводит к усилению подвижности протонов  $HPO_4^{2-}$ -групп, в результате существенно возрастает конкуренция при сорбции присутствующих катионов натрия, калия и т.д. по отношению к  $Sb^{3+}$ .

При эксплуатации атомных энергетических установок могут образовываться более концентрированные высокощелочные многокомпонентные ЖРО (кубовые остатки), преимущественно нитратные, общее солесодержание которых может достигать десятков и сотен граммов на литр [1]. В работе проведены исследования по извлечению ионов сурьмы из растворов, моделирующих состав таких ЖРО (табл. 3). Состав рабочих растворов моделировали исходя из состава ЖРО, образующихся при эксплуатации водо-водяного энергетического реактора. В отличие от предыдущего эксперимента значение pH раствора сначала доводили до 12 (исходное значение pH 7) 5 М раствором NaOH. Так как в щелочной среде сурьма(III) может присутствовать в анионной форме [9], а сведения о кинетике перехода катионной формы сурьмы в анионную ( $SbO_3^{3-}$ ) в подобных сложных по химическому составу средах отсутствуют, подщелоченные растворы выдерживали в течение 10 суток. Далее осуществляли ионообменный процесс на оксогидроксофосфатах титана(IV)

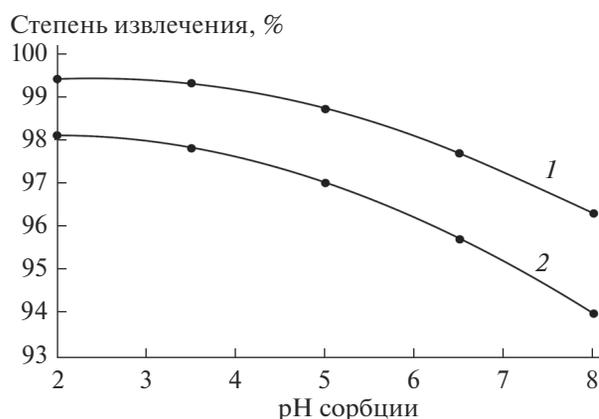


Рис. 1. Извлечения при различном значении pH катионов сурьмы(III) из раствора, моделирующего состав морской воды, оксогидроксофосфатами титана(IV): 1 –  $TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$ , 2 –  $TiO_{1.59}(OH)_{0.1}(HPO_4)_{0.36} \cdot 1.38H_2O$ .

при различном отношении жидкой и твердой фаз (табл. 3). Из табл. 3 видно, что образец с молярным соотношением  $P(V) : Ti(IV) = 1$  не сорбирует ионы сурьмы, что связано с полным переходом последней в анионную форму. Образец с соотношением  $P(V) : Ti(IV) < 1$  с координированными у атома титана(IV) гидроксильными группами, которые участвуют в ионном обмене, извлекает анионы сурьмы. Извлечение увеличивается с уменьшением отношения жидкой и твердой фаз, однако это увеличение несущественно. Связано это с малым содержанием  $OH^-$ -групп в составе образца, которое определяется протеканием во время синтеза сорбента процессов оляции и оксоляции с образованием связей  $-Ti-O-Ti-$ , и с экранированием сорбированными анионами, несмотря на хорошо развитую удельную поверхность (табл. 1), непрореагировавших в ионообменном процессе функциональных центров.

Так как была найдена возможность сорбционного извлечения анионов сурьмы гидроксильными группами сорбентов, для исключения процес-

Таблица 2. Извлечение катионов  $Sb(III)$  сорбентами различного состава (Ж : Т = 100) из раствора, моделирующего состав морской воды [19], при различном значении pH (состав раствора:  $Na^+ - 10.7$ ,  $K^+ - 0.39$ ,  $Ca^{2+} - 0.41$ ,  $Mg^{2+} - 1.30$ ,  $Sr^{2+} - 0.01$ ,  $Cl^- - 21.45$  г/л)

pH сорбции	Остаточное содержание, мг/л		Остаточное содержание, мг/л	
	$TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$	$K_d$ , мг/г	$TiO_{1.59}(OH)_{0.1}(HPO_4)_{0.36} \cdot 1.38H_2O$	$K_d$ , мг/г
2	0.0064 ± 0.0004	16931 ± 1863	0.0207 ± 0.0015	5166 ± 517
3.5	0.0075 ± 0.0005	14433 ± 1588	0.0240 ± 0.0018	4442 ± 445
5	0.0146 ± 0.0011	7366 ± 811	0.0327 ± 0.0024	3233 ± 324
6.5	0.0251 ± 0.0015	4242 ± 467	0.0469 ± 0.0033	2224 ± 245
8	0.0403 ± 0.0023	2605 ± 261	0.0654 ± 0.0050	1567 ± 157

Примечание. Исходное содержание  $Sb^{3+} - 1.09 \pm 0.04$  мг/л.

**Таблица 3.** Результаты сорбции Sb(III) из раствора сорбентами различного состава при различном значении Ж : Т (состав раствора: Na<sup>+</sup> – 7.4, K<sup>+</sup> – 3.6, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 20; VO<sub>3</sub><sup>3-</sup> – 9.5 г/л)

Ж : Т	Остаточное содержание, мг/л	Извлечение, %
TiOHPO <sub>4</sub> · 4.16H <sub>2</sub> O		
100	0.9653 ± 0.0396	–
TiO <sub>1.59</sub> (OH) <sub>0.1</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>0.36</sub> · 1.38H <sub>2</sub> O		
100	0.5648 ± 0.0288	43 ± 8
50	0.3762 ± 0.0177	62 ± 8
25	0.2475 ± 0.0124	71 ± 8
TiO(OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O		
0.19 г*	0.0792 ± 0.0054	92 ± 9
0.38 г *	0.0198 ± 0.0018	98 ± 8

Примечание. Исходное содержание Sb<sup>3+</sup> – 0.99 ± 0.04 мг/л.  
\* В пересчете на TiO(OH)<sub>2</sub>.

сов оляции и оксоляции, синтез оксогидроксида титана(IV) осуществляли непосредственно в рабочем растворе введением титансодержащего прекурсора (использовали раствор оксосульфата титана(IV) с концентрацией по Ti(IV) 93.4 г/л), после чего осуществляли ионообменный процесс (табл. 3). Для количественной оценки образованного в растворе оксогидроксида титана(IV) расчет проводили на безводный продукт (TiO(OH)<sub>2</sub>).

Из табл. 3 видно, что свежесажженный в растворе оксогидроксид Ti(IV) обладает повышенным сродством к анионным формам сурьмы(III), о чем свидетельствуют показатели степеней извлечения. Для глубокой очистки раствора от анионов сурьмы(III) достаточно провести две стадии сорбции или увеличить количество TiO(OH)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O.

Таким образом, проведена апробация и показана перспективность применения сорбционных материалов на основе соединений титана(IV) для извлечения катионов и анионов сурьмы(III) из сложных по химическому составу растворов, моделирующих составы ЖРО, образующихся при эксплуатации ядерных энергетических установок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена апробация сорбционных материалов при извлечении ионов сурьмы(III) из растворов, моделирующих ЖРО и близких по составу к морской воде и кубовым остаткам.

Показано, что сорбционные материалы на основе соединений титана(IV) представляют интерес для извлечения микроколичеств катионных и анионных форм сурьмы(III) из многокомпонентных высокосолевых ЖРО. Эксперименталь-

но установлено, что применение образцов на основе оксогидроксиофосфатов титана(IV) эффективно для сорбционного извлечения из растворов катионов сурьмы. Сродство ионообменной матрицы усиливается с повышением кислотности раствора и с увеличением содержания функциональных HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-групп в составе сорбционного материала, принимающих участие в ионообменном процессе. Для извлечения анионных форм сурьмы(III), существующих в щелочной области, перспективны гидроксидные соединения титана(IV), особенно свежесажженный оксогидроксид титана(IV), обладающий повышенной селективностью к отрицательно заряженным ионным формам сурьмы. Применение последнего упрощено его синтезом непосредственно в растворе.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522-П.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябчиков Б.Е.* Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
2. *Вишняков Ю.М., Малышев С.П., Пчелинцев В.М., Хорошев В.Г.* Малогабаритная станция комплексной переработки жидких радиоактивных отходов // Судостроение. 1999. № 3. С. 44–48.
3. *Takahatake Y., Watanabe S., Shibata A., Nomura K., Komaa Y.* Decontamination of Radioactive Liquid Waste with Hexacyanoferrate(II) // Procedia Chem. 2012. № 7. P. 610–615.
4. *Mansy M.S., Hassana R.S., Selim Y.T., Kenawy S.H.* Evaluation of Synthetic Aluminum Silicate Modified by Magnesia for the Removal of <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co and <sup>152+154</sup>Eu from Low-Level Radioactive Waste // Appl. Radiat. Isot. 2017. № 130. P. 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.09.042>
5. *Abdel-Karima A.M., Zaki A.A., Elwana W., El-Naggar M.R., Gouda M.M.* Experimental and Modeling Investigations of Cesium and Strontium Adsorption onto Clay of Radioactive Waste Disposal // Appl. Clay Sci. 2016. № 132–133. P. 391–401. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.005>
6. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А.* Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии // Материалы II Всерос. науч. конф. с международным участием “Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов” Спецвыпуск отделения “Химия и материаловедение”. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2015. С. 418–421.
7. *Корнейков Р.И., Иваненко В.И.* Извлечение катионов цезия и стронция из растворов ионитами на основе фосфатов титана(IV) // Неорган. материалы. 2020. Т 56. № 5. С. 528–532. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20050085>

8. *Roberts C.J.* Management and Disposal of Waste from Sites Contaminated by Radioactivity // *Radiat. Phys. Chem.* 1998. V. 51. № 4–6. P. 579–587.
9. *Nishad P.A., Bhaskarapillai A., Velmurugan S.* Nano-Titania-Crosslinked Chitosan Composite as a Superior Sorbent for Antimony (III) and (V) // *Carbohydr. Polym.* 2014. № 108. P. 169–175.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.091>
10. *Kong T.Y., Kim S., Lee Y., Son J.K., Maeng S.J.* Radioactive Effluents Released from Korean Nuclear Power Plants and the Resulting Radiation Doses to Members of the Public // *Nucl. Eng. Technol.* 2017. № 49. P. 1772–1777.  
<https://doi.org/10.1016/j.net.2017.07.021>
11. *Gil-Díaz T., Schäfer J., Pougnet F., Abdou M., Dutruch L., Eyrolle-Boyer F., Coynel A., Blanc G.* Distribution and Geochemical Behaviour of Antimony in the Gironde Estuary: A First Qualitative Approach to Regional Nuclear Accident Scenarios // *Mar. Chem.* 2016. № 185. P. 65–73.  
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.02.002>
12. *Herrmann J., Kershaw P.J., Bois P.B., Guegueniat P.* The Distribution of Artificial Radionuclides in the English Channel, Southern North Sea, Skagerrak and Kattegat, 1990–1993 // *J. Mar. Syst.* 1995. № 6. P. 427–456.
13. *Remya Devi P.S., Joshi S., Verma R., Lali A.M., Gan-tayet L.M.* Effect of Gamma Radiation on Organic Ion Exchangers // *Radiat. Phys. Chem.* 2010. № 79. P. 41–45.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.08.002>
14. *Chauvenet B., Be' M.-M., Amiot M.-N., Bobin C., Le'py M.-C., Branger T., Laniece I., Luca A. et al.* International Exercise on <sup>124</sup>Sb Activity Measurements // *Appl. Radiat. Isot.* 2010. № 68. P. 1207–1210.  
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.01.037>
15. *Корнейков Р.И., Аксенова С.В., Иваненко В.И., Локшин Э.П.* Устойчивость оксогидрофосфатов титана(IV) в водных средах // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 7. С. 727–732.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18070126>
16. *Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П.* Им-мобилизация катионов металлов титанофосфат-ными сорбентами // *Радиохимия.* 2016. Т. 58. № 2 С. 140–146.
17. *Malinen L.K., Koivula R., Harjula R.* Sorption of Kadiocobalt and Its EDTA Complex on Titanium Antimonates // *J. Hazard. Mater.* 2009. № 172. P. 875–879.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.099>
18. *Иваненко В.И., Локшин Э.П., Аксенова С.В., Корнейков Р.И., Калинин В.Т.* Термодинамика гетерогенного катионного замещения на гидрофосфате титанила // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 4. С. 557–563.
19. *Давыдов Л.К., Дмитриева А.А., Конкина Н.Г.* Общая гидрология. Л.: Гидрометеозизда, 1973. 454 с.

УДК 546.05

## СИНТЕЗ, ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И СПЕКАНИЕ ФОСФАТОВ Na-Zr-Ni и Ca-Zr-Ni

© 2021 г. Д. О. Савиных<sup>1</sup>, \*, С. А. Хайнаков<sup>2</sup>, М. С. Болдин<sup>1</sup>, А. И. Орлова<sup>1</sup>, А. А. Александров<sup>1</sup>,  
А. А. Попов<sup>1</sup>, А. А. Мурашов<sup>1</sup>, С. Гарсия-Гранда<sup>2</sup>, А. В. Нохрин<sup>1</sup>, В. Н. Чувильдеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>2</sup>Университет Овьедо, ул. Сан Франциско, 1, Овьедо, 33003 Испания

\*e-mail: savinyhdmitry@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2020 г.

После доработки 10.12.2020 г.

Принята к публикации 14.12.2020 г.

Новые твердые растворы со структурой NZP вида  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ , где  $x = 0.10, 0.25, 0.50$ , синтезированы твердофазным методом. Полученные соединения охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Кристаллическая структура образца состава  $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$  уточнена методом полнопрофильного рентгеновского анализа, факторы достоверности составили: профильный  $R_p = 4.78\%$ , весовой  $R_{wp} = 6.45\%$ . Тепловое расширение фосфатов изучено методом высокотемпературной рентгенографии в интервале температур 25–700°C. Полученные соединения относятся к средне- и малорасширяющимся при нагревании материалам. Из порошков фосфатов методом SPS получены керамические образцы с высокой относительной плотностью ( $\rho_{\text{отн}} > 97\%$ ). Определены прочностные характеристики (микротвердость и коэффициент трещиностойкости) керамик.

**Ключевые слова:** NZP, твердые растворы, фосфаты, тепловое расширение, керамика, SPS

**DOI:** 10.31857/S0002337X21050079

### ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты со структурой NZP привлекают внимание при разработке керамических материалов различного назначения [1, 2]. Благодаря ионной проводимости [3, 4], высокой термической [5–7], химической [8–11] и радиационной [12, 13] устойчивости, малому тепловому расширению [14–16] они могут быть использованы при создании твердых электролитов [17, 18], ионообменных мембран [19, 20], электродов [21, 22], газочувствительных сенсоров [23, 24], форм отверждения радиоактивных отходов [10, 25–28], инструментальных керамик [29], керамических деталей двигателей внутреннего сгорания и турбин, подложек для микросхем в аэрокосмических устройствах [29], катализаторов и их носителей [30, 31], элементов оптической системы телескопов, керамических пигментов [7, 32, 33], люминофоров различного применения [34].

Физико-химические свойства этих соединений тесно связаны с их структурой и элементным составом. NZP-фосфаты характеризуются каркасным строением [35]. Каркас состоит из свя-

занных друг с другом тетраэдров  $\text{PO}_4$  и октаэдров  $\text{ZrO}_6$  так, что каждый тетраэдр соединен с четырьмя октаэдрами и каждый октаэдр – с шестью тетраэдрами. В структуре имеются т. н. полости, которые могут заселяться катионами, компенсирующими заряд каркаса. Различают две разновидности полостей: M1 и M2. На одну формульную единицу каркаса  $[\text{T}_2(\text{XO}_4)_3]$  приходится одна полость типа M1 и три полости M2, таким образом структура NZP может быть описана общей кристаллохимической формулой  $(\text{M1})(\text{M2})_3[\text{T}_2(\text{XO}_4)_3]$ . Замечательным свойством данной структуры является широкое многообразие возможных композиций [26]. Каждую позицию может занимать множество различных ионов. Комбинирование вариантов состава позволяет регулировать свойства получаемых соединений в желаемом направлении.

К наиболее часто применяемым методам получения керамических материалов на основе различных неорганических соединений относятся холодное прессование с последующим спеканием и горячее изостатическое прессование. Существенным недостатком данных технологий явля-

ется высокая продолжительность и, соответственно, низкая энергоэффективность процесса. Кроме того, длительное выдерживание спрессованной заготовки при повышенной температуре может негативно сказываться на микроструктурных характеристиках материала.

Данного недостатка лишен метод Spark Plasma Sintering (SPS). Идея метода заключается в нагреве порошкового материала до температуры спекания с высокой скоростью (до 2500°С/мин) в вакууме путем пропускания импульсов постоянного тока (сила тока до 5000 А, длительность импульса 3.3 мс) через спекаемый материал и графитовую пресс-форму с одновременным приложением давления до 100 кН [36]. Высокие скорости нагрева позволяют сократить длительность процесса спекания и ограничить рост частиц порошка в процессе консолидации. Использование данного метода позволяет получать керамику с плотностями, близкими к теоретическим, и размером зерен, близким к размеру частиц исходного порошка. Еще одним преимуществом данной технологии является возможность контроля и управления параметрами процесса: температурой спекания, временем изотермической выдержки, скоростью нагрева, давлением и т.д.

В литературе описано применение метода SPS для спекания твердых электролитов на основе соединений со структурой NZP [37–46]. В большинстве случаев такие материалы рассматриваются в качестве компонентов литий- и натрий-ионных батарей. Отмечаются более высокая относительная плотность полученных керамических образцов, а также меньшие температура и продолжительность процессов спекания в сравнении с традиционными методами. В [13, 47, 48] SPS-методом получены керамики составов  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Ca}_{0.875}\text{Zr}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{SiO}_4)_{0.25}$ , исследуемые с целью разработки устойчивых к тепловым стрессам матриц для захоронения радиоактивных отходов.

Проблемой большинства керамических материалов является высокая чувствительность к термодарам. Из-за деформаций, вызываемых тепловым расширением, в материале возникают микронапряжения, которые могут приводить к растрескиванию. Поэтому керамики, спекаемые из порошков с малым тепловым расширением, характеризуются лучшей термоустойчивостью. Это наиболее ярко проявляется при использовании метода SPS, так как в данном случае резкие колебания температуры сопровождаются не только эксплуатацией керамики, но и ее получение.

Многие соединения со структурой NZP обладают малым тепловым расширением, однако в большинстве случаев наблюдаются значительные различия осевых коэффициентов теплового расширения (анизотропия), что оказывает негативное влияние на термомеханические свойства материала. Ранее обнаружено, что замещение ионов  $\text{Zr}^{4+}$  на ионы  $\text{Fe}^{3+}$  [48, 49],  $\text{Co}^{2+}$  [50] и  $\text{Cu}^{2+}$  [51, 52] способствует снижению абсолютных значений линейных коэффициентов теплового расширения и анизотропии.

Цель данной работы – исследование влияния введения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в каркасообразующие позиции структуры на тепловое расширение порошков, а также возможности получения из таких соединений керамических образцов с высокой относительной плотностью методом SPS и прочностных характеристик этих образцов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны твердые растворы  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ , где  $x = 0.10, 0.25, 0.50$ .

Синтез соединений проводился твердофазным методом. Навески исходных реагентов:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , взятые в стехиометрических соотношениях, диспергировались в агатовой ступке в виде суспензии с этиловым спиртом. Затем полученная смесь нагревалась в муфельной печи при  $t = 600$  и  $700^\circ\text{C}$  в течение 20 ч с промежуточным диспергированием на каждой стадии.

Из полученного порошка спекалась керамика методом SPS на установке Dr. Sinter model-625 (SPS SYNTEX, Япония). Порошки помещались в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 12.8 мм и нагревались за счет пропускания миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности. Температура измерялась с помощью пирометра Chino IR-АН, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществлялось в вакууме. Величина приложенного одноосного давления составляла  $\sim 70$  МПа.

Для подтверждения принадлежности полученных соединений к классу ортофосфатов использовался метод ИК-спектроскопии. Спектры поглощения образцов, приготовленных методом тонкодисперсных пленок на подложке KBr, записывались в диапазоне  $1300\text{--}400\text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре Shimadzu IR Prestige-21. Кристаллические фазы идентифицировали методом рентгенофазового анализа. Кристалличе-

ская структура одного из полученных соединений ( $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ) была уточнена методом полнопрофильного рентгеновского анализа (методом Ритвельда) [53]. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ выполнялся на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD 6000 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 10^\circ\text{--}50^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ , выдержка в точке  $0.6 \text{ с}$  (для РФА) либо  $2\theta = 10^\circ\text{--}120^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ , выдержка в точке  $6.7 \text{ с}$  (для уточнения структуры)).

Тепловое расширение исследовалось методом высокотемпературной рентгенографии. Высокотемпературная съемка рентгеновских спектров проводилась на дифрактометре Panalytical X'Pert Pro с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar НТК-1200N в интервале температур  $25\text{--}700^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$ . Обработка рентгенографических данных осуществлялась с использованием программного комплекса GSAS [54] с графическим интерфейсом EXPGUI [55].

Плотность полученных керамик измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA 225D. Точность определения плотности составляла  $\pm 0.001 \text{ г/см}^3$ . Микротвердость ( $H_V$ ) керамик измерялась с использованием твердомера Duramin Struers-5. Нагрузка составляла  $2 \text{ Н}$ . Коэффициент трещиностойкости ( $K_{Ic}$ ) рассчитывался по методу Палмквиста – по длине наибольшей радиальной трещины, образующейся при индентировании керамики пирамидой Виккерса. Значение модуля Юнга было принято равным  $70 \text{ МПа}$  в соответствии с информацией из электронной базы данных MatWeb для керамик на основе NZP-фосфатов [56].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки желтого (Na-содержащие) или оранжевого (Ca-содержащие) цвета. Интенсивность окраски зависела от содержания ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

На рис. 1 представлены ИК-спектры полученных соединений.

Из анализа спектров сделан вывод о принадлежности полученных соединений к классу ортофосфатов. Полосы поглощения в области  $1240\text{--}960 \text{ см}^{-1}$  отнесены к валентным асимметричным колебаниям  $\nu_3$  связи P–O фосфатного тетраэдра. Деформационные асимметричные колебания  $\nu_4$  представлены полосами в области  $670\text{--}540 \text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения в областях  $880$  и  $420 \text{ см}^{-1}$  отнесены к валентным симметричным колебаниям  $\nu_1$  и симметричным деформационным колебаниям  $\nu_2$  соответственно.

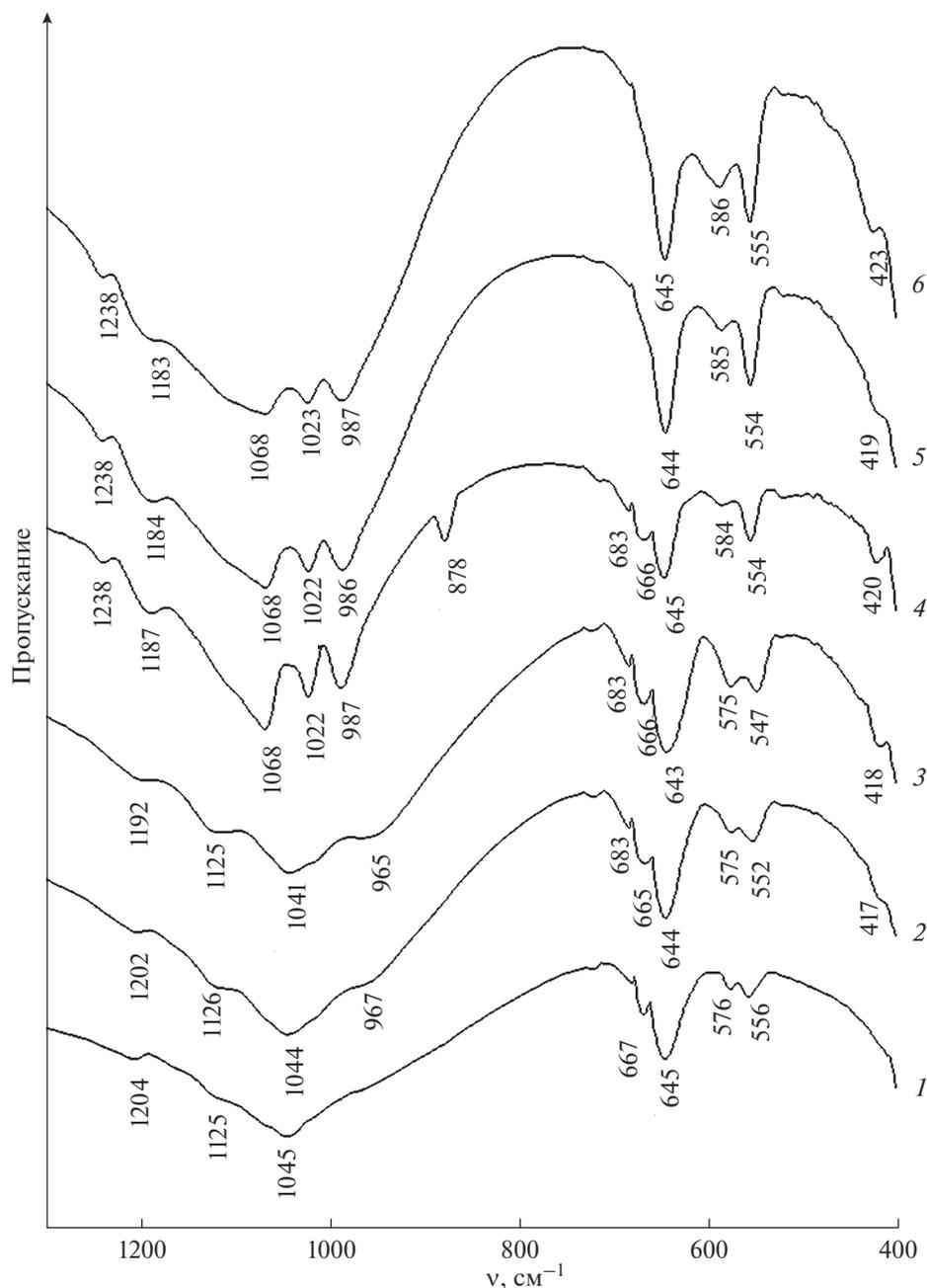
По данным рентгенофазового анализа образцов (рис. 2), фосфаты кристаллизовались в ожидаемой структуре типа NZP: гексагональная сингония, пр. гр.  $R\bar{3}c$  (аналог  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [35]) для Na-содержащих твердых растворов и пр. гр.  $R\bar{3}$  (аналог  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  [15]) для Ca-содержащих.

Расчитанные параметры элементарной ячейки полученных соединений приведены в табл. 1, их графические зависимости от  $x$  представлены на рис. 3. В ряду Na-содержащих фосфатов замена циркония на никель приводила к уменьшению параметра элементарной ячейки  $c$  и увеличению параметра  $a$ , объем немного уменьшался. В ряду Ca-содержащих фосфатов при замене циркония на никель уменьшались все параметры элементарной ячейки.

Кристаллическая структура фосфата  $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$  была уточнена методом пол-

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$

М	$x$	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
Na	0.1	$8.819 \pm 0.002$	$22.87 \pm 0.02$	$1540 \pm 1$
	0.25	$8.833 \pm 0.002$	$22.80 \pm 0.02$	$1541 \pm 1$
	0.5	$8.852 \pm 0.002$	$22.68 \pm 0.02$	$1539 \pm 1$
Ca	0.1	$8.788 \pm 0.002$	$22.75 \pm 0.02$	$1522 \pm 1$
	0.25	$8.784 \pm 0.002$	$22.68 \pm 0.02$	$1515 \pm 1$
	0.5	$8.776 \pm 0.002$	$22.63 \pm 0.02$	$1509 \pm 1$



**Рис. 1.** ИК-спектры  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  с  $x = 0.1$  (1), 0.25 (2), 0.5 (3) и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  с  $x = 0.1$  (4), 0.25 (5), 0.5 (6).

нопрофильного рентгеновского анализа. В качестве исходной модели использовался фосфат  $\text{CaZr}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$  [57]. Уточнение проводилось в рамках пр. гр.  $R32$ . Теоретическая, экспериментальная, разностная и штрих-рентгенограммы образца представлены на рис. 4. Уточненные параметры элементарной ячейки фосфата составили:  $a = 8.7728(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.6858(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 1512.05(6) \text{ \AA}^3$ . Факторы достоверности уточнения составили:

профильный  $R_p = 4.78\%$ , весовой  $R_{wp} = 6.45\%$ . Уточненные координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенность кристаллографических позиций приведены в табл. 2.

Построенная по результатам уточнения модель структуры изображена на рис. 5. Из полученной модели определены межатомные расстояния (табл. 3) и валентные углы (табл. 4).

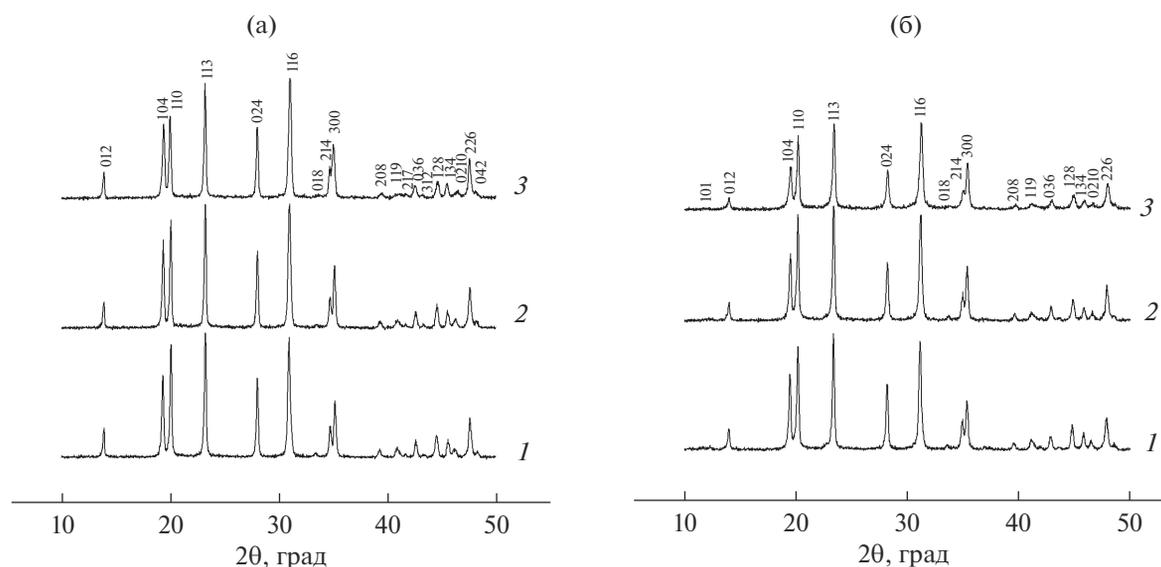


Рис. 2. Дифрактограммы  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  (а) и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  (б) с  $x = 0.1$  (1), 0.25 (2), 0.5 (3).

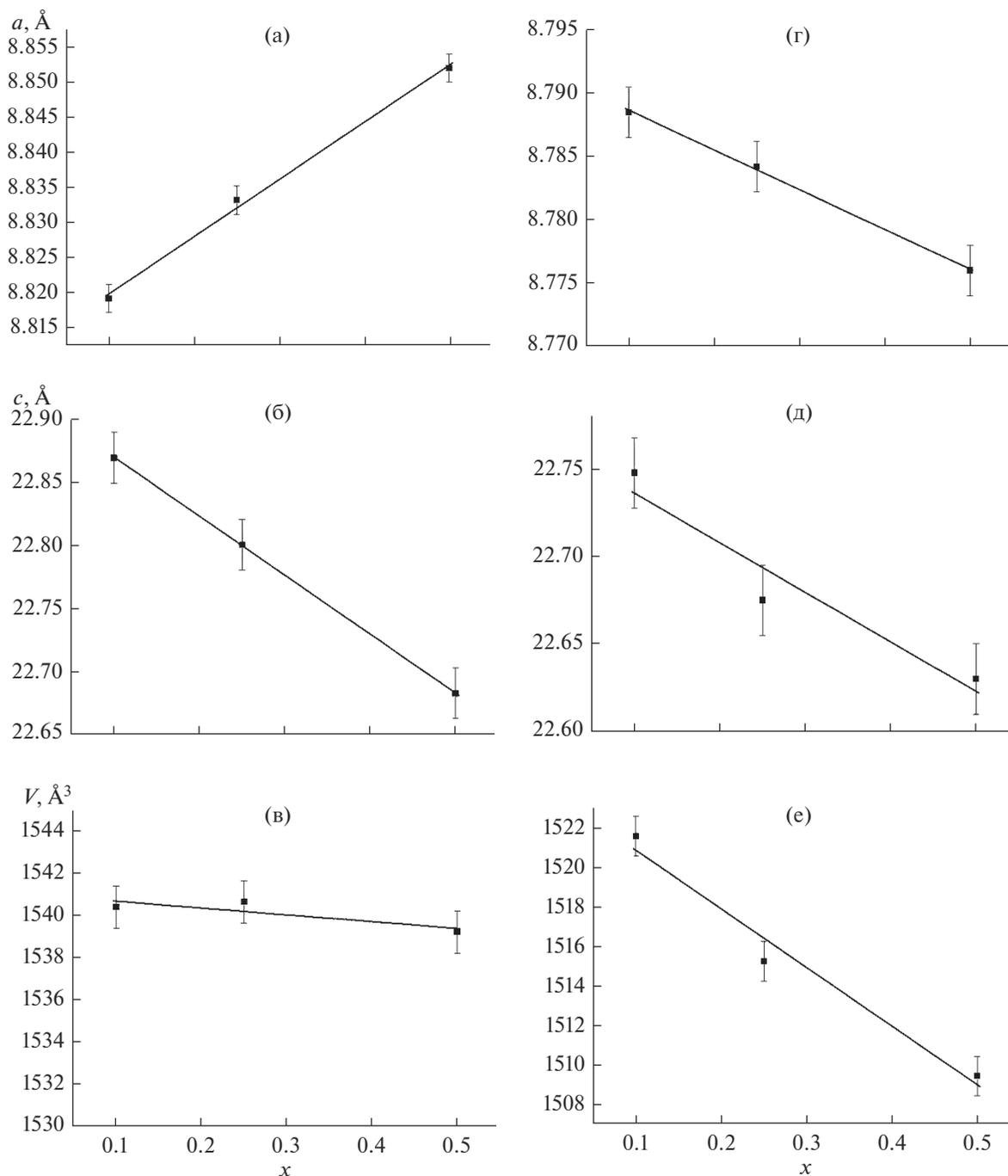
Для изучения поведения полученных соединений при нагревании была проведена запись рентгенограмм образцов при повышенных температурах (25–700°C). Из рентгеновских данных рассчитаны значения параметров элементарных ячеек образцов при различных температурах. Графические температурные зависимости параметров ячеек представлены на рис. 6.

По построенным зависимостям рассчитаны значения осевых ( $\alpha_a$  и  $\alpha_c$ ), среднего ( $\alpha_{\text{ср}}$ ) и объем-

ного ( $\beta$ ) коэффициентов теплового расширения, а также анизотропия теплового расширения ( $\Delta\alpha$ ) исследуемых фосфатов (табл. 5, рис. 7). Полученные соединения относятся к средне- и малорасширяющимся при нагревании материалам. С увеличением содержания ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и, соответственно, заселенности позиций полостей структуры в твердых растворах происходило увеличение осевых, среднего и объемного коэффициентов теплового расширения ( $\alpha_a$  уменьшался по абсолютному значе-

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенность кристаллографических позиций фосфата  $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

Атом	$x$	$y$	$z$	Мультиплетность	Заселенность	$U_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
Ca	0.0000	0.0000	0.2338	6	1.000	0.0393
Zr1	0.0000	0.0000	0.8927	6	0.750	0.0114
Zr2	0.0000	0.0000	0.3980	6	0.750	0.0114
Ni1	0.0000	0.0000	0.8927	6	0.250	0.0011
Ni2	0.0000	0.0000	0.3980	6	0.250	0.0011
P1	0.2977	0.0000	0.0000	9	1.000	0.0097
P2	0.7237	0.0000	0.5000	9	1.000	0.0097
O1	0.1669	-0.0358	-0.0553	18	1.000	0.0285
O2	0.3223	-0.1180	0.0104	18	1.000	0.0285
O3	0.7785	0.0252	0.5576	18	1.000	0.0285
O4	0.5296	-0.2423	0.5031	18	1.000	0.0285



**Рис. 3.** Зависимости параметров элементарной ячейки от состава фосфатов  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  (а–в) и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  (г–е).

нию, при этом происходила смена его знака с отрицательного на положительный), в результате анизотропия снижалась.

На основе порошков  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.1, 0.5$ ) методом SPS получены керамики с высокой относительной плот-

ностью. Зависимости величины усадки  $L$  и скорости усадки  $S$  от температуры нагревания приведены на рис. 8. Спекание фосфата  $\text{Na}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  происходило в интервале температур от 680 до 900°C, максимальная скорость усадки достигалась при температуре 780–810°C. Усадка фосфата  $\text{Na}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$  начиналась при более низ-

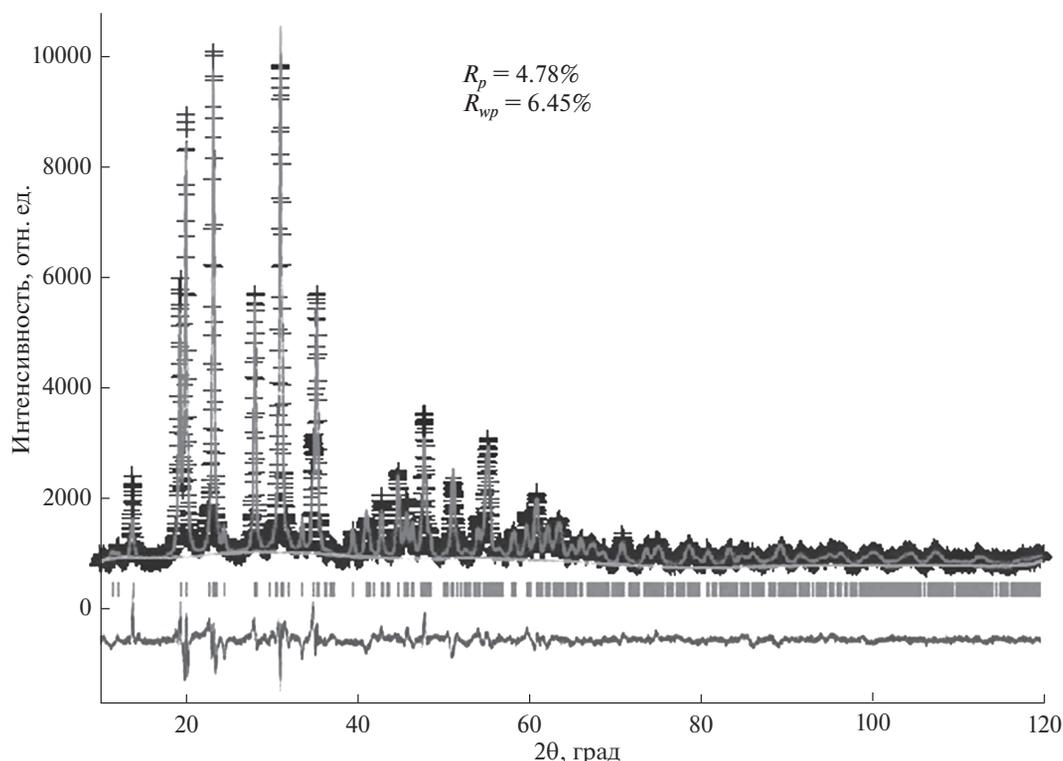


Рис. 4. Теоретическая, экспериментальная, разностная и штрих-рентгенограммы фосфата  $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ .

кой температуре (менее  $600^\circ\text{C}$ ) и проходила в несколько стадий: до  $600^\circ\text{C}$ , в интервалах температур  $630\text{--}820$  и  $930\text{--}1080^\circ\text{C}$ . Для  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  можно увидеть, что спекание образца с большим содержанием никеля происходило при меньшей температуре:  $720\text{--}920^\circ\text{C}$  для образца с  $x = 0.1$  и  $650\text{--}850^\circ\text{C}$  для образца с  $x = 0.5$ . Максимальные скорости усадки наблюдались при температурах  $840\text{--}850$  и  $760\text{--}770^\circ\text{C}$  для составов с  $x = 0.1$  и  $0.5$  соответственно.

Полученные керамики характеризовались высокими относительными плотностями (табл. 6), т.е. теоретические (рассчитанные по рентгеновским данным) и экспериментальные плотности близки между собой. Данный фактор в совокупности с низкой продолжительностью процесса спекания ( $\tau$ ) подтверждают перспективность применения SPS-метода для получения керамических образцов на базе соединений с NZP-структурой.

По данным рентгенофазового анализа структура соединений в результате спекания не разрушалась. На рентгенограмме керамического образца, полученного из порошка  $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ , наблюдались рефлексы орторомбической фазы аналогично ранее описанной для медьсодержащих образцов, прокаленных при температурах выше  $700^\circ\text{C}$  [52].

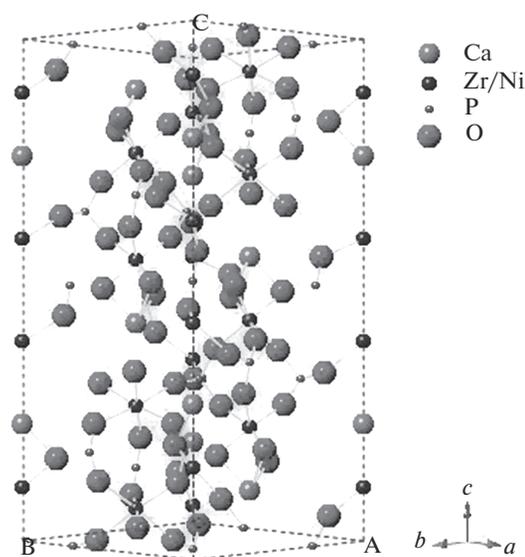


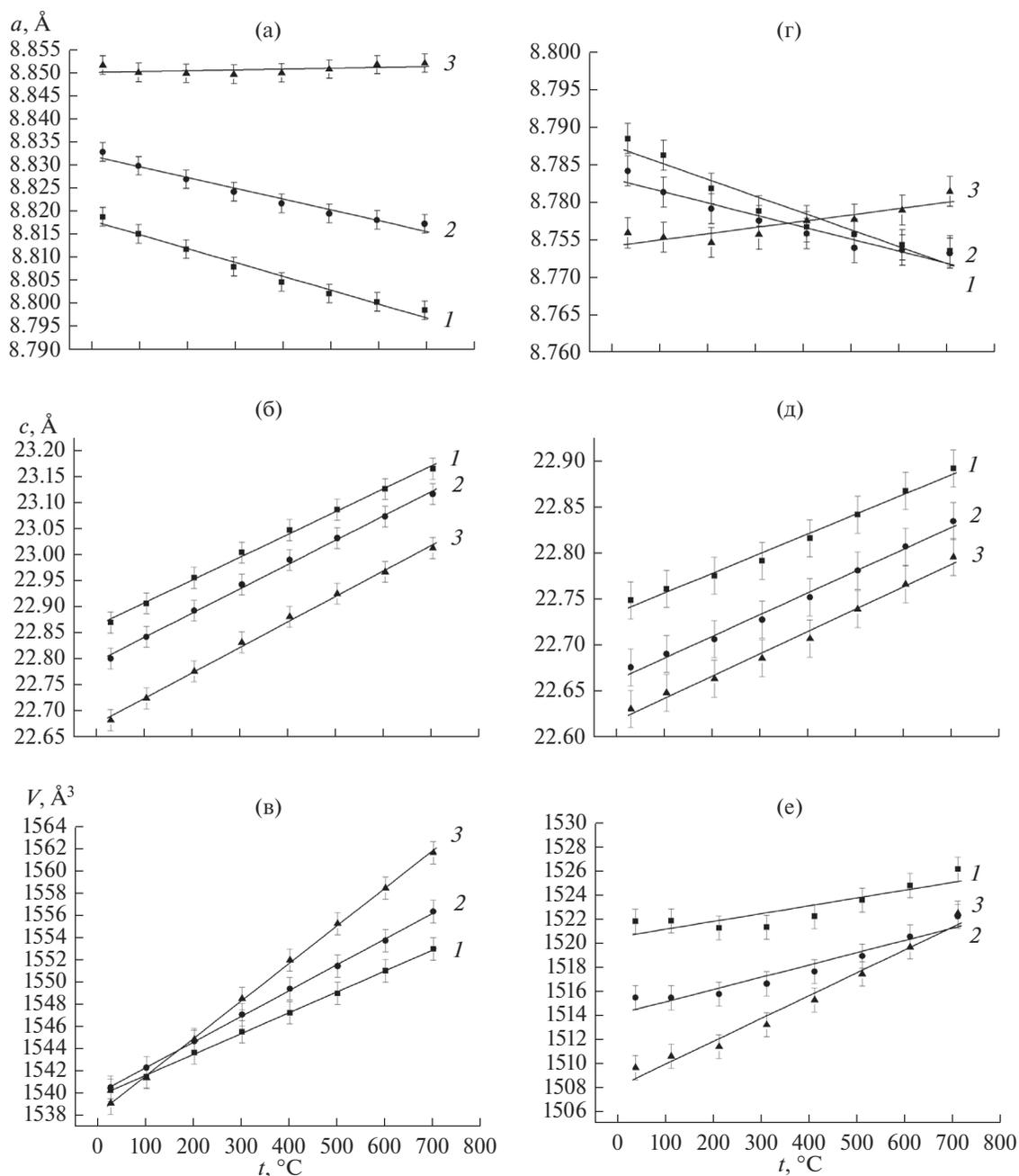
Рис. 5. Уточненная модель структуры фосфата  $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ .

Таблица 3. Межатомные расстояния в структуре фосфата  $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Ca—O4	2.184	P1—O1	1.622
Zr1/Ni1—O1	2.023	P1—O2	1.182
Zr1/Ni1—O4	1.963	P2—O3	1.371
Zr2/Ni2—O2	2.297	P2—O4	1.950
Zr2/Ni2—O3	2.296		

**Таблица 4.** Валентные углы (град) в структуре фосфата  $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

O4–Ca–O4	72.54	O3–Zr2/Ni2–O3	102.14
O1–Zr1/Ni1–O1	89.47	O1–P1–O1	104.74
O1–Zr1/Ni1–O4	83.46	O1–P1–O2	113.97
O1–Zr1/Ni1–O4	161.42	O1–P1–O2	110.56
O1–Zr1/Ni1–O4	107.56	O2–P1–O2	103.31
O4–Zr1/Ni1–O4	82.34	O3–P2–O3	148.60
O2–Zr2/Ni2–O2	94.00	O3–P2–O4	100.69
O2–Zr2/Ni2–O3	173.22	O3–P2–O4	89.55
O2–Zr2/Ni2–O3	79.87	O4–P2–O4	141.68
O2–Zr2/Ni2–O3	83.63		



**Рис. 6.** Температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  (а–в) и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  (г–е) с  $x = 0.1$  (1), 0.25 (2), 0.5 (3).

**Таблица 5.** Параметры теплового расширения  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ 

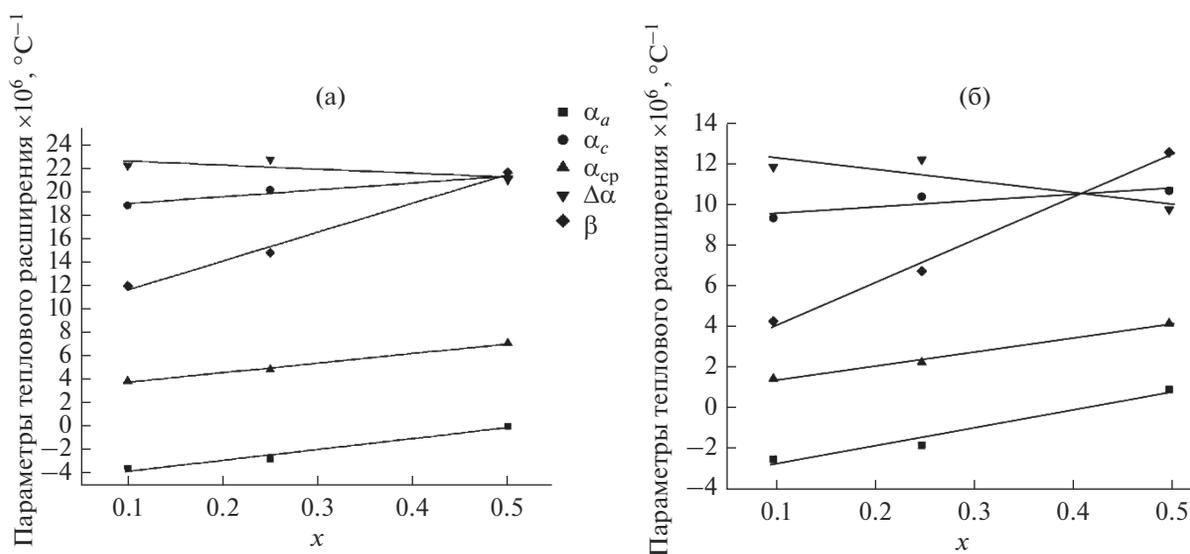
M	x	$\alpha_a \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{\text{cp}} \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\beta \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta\alpha \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Na	0.1	$-3.40 \pm 0.07$	$18.98 \pm 0.09$	$4.06 \pm 0.06$	$12.1 \pm 0.2$	$22.4 \pm 0.1$
	0.25	$-2.60 \pm 0.07$	$20.31 \pm 0.09$	$5.03 \pm 0.06$	$15.0 \pm 0.2$	$22.9 \pm 0.1$
	0.5	$0.2 \pm 0.1$	$21.4 \pm 0.2$	$7.28 \pm 0.09$	$21.8 \pm 0.3$	$21.2 \pm 0.2$
Ca	0.1	$-2.54 \pm 0.07$	$9.3 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$	$4.3 \pm 0.2$	$11.8 \pm 0.1$
	0.25	$-1.8 \pm 0.1$	$10.4 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.2$	$6.7 \pm 0.3$	$12.2 \pm 0.2$
	0.5	$0.9 \pm 0.2$	$10.7 \pm 0.2$	$4.2 \pm 0.2$	$12.5 \pm 0.4$	$9.7 \pm 0.3$

**Таблица 6.** Теоретические, экспериментальные и относительные плотности полученных образцов, а также продолжительность процесса спекания

Образец	$\rho_{\text{теор}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{эксп}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$\tau, \text{ мин}$
$\text{Na}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	$3.181 \pm 0.002$	$3.142 \pm 0.004$	$98.4 \pm 0.2$	9
$\text{Na}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	$3.218 \pm 0.002$	$3.140 \pm 0.009$	$97.0 \pm 0.3$	12
$\text{Ca}_{0.6}\text{Zr}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	$3.196 \pm 0.002$	$3.169 \pm 0.005$	$98.6 \pm 0.2$	8
$\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	$3.243 \pm 0.002$	$3.322 \pm 0.004$	$102.4 \pm 0.2$	6

Результаты измерения микротвердости ( $H_v$ ) и коэффициента трещиностойкости ( $K_{Ic}$ ) исследуемых керамик приведены в табл. 7. Данные образ-

цы характеризовались типичными значениями микротвердости и трещиностойкости для керамик на основе NZP-фосфатов.

**Рис. 7.** Зависимости параметров теплового расширения от состава  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  (а) и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  (б).

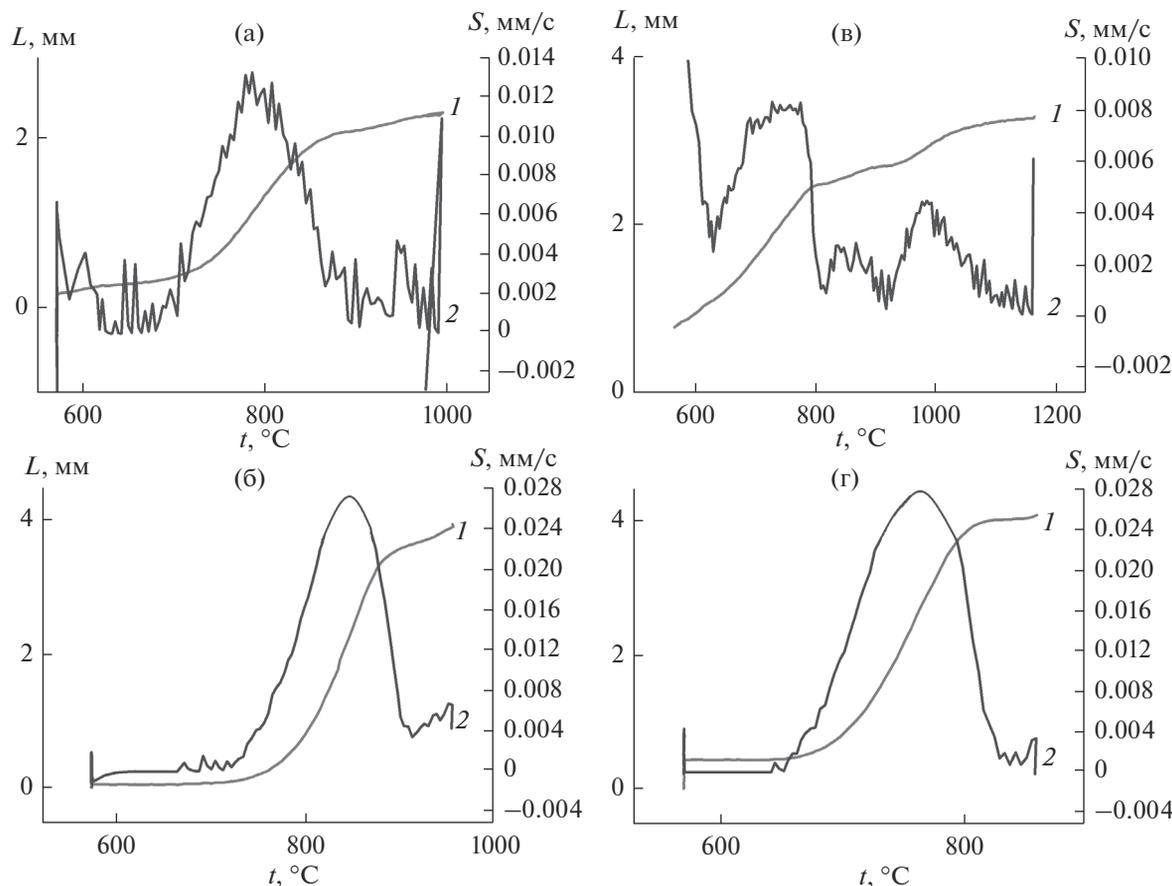


Рис. 8. Зависимости величины усадки  $L$  (1) и скорости усадки  $S$  (2) от температуры нагрева  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  с  $x = 0.1$  (а),  $0.5$  (в) и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  с  $x = 0.1$  (б),  $0.5$  (г).

Таблица 7. Значения микротвердости и коэффициента трещиностойкости спеченных керамик

Образец	$H_v$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа м <sup>1/2</sup>
$\text{Na}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	$4.1 \pm 0.7$	$1.2 \pm 0.2$
$\text{Ca}_{0.6}\text{Zr}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	$5.1 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.2$
$\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	$5.8 \pm 0.4$	$0.8 \pm 0.2$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые твердые растворы  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3$ . Методом ИК-спектроскопии подтверждена их принадлежность к классу ортофосфатов. По данным РФА, фосфаты кристаллизовались в структуре типа NZP. Исследовано влияние изоморфного замещения ионов  $\text{Zr}^{4+}$  ионами  $\text{Ni}^{2+}$  на структуру соединений, их поведение при нагревании, а также процесс спекания на их основе керамических образцов.

В изученных рядах твердых растворов наблюдалось уменьшение объемов элементарной ячейки с ростом концентрации катионов  $\text{Ni}^{2+}$ . По результатам рентгноструктурного анализ фосфата  $\text{CaZr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$  выявлено снижение симметрии кристаллической решетки до пр. гр.  $R32$ .

Проведенные замещения привели к увеличению всех коэффициентов теплового расширения, при этом линейный коэффициент теплового расширения вдоль оси  $a$  уменьшился по абсолютному значению, что сопровождалось сменой его знака с отрицательного на положительный. В результате снизилась анизотропия теплового расширения. Изучаемые фосфаты отнесены к классам средне- и малорасширяющимся при нагревании соединений:  $1.44 \times 10^{-6} \leq \alpha_{cp} \leq 7.28 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ .

Обнаружено, что замена катионов  $\text{Zr}^{4+}$  на  $\text{Ni}^{2+}$  привела к некоторому смещению интервалов, в которых происходило интенсивное уплотнение (усадка) керамических образцов, в область меньших температур. Полученные керамики характеризовались высокими относительными плотно-

стями ( $\rho_{\text{отн}} > 97\%$ ). Данный фактор в совокупности с низкой продолжительностью процесса спекания ( $\tau < 15$  мин) подтверждают перспективность применения SPS-метода для получения керамических образцов на базе соединений с NZP-структурой.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: грант РНФ, проект 16-13-10464 “Перспективные керамические материалы с улучшенными и регулируемые служебными характеристиками: разработка, синтез, изучение”, 2019–2020 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alamo J.* Chemistry and Properties of Solids with the [NZP] Skeleton // *Solid State Ionics*. 1993. V. 63–65. P. 547–561. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90158-y](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90158-y)
2. *Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G. et al.* A Wide-Ranging Review on Nasicon Type Materials // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. № 9. P. 2821–2837. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5302-5>
3. *Bykov D.M., Shekhtman G.S., Orlova A.I. et al.* Multivalent Ionic Conductivity in the Series of Phosphates  $\text{La}_x\text{Yb}_{1/3-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  with NASICON Structure // *Solid State Ionics*. 2011. V. 182. № 1. P. 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.11.019>
4. *Bucharsky E.C., Schell K.G., Hintennach A., Hoffmann M.J.* Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived High Lithium Ion Conductive NZP-Type Ceramics  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  // *Solid State Ionics*. 2015. V. 274. P. 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.009>
5. *Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И., Луговская Е.С.* О взаимодействии диоксида циркония с расплавами фосфатов щелочных металлов // *Журн. неорган. химии*. 1988. Т. 33. № 2. С. 443–448.
6. *Петьков В.И., Орлова А.И., Егорькова О.В.* О существовании фаз со структурой  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  в рядах двойных ортофосфатов с различными соотношениями щелочного элемента и циркония // *Журн. структур. химии*. 1996. Т. 37. № 6. С. 1004–1013.
7. *Gorodylova N., Kosinova V., Sulcova P.* Interrelations between Composition, Structure, Thermal Stability, and Chromatic Characteristics of New Nasicon-Related Solid Solutions of  $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 17. P. 14629–14635. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.135>
8. *Suganth M., Kumar N.R.S., Varadaraju U.V.* Synthesis and Leachability Studies of NZP and Eulytine Phases // *Waste Manage.* 1998. V. 18. № 4. P. 275–279. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(98\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(98)00026-9)
9. *Buvanewari G., Varadaraju U.V.* Low Leachability Phosphate Lattices for Fixation of Select Metal Ions // *Mater. Res. Bull.* 2000. V. 35. № 8. P. 1313–1323. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00316-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00316-0)
10. *Pet'kov V., Asabina E., Loshkarev V., Sukhanov M.* Systematic Investigation of the Strontium Zirconium Phosphate Ceramic Form for Nuclear Waste Immobilization // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 471. P. 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.01.016>
11. *Крюкова А.И., Коршунов И.А., Воробьева Н.В., Митрофанова В.А.* Двойные фосфаты щелочных и редкоземельных элементов, а также титана, циркония, гафния в расплавах хлоридов щелочных металлов // *Радиохимия*. 1978. Т. 20. № 6. С. 818–822.
12. *Ordonez-Regil E., Contreras-Ramirez A., Fernandez-Valverde S.M. et al.* Crystal Growth and Thermoluminescence Response of  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  at High Gamma Radiation Doses // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 443. P. 417–423. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.051>
13. *Orlova A.I., Volgutov V.Yu., Mikhailov D.A. et al.* Phosphate  $\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  of the  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  Structure Type: Synthesis of a Dense Ceramic Material and its Radiation Testing // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 446. P. 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.025>
14. *Lenain G.E., McKinstry H.A., Limaye S.Y., Woodward A.* Low Thermal Expansion of Alkali-Zirconium Phosphates // *Mater. Res. Bull.* 1984. V. 19. № 11. P. 1451–1456. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90258-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90258-7)
15. *Limaye S.Y., Agrawal D.K., McKinstry H.A.* Synthesis and Thermal Expansion of  $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$  (M = Mg, Ca, Sr, Ba) // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V. 70. № 10. P. 232–236. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04884.x>
16. *Волгутов В.Ю., Орлова А.И.* Тепловое расширение фосфатов со структурой  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , содержащих лантаноиды и цирконий:  $\text{R}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (R = Nd, Eu, Er) и  $\text{Er}_{0.33(1-x)}\text{Zr}_{0.25x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 5. С. 786–793.
17. *Kim Y., Kim H., Park S. et al.* Na Ion-Conducting Ceramic as Solid Electrolyte for Rechargeable Seawater Batteries // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 191. № 10. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.054>
18. *Новикова С.А., Ярославцев А.Б.* Твердые электролиты на основе фосфатов со структурой Nasicon для литий и натрий ионных аккумуляторов // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. “Современные электрохимические технологии и оборудование”. Минск (28–30 ноября) 2017. С. 333–336.
19. *Puigsegur A., Mouazer R., Cretin M., Persin M.* Ionic Exchange by Electromigration on Nasicon Membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2003. V. 32. № 1–3. P. 51–56. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00052-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00052-2)
20. *Allcorn E., Nagasubramanian G., Pratt H.D. et al.* Elimination of Active Species Crossover in a Room Temperature, Neutral pH, Aqueous Flow Battery Using a Ceramic Nasicon Membrane // *J. Power Sources*. 2018. V. 378. P. 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.041>
21. *Liu X.H., Saito T., Doi T. et al.* Electrochemical Properties of Rechargeable Aqueous Lithium Ion Batteries with an Olivine-Type Cathode and a Nasicon-Type Anode // *J. Power Sources*. 2009. V. 189. № 1. P. 706–710. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.050>

22. Liu T., Wang B., Gu X. et al. All-Climate Sodium Ion Batteries Based on the NASICON Electrode Materials // Nano Energy. 2016. V. 30. P. 756–761. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.024>
23. Saito Y., Maruyama T. Recent Developments of the Sensors for Carbon Oxides Using Solid Electrolytes // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. № 2. P. 1644–1647. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90434-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90434-1)
24. Liang X., Wang B., Zhang H. et al. Progress in Nasicon-Based Mixed-Potential Type Gas Sensors // Sens. Actuators, B. 2013. V. 187. P. 522–532. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.032>
25. Scheetz B.E., Agrawal D.K., Brevell E., Roy R. Sodium Zirconium Phosphate (NZP) as a Host Structure for Nuclear Waste Immobilization: A Review // Waste Manage. 1994. V. 14. № 6. P. 489–505. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(94\)90133-3](https://doi.org/10.1016/0956-053X(94)90133-3)
26. Орлова А.И. Изоморфизм в кристаллических фосфатах  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -подобного строения и радиохимические проблемы // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 5. С. 385–403.
27. Орлова А.И. Разработка минералоподобных материалов на основе фосфатов и сложных оксидов для иммобилизации ВАО. Кристаллохимическая концепция // Вопросы радиационной безопасности. 2015. № 3. С. 67–76.
28. Madhavan R.R., Gandhi A.S., Govindan Kutty K.V. Sodium Titanium Phosphate  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  Waste Forms for Immobilization of Simulated High Level Waste from Fast Reactors // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 12. P. 9522–9530. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.138>
29. Волгутов В.Ю. Разработка новых материалов на основе фосфатов со структурой  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP), устойчивых в условиях высоких температур, тепловых “стрессов” и радиации: дис. ... канд. хим. наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Нижний Новгород. 2013. 150 с.
30. Oikonomou P., Dedeloudis Ch., Stournaras C.J., Ftikos Ch. [NZP]: A New Family of Ceramics with Low Thermal Expansion and Tunable Properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 1253–1258. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.021>
31. Ильин А.Б., Новикова С.А., Суханов М.В. и др. Каталитическая активность фосфатов со структурой NASICON при дегидратации и дегидрировании этанола // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 4. С. 466–471.
32. Gorodylova N., Kosinova V., Dohnalova Z. et al. New Purple-Blue Ceramic Pigments Based on  $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$  // Dyes Pigments. 2013. V. 98. № 3. P. 393–404. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.03.004>
33. Gorodylova N., Kosinova V., Dohnalova Z. et al. Thermal Stability and Colour Properties of  $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$  // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 126. № 1. P. 121–128. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5415-9>
34. Kanunov A.E., Orlova A.I. Phosphors Based on Phosphates of  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  and Langbeinite Structural Families // Rev. J. Chem. 2018. V. 8. № 1. P. 1–33. <https://doi.org/10.1134/S207997801801003X>
35. Hagman L.O., Kierkegaard P. The Crystal Structure of  $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$  // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22 P. 1822–1832. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.22-1822>
36. Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications (Chapter 11.2.3) // Handbook of Advanced Ceramics (Second Ed.). N.Y.: Academ. Press, 2013. P. 1149–1177.
37. Kobayashi Y., Takeuchi T., Tabuchi M. et al. Densification of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Solid Electrolytes by Spark-Plasma-Sintering // J. Power Sources. 1999. V. 81–82. P. 853–858. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00121-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00121-4)
38. Lee J.S., Chang C.M., Lee Y.I. et al. Spark Plasma Sintering (SPS) of NASICON Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 2. P. 305–307. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00305.x>
39. Chang C.M., Hong S.H., Park H.M. Spark Plasma Sintering of Al Substituted  $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$  Solid Electrolytes // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 35–36. P. 2583–2587. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.07.010>
40. Chang C.M., Lee Y.I., Hong S.H., Park H.M. Spark Plasma Sintering of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Solid Electrolytes // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 7. P. 1803–1807. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00246.x>
41. Xu X., Wen Z., Yang X., Chen L. Dense Nanostructured Solid Electrolyte with High Li-Ion Conductivity by Spark Plasma Sintering Technique // Mater. Res. Bull. 2008. V. 43. № 8–9. P. 2334–2341. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.08.007>
42. Barre M., Le Berre F., Crosnier-Lopez M.P. et al. The NASICON Solid Solution  $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ : Optimization of the Sintering Process and Ionic Conductivity Measurements // Ionics. 2009. V. 15. № 6. P. 681–687. <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0332-6>
43. Wen Z., Xu X., Li J. Preparation, Microstructure and Electrical Properties of  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  Nanoceramics // J. Electroceram. 2009. V. 22. № 1–3. P. 342–345. <https://doi.org/10.1007/s10832-008-9420-7>
44. Duluard S., Paillassa A., Puech L. et al. Lithium Conducting Solid Electrolyte  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  Obtained via Solution Chemistry // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 6. P. 1145–1153. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.005>
45. Perez-Estebanez M., Isasi-Marin J., Rivera-Calzada A., Nygren M. Spark Plasma Versus Conventional Sintering in the Electrical Properties of Nasicon-Type Materials // J. Alloys Compd. 2015. V. 651. P. 636–642. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.126>
46. Wang H., Okubo K., Inada M. et al. Low Temperature-Densified NASICON-Based Ceramics Promoted by  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  Glass Additive and Spark Plasma Sintering // Solid State Ionics. 2018. V. 322. P. 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.04.025>
47. Орлова А.И., Корытцева А.К., Канунов А.Е. и др. Высокоскоростное электроимпульсное спекание керамических материалов на основе фосфатов со структурой  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 3. С. 372–377.
48. Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Болдин М.С. и др. Получение и тепловое расширение порошков и керамики  $\text{Ca}_{0.75+0.5x}\text{Zr}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x$  со струк-

- турой NZP // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1338–1344.
49. Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Орлова А.И., Гарсия-Гранда С. Получение и тепловое расширение сложных фосфатов Ca, Fe, Zr со структурой  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 6. С. 622–627.
50. Orlova A., Alexandrov A., Khainakov S. et al. Crystallographic Studies of  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  Phosphates at High Temperatures // Acta Crystallogr., Sect. A. 2018. V. 74. P. 267–268.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273318091143>
51. Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Орлова А.И., Гарсия-Гранда С. Новые фосфато-сульфаты со структурой NZP // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 685–694.
52. Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Орлова А.И. и др. Синтез и тепловое расширение фосфатов Na–Zr–Cu и Ca–Zr–Cu // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 4. С. 408–414.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20040144>
53. Rietveld H.M. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. P. 151–152.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
54. Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS) // Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
55. Toby B.H. EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS // J. Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. P. 210–213.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>
56. SMAHT Ceramics NZP Low Thermal Expansion Ceramic // MatWeb. Электронная база данных.  
URL:<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=c01d2e1d241f4473b7e62bbf7c123c55&ckck=1>
57. Orlova M., Perfler L., Tribus M. et al. Temperature Induced Phase Transition of  $\text{CaMn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  Phosphate // J. Solid State Chem. 2016. V. 235. P. 36–42.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.014>

УДК 54.165539.24

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КОБАЛЬТА НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ТИТАНАТА НАТРИЯ-ВИСМУТА

© 2021 г. Г. М. Калева<sup>1</sup>, \*, Е. Д. Политова<sup>1</sup>, А. В. Мосунов<sup>2</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия  
\*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 05.08.2020 г.

После доработки 09.12.2020 г.

Принята к публикации 14.12.2020 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$  ( $x = 0 - 0.1$ ,  $\Delta x = 0.02$ ), изучены их структура, микроструктура и диэлектрические свойства. Во всех синтезированных образцах формируется фаза со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой. В результате частичного замещения катионов титана катионами кобальта объем ячейки увеличивается. Изучены диэлектрические свойства образцов. Повышение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре может свидетельствовать о положительном влиянии акцепторного допирования на пьезоэлектрические свойства керамики титаната натрия-висмута.

**Ключевые слова:** титанат натрия-висмута, керамика, структура перовскита, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X21050031

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия производство пьезоэлектрических и диэлектрических материалов в электронной керамической индустрии значительно возросло. Однако широко используемая свинецсодержащая керамика на основе титаната-цирконата свинца  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (ЦТС), а также сложных оксидов свинца  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $\text{PbTiO}_3$ , отличающаяся превосходными пьезоэлектрическими свойствами, является источником испарения токсичного свинца (PbO). В связи с этим возрастающие экологические проблемы инициировали поиск новых бессвинцовых керамических материалов [1–5].

В этом плане одним из наиболее перспективных кандидатов, способных заменить свинецсодержащую пьезоэлектрическую керамику в ее многочисленных применениях, является титанат натрия-висмута  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT) [6]. NBT является сегнетоэлектриком с высокой спонтанной поляризацией при комнатной температуре с относительно большим значением остаточной поляризации ( $P_r \sim 38$  мкКл/см<sup>2</sup>) и высокой температурой Кюри  $T_C = 593$  К. NBT характеризуется ромбоэдрической кристаллической структурой типа перовскита. При температуре 493 К сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая кристаллическая структура трансформируется в антисегнето-

электрическую тетрагональную, при  $T_C = 593$  К – в параэлектрическую тетрагональную фазу и затем при температуре 793 К – в кубическую фазу. Однако практическое применение керамики NBT затруднено ввиду больших величин коэрцитивного поля ( $E_c \sim 73$  кВ/см) и сравнительно высокой электропроводности. Керамика NBT трудно поляризуется, и ее пьезоэлектрические свойства хуже по сравнению с ЦТС-керамикой [7–9].

С целью улучшения функциональных свойств изучали твердые растворы NBT с  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  и  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  (KNN) [10–15]. Возможность улучшения пьезоэлектрических свойств бессвинцовых твердых растворов обусловлена наличием морфотропных фазовых границ (МФГ), поскольку наиболее высокие значения коэффициентов  $d_{33}$  и  $k_p$  присущи составам из области МФГ. Значительное количество работ посвящено изучению твердых растворов в системе NBT–KNN, т. к. между ромбоэдрической и тетрагональной фазами в этой системе существует МФГ при содержании ~6–7.5 мол. % KNN. Твердые растворы  $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – $x\text{BaTiO}_3$  также показали значительное улучшение пьезоэлектрических характеристик образцов составов из области МФГ вблизи  $x = 0.06$ , значения которых достигли величин, сопоставимых с таковыми для свинецсодержащих образцов [10].

Несмотря на то что сегнетоэлектрик NBT известен уже несколько десятилетий, лишь недавно в нестехиометрическом соединении  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.49}\text{TiO}_{2.985}$  была обнаружена высокая ионная проводимость [16], что позволяет рассматривать его в качестве перспективного материала электролита для твердооксидных топливных элементов. Таким образом, существуют два типа составов NBT, кардинально различающихся характером электрических свойств. Первый тип включает составы, близкие к стехиометрическому  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Соединения этих составов характеризуются электронной проводимостью с энергией активации  $E_a \sim 1.7$  эВ. Другой тип – это Bi-дефицитные составы. Такие соединения NBT проявляют высокую ионную проводимость. В области температур ниже  $600^\circ\text{C}$  энергия активации понижается до  $E_a < 0.9$  эВ, а проводимость значительно повышается – более чем на три порядка величины. Эффект переключения между электронной и ионной проводимостями в NBT индуцируется нестехиометрией на уровне  $\leq 2$  ат. % в А-позициях структуры перовскита (катионов Na и/или Bi). Влияние нестехиометрии по катионам в А-позициях на электрические и пьезоэлектрические свойства NBT изучали в ряде работ [17–22]. Однако ввиду неконтролируемых потерь оксида висмута в процессе высокотемпературного синтеза сложной задачей остается воспроизводимое получение однофазных образцов. Следует подчеркнуть, что даже незначительное количество примесных фаз, регистрируемых в керамике заданного состава, негативным образом отражается на качестве керамики и ее функциональных характеристиках.

Исследованию влияния донорных и акцепторных замещений в В-позициях структуры на диэлектрические, сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства посвящено значительное количество работ, что отражено в обзоре [23]. К их числу относятся работы по изучению влияния акцепторного допирования ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) В-позиций структуры перовскита на свойства керамики  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  [23–26]. Подтверждено, что акцепторные замещения в титанате натрия-висмута индуцируют кислородные вакансии, что приводит к высоким значениям ионной проводимости [26]. Более того, увеличение концентрации кислородных вакансий обеспечивает улучшение процесса диффузии атомов, что способствует уплотнению керамики [25].

Целью настоящей работы было получение плотных керамических образцов новых перспективных составов и изучение влияния акцепторного допирования, а именно, влияния частичного гетеровалентного замещения катионов титана катионами кобальта в В-позиции структуры перовскита на структуру, микроструктуру и диэлек-

трические свойства керамики титаната натрия-висмута.

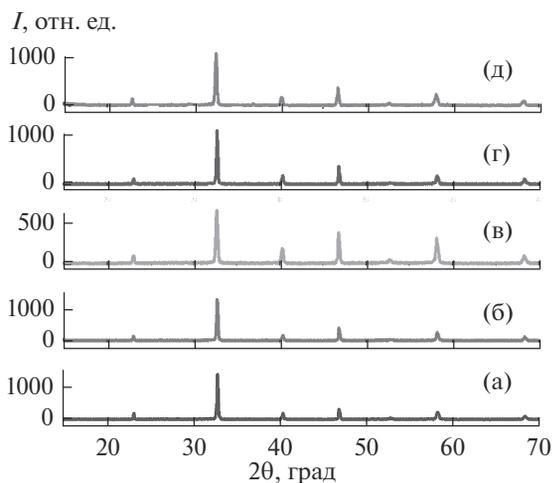
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$  ( $x = 0 - 0.1$ ,  $\Delta x = 0.02$ ) получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реактивов использовали оксиды висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”), титана  $\text{TiO}_2$  (“ос. ч.”), кобальта  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”) и карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (“ч. д. а.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1423 К с промежуточным перетиранием в среде этилового спирта. Температура первого отжига составляла  $T_1 = 1073$  К (6 ч). Спекание керамик осуществляли двухступенчатым отжигом с целью получения высокоплотной керамики при температурах  $T_2 = 1423$  К (10 мин) – 1173 К (4 ч). Оптимальный режим синтеза был определен путем варьирования температуры и длительности термообработки.

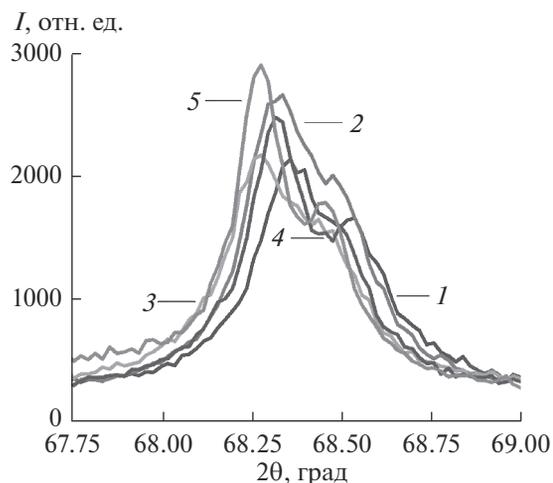
Фазовый состав и структуру керамик изучали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, режимы съемки дифрактограмм: шаг  $0.02^\circ - 0.05^\circ$ , выдержка 1–10 с в точке,  $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ ). Диэлектрические свойства изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 А (Япония), 1 В) на воздухе в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. В качестве электродов на образцы толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили содержащую серебро пасту, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH). Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микрорентгеноспектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, процесс фазообразования в изученных образцах протекал однотипно с формированием основной фазы со структурой перовскита в процессе первого отжига при  $T_1 = 1073$  К (6 ч). В результате спекания при температурах  $T_2 = 1423$  К (10 мин) – 1173 К (4 ч) получены однофазные твердые растворы, характеризующиеся псевдокубической структурой (рис. 1). На рис. 2 представлены фрагменты дифрактограмм образцов, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков 220 в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении объема псевдокубической ячейки перовскита в соответствии с соотношением радиусов катионов в подрешетке В в резуль-



**Рис. 1.** Дифрактограммы поверхности керамических образцов  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$  с  $x = 0.02$  (а), 0.04 (б), 0.06 (в), 0.08 (г), 0.10 (д), полученных при  $T_1 = 1073$  К (6 ч) и  $T_2 = 1423$  (10 мин) – 1173 К (4 ч).

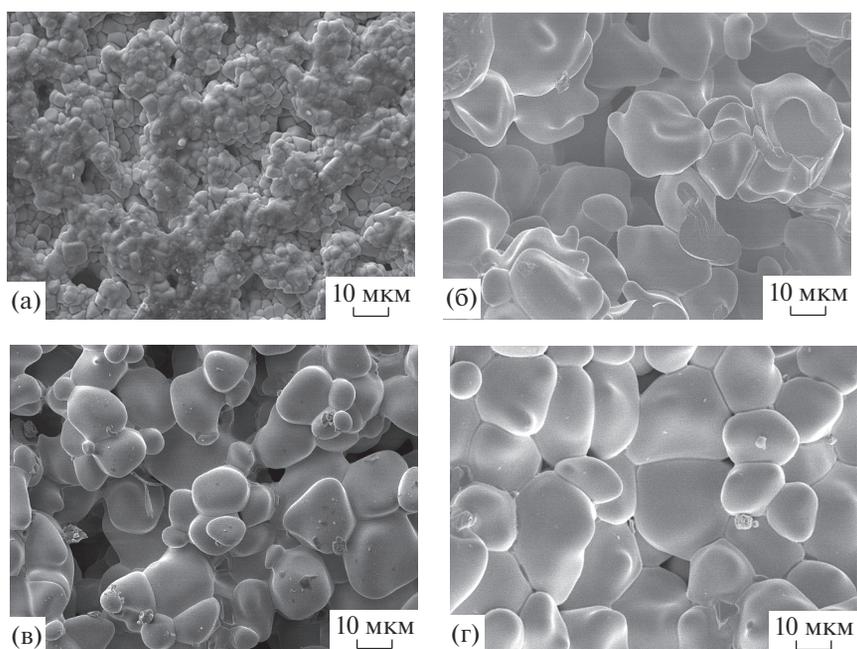


**Рис. 2.** Участки дифрактограмм поверхности керамических образцов  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$  с  $x = 0.02$  (1), 0.04 (2), 0.06 (3), 0.08 (4) и 0.10 (5).

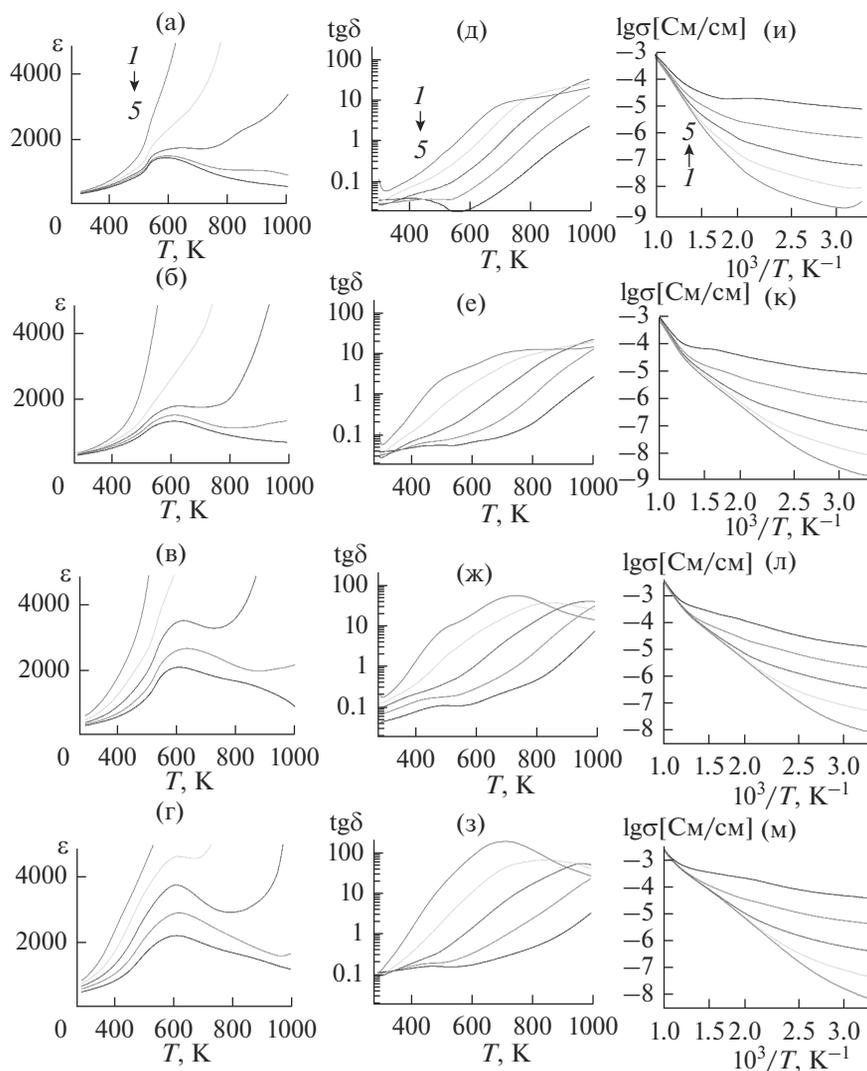
тате частичного замещения катионов титана катионами кобальта.

На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности образцов. Керамика характеризуется однородной микроструктурой с изометричными зернами размерами  $\sim 2\text{--}4$  мкм в образцах исходного состава и  $\sim 10\text{--}30$  мкм в допированных кобальтом образцах (рис. 3). Микрофотографии демонстрируют значительное увеличение размеров зерен керамики при допировании кобальтом в сравнении с недопированными образцами. Ука-

занный эффект обусловлен тем, что акцепторное допирование приводит к образованию кислородных вакансий, требуемых для сохранения электронейтральности кристаллической решетки. При этом рост зерен не блокируется в отличие от донорного допирования, инициирующего формирование вакансий катионов в А-позициях решетки перовскита для сохранения электронейтральности кристаллической решетки. В таком случае катионные вакансии выстраиваются преимущественно вдоль границ зерен, а не внутри зерен, что



**Рис. 3.** Микрофотографии поверхности образцов  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$  с  $x = 0$  (а), 0.02 (б), 0.04 (в), 0.08 (г).



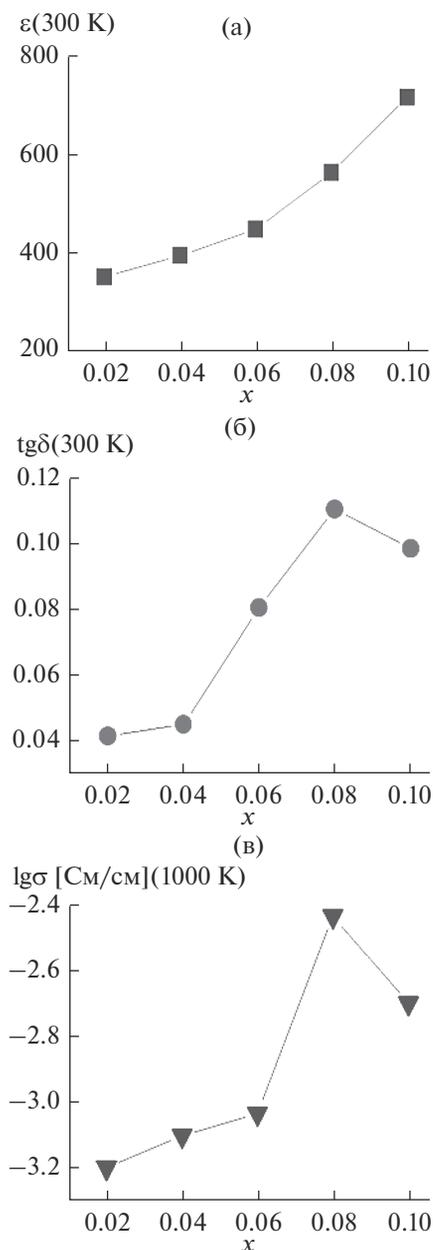
**Рис. 4.** Зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  (а–г), диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$  (д–з) и электропроводности  $\lg\sigma(1/T)$  (и–м) образцов  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$  с  $x = 0.02$  (а, д, и),  $0.06$  (б, е, к),  $0.08$  (в, ж, л) и  $0.10$  (г, з, м), измеренных на частотах  $f = 1$  (1),  $10$  (2),  $100$  (3),  $300$  кГц (4),  $1$  МГц (5).

термодинамически более выгодно [23]. Соответственно, границы зерен закрепляются на таких дефектах кристаллической решетки, блокируя рост зерен. Согласно данным количественного микро-рентгеноспектрального анализа отдельных зерен керамики, катионы кобальта входят в решетку фазы перовскита.

В результате диэлектрических измерений выявлены типичные для NBT сегнетоэлектрические фазовые переходы, подтвержденные в ряде работ [7, 8, 17–19]: наблюдаются выраженные максимумы на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  вблизи температуры  $\sim 600$  К и соответствующие минимумы на температурных зависимостях диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$  (рис. 4). Фазовые переходы демонстрируют выраженное релаксорное поведение, характерное

для NBT, обусловленное присутствием полярных сегнетоэлектрических областей в неполярной матрице [26].

Концентрационные зависимости диэлектрических параметров при комнатной температуре демонстрируют повышение значений  $\varepsilon$  (рис. 5а) и  $\text{tg}\delta$  (рис. 5б) по мере увеличения содержания катионов кобальта в образцах. Принимая во внимание установленную ранее корреляцию между диэлектрической проницаемостью и пьезоэлектрическим коэффициентом  $d_{33}$ , в соответствии с которой с увеличением  $\varepsilon$  при комнатной температуре  $d_{33}$  повышается [27, 28], можно сделать вывод о положительном эффекте осуществленного акцепторного допирования на пьезоэлектрические свойства керамики титаната натрия-висмута.



**Рис. 5.** Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  (а), диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  (б) и электропроводности  $\lg\sigma$  (в) образцов  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ .

Данные измерений электропроводности образцов на переменном токе указывают на типичное активационное поведение аррениусовского типа. В области высоких температур зависимости электропроводности, снятые на различных частотах, сливаются (рис. 4). В области низких температур электропроводность характеризуется сильной частотной дисперсией. Следует отметить, что все кобальтсодержащие образцы в области высоких температур проявляют более высокую электро-

проводность:  $\sigma$  (1000 K)  $\approx 10^{-3}$ – $10^{-2}$  См/см – в сравнении с образцами базового состава, у которых значение электропроводности составляет  $\sigma$  (1000 K)  $\approx 10^{-4}$  См/см (рис. 5в).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов на основе  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , модифицированные кобальт-акцепторным замещением катионов титана, и изучены их структура, микроструктура, диэлектрические и электропроводящие свойства. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой, объем псевдокубической ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов титана катионами кобальта увеличивается в соответствии с соотношением ионных радиусов катионов.

В результате диэлектрических измерений выявлены сегнетоэлектрические фазовые переходы вблизи  $\sim 600$  К. Повышение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре может свидетельствовать о положительном эффекте осуществленного акцепторного допирования на пьезоэлектрические свойства керамики NBT.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Н.В. Садовскую (ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН) за проведение электронно-микроскопических исследований образцов.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме № 45.22 “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами” (AAAA-A18-118012390045-2) и при поддержке РФФИ (проект № 21-53-12005).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead-Free Piezoceramics // Nature. 2004. V. 432. P. 84–87.
2. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y., Yoshii Y., Matumoto K. Lead-Free Piezoelectric Ceramics Based on Perovskite Structure // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 259–265.
3. Zhang S.J., Xia R., Shrout R.T. Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT? // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 251–257.
4. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 3787–3801.
5. Rodel J., Jo W., Seifert K., Anton E.M., Granzow T., Damjanovic D. Perspective on the Development of Lead-Free Piezoceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 1153–1177.

6. *Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I., Krainik N.N.* New Ferroelectrics of Complex Composition IV // *Sov. Phys. Solid State*. 1961. V. 2. P. 2651–2654.
7. *Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kyatkovsky B.E., Okuneva N.M., Pronin I.P., Smolensky G.A., Syrnikov P.P.* Phase Transitions and Soft Modes in Sodium Bismuth Titanate // *Ferroelectrics*. 1985. V. 63. P. 153–160.
8. *Jones G.O., Thomas P.A.* Investigation of the Structure and Phase Transitions in the Novel A-Site Substituted Distorted Perovskite Compound  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 2002. V. 58. P. 168–178.
9. *Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T.* Thermal Depoling Process and Piezoelectric Properties of Bismuth Sodium Titanate Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 084112-9.
10. *Chu B.-J., Chen D.-R., Li G.-R., Jin Q.-R.* Electrical Properties of  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$  Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 2115–2121.
11. *Nagata H., Yoshida M., Makiuchi Y., Takenaka T.* Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*. 2003. V. 42. P. 7401–7403.
12. *Ringgaard M.E., Wurlitzer T.* Lead-free piezoceramics based on alkali niobates // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. P. 2701–2706.
13. *Zuo R., Fang X., Ye C.* Phase Structures and Electrical Properties of New Lead-Free  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  Ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 092904.
14. *Kounga A.B., Zhang S.T., Jo W., Granzow T., Rodel J.* Morphotropic Phase Boundary in  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  Lead-Free Piezoceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 222902.
15. *Xiao D.Q., Lin D.M., Zhu J.G., Yu P.* Studies on New Systems of BNT-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *J. Electroceram.* 2008. V. 21. P. 34–38.
16. *Ming L., Zhang H., Cook S.N., Linhao L., Kilner J.A., Reaney J.M., Sinclair D.C.* The Dramatic Influence of A-Site Non-Stoichiometry on the Electrical Conductivity and Conduction Mechanisms in the Perovskite Oxide  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 629–634.
17. *Jones G.O., Thomas P.A.* Investigation of the Structure and Phase Transitions in the Novel A-Site Substituted Distorted Perovskite Compound  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 2002. V. 58. P. 168–178.
18. *Dorcet V., Trolliard G., Boullay P.* Reinvestigation of Phase Transitions in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  by TEM. Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 5061–5073.
19. *Tan X., Cheng M., Frederick J., Beckman S., Webber K.* The Antiferroelectric-Ferroelectric Phase Transition in Lead-Containing and Lead-Free Perovskite Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 4091–4107.
20. *Политова Е.Д., Стребков Д.А., Мосунов А.В., Голубко Н.В., Калева Г.М., Садовская Н.В., Стефанович С.Ю.* Сегнетоэлектрические фазовые переходы в нестехиометричных керамиках титаната натрия-висмута // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2018. Т. 82. С. 312–315.
21. *Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стребков В.А., Голубко Н.В., Калева Г.М., Логинов Б.А., Логинов А.Б., Стефанович С.Ю.* Особенности фазообразования и фазовые переходы в нестехиометричных керамиках титаната натрия-висмута // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. С. 784–788.
22. *Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С.Ю.* Особенности структуры и свойств высокотемпературных оксидных материалов на основе титаната натрия-висмута // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. С. 288–292.
23. Coondoo Indrani. *Ferroelectrics*. Shanghai: In Tech China, 2010. 450 p.
24. *Politova E.D., Strebkov D.A., Belkova D.A., Kaleva G.M., Golubko N.V., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Panda P.K.* Relaxation Effects in Nonstoichiometric NBT-Based Ceramics // *Defect Diffusion Forum*. 2019. V. 391. P. 95–100.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.391.95>
25. *Aksel E., Erdem E., Jakes P., Jones J.L., Eichel R.-A.* Defect Structure and Materials “Hardening” in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Doped  $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]\text{TiO}_3$  Ferroelectrics // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 012903.  
<https://doi.org/10.1063/1.3455888>
26. *Shvartsman V.V., Lupascu D.C.* Lead-Free Relaxor Ferroelectrics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. P. 1–26.
27. *Hyeong Jae Lee, Shujun Zhang.* Lead-Free Piezoelectrics. *Sh. Priya & S. Nahm* (eds.), N.Y.: Springer, 2012. P. 291–309.
28. *Сегалла А.Г., Нерсесов С.С., Калева Г.М., Политова Е.Д.* Пути повышения функциональных параметров высокотемпературных сегнето-пъезоокерамик на основе твердых растворов  $\text{BiScO}_3\text{--PbTiO}_3$  // *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. С. 655–660.

УДК 669.28'782.018:669.793'794'046.516

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГАЛЕНИТА

© 2021 г. Е. Н. Селиванов<sup>1</sup> \*, Р. И. Гуляева<sup>1</sup>, К. В. Пикулин<sup>1</sup>,  
С. Х. Эстемирова<sup>1</sup>, С. В. Сергеева<sup>1</sup>, С. А. Петрова<sup>1</sup>

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

\*e-mail: pctlab@mail.ru

Поступила в редакцию 23.10.2020 г.

После доработки 18.11.2020 г.

Принята к публикации 19.11.2020 г.

Методами термогравиметрического, дифференциального термического, масс-спектрометрического и рентгенофазового анализов изучены процессы высокотемпературного (до 1000°C) окисления природного галенита, подвергнутого механоактивации. Установлено влияние вида запасенной при механоактивации энергии на реакционную способность галенита. Показано влияние механоактивации на морфологию частиц и проведено сопоставление процессов их окисления в условиях непрерывного нагрева в потоке воздуха до и после активации.

**Ключевые слова:** сульфид свинца, механическое измельчение, высокотемпературное окисление, термический анализ, рентгенографический анализ

**DOI:** 10.31857/S0002337X21040138

### ВВЕДЕНИЕ

Галенит является одним из основных сульфидных минералов свинца, пирометаллургическая технология получения которого включает ряд операций, в том числе и окислительно-агломерирующий обжиг [1]. Повышение эффективности использования минерального сырья требует развития новых подходов подготовки материалов. Одним из способов воздействия на структуру и свойства веществ является механическая активация, включающая их интенсивное измельчение в специализированном оборудовании. Основной эффект механической активации — измельчение частиц — приводит к изменению физико-химических свойств минералов. Механическую активацию сырья используют при его обогащении, гидро- и пирометаллургической переработке руд и концентратов [2–7]. Изучению влияния механоактивации на свойства сульфидов уделено значительное внимание [2, 5–8]. Механоактивация влияет также на процессы, протекающие при окислении сульфидов [9, 10]. Однако работ, посвященных изучению высокотемпературного окисления механоактивированного галенита, сравнительно немного [11, 12].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния механоактивации на размерные характеристики природного галенита и процессы его высокотемпературного окисления в условиях непрерывного нагрева в потоке воздуха.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным образцом служил монолитный кристалл природного галенита Дальнегорского месторождения (Россия), содержащий 84.5 Pb, 13.4 S, 0.4 Zn, 0.2 Fe, 0.2% SiO<sub>2</sub>. Структура и физические свойства природного галенита описаны в работе [13].

Исходный образец галенита, измельченный в агатовой ступке, имел крупность частиц менее 0.063 мм. Для механоактивации измельченного сульфида использована высокоэнергетическая планетарная мельница Fritsch Pulverizette 7 с мелющими шарами из карбида вольфрама (объем чаши 80 см<sup>3</sup>, объем загружаемого материала 20 см<sup>3</sup>, диаметр шаров 10 мм, скорость вращения размольных стаканов 800 об./мин). Обработку образцов вели в режиме сухого помола с периодичностью от 1 до 5 мин для предотвращения нагревания до суммарной продолжительности 42 мин. После каждого периода образцы подвергали рентгенофазовому анализу (РФА), выполненному с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK<sub>α</sub>-излучение, диапазон углов 2θ = 20°–100°, выдержка 2 с).

Продукты окисления механоактивированного галенита после термического анализа исследовали методом РФА на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.154051 нм, напряжение 34 кВ, сила тока на трубке 40 мА, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β-фильтр, геометрия Брэгга–

Брентано). Данные регистрировали в диапазоне  $2\theta$   $10^\circ$ – $70^\circ$  с шагом  $0.021^\circ$  и экспозицией в точке 493 с. Фазы идентифицировали с использованием базы данных ICDD PDF-4 [14]. Кристаллическую структуру образцов оценивали с использованием программного обеспечения DIFFRAC<sup>plus</sup>: EVA [15]. Параметры элементарных ячеек фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с помощью программного обеспечения Celref [16]. Количественный фазовый анализ и уточнение структурных параметров фаз продуктов взаимодействия проводили методом Ритвельда [17] с использованием программного обеспечения TOPAS [18].

Состав частиц после механоактивации галенита определяли на автоэмиссионном электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU, оборудованном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 350 X-max 80 (Oxford Instruments).

Процесс окисления образцов изучали на термодинамическом анализаторе Netzsch STA 449C Jupiter, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos, с помощью термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в алундовых тиглях без крышек в условиях непрерывного нагрева образцов массой около 7.0 мг до  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  в потоке ( $50\text{ см}^3/\text{мин}$ ) синтетического воздуха ( $79\% \text{ N}_2 + 21\% \text{ O}_2$ ). При определении тепловых эффектов ( $\Delta Q$ ) использовали стандартные функции и настройки программного пакета Netzsch Proteus Thermal Analysis [19]. Точность измерения температуры составила  $\pm 3^\circ\text{C}$ , а тепловых эффектов  $\pm 10\%$ . Анализ состава газов, образующихся в ходе нагрева образцов, проведен в режиме заданных массовых чисел, характерных для  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ . Термодинамические расчеты выполнены на базе программного комплекса Outokumpu HSC Chemistry for Windows [20].

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Дефектность структуры и величину микронапряжений механоактивированных образцов оценивали по значениям областей когерентного рассеяния (ОКР) и данным об уширении дифракционных линий. Инструментальное уширение определяли по эталону, в качестве которого использовали мелкодисперсный порошок полупроводникового кремния. В качестве аппроксимирующей использовали функцию псевдо-Войта с предварительным разделением дублета по методу Речингера [21]. Значения ОКР определяли по полуширине дифракционных отражений 111, а микронапряжения – 440.

Вычисления ОКР и микронапряжений выполняли по формулам Селякова–Шеррера и Уилсона–Стокса [22]

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta_0 - \beta_1) \cos \theta}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta - \beta_0}{4\text{tg}\theta}, \quad (2)$$

где  $D$  – размер ОКР (нм);  $k$  – коэффициент, зависящий от формы кристаллита ( $k = 0.9$ );  $\lambda$  – длина волны  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.15406\text{ нм}$ );  $\beta_0$  – физическая ширина дифракционного пика;  $\beta_1$  – инструментальное уширение дифракционного пика;  $\theta$  – угол рассеяния;  $\varepsilon$  – величина микронапряжений.

Для оценки доли запасенной при предварительной механической активации энергии использовали уравнения (3)–(6) [23]:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_D + \Delta E_{\varepsilon}, \quad (3)$$

$$\Delta E_d = \left| \frac{V_i - V_0}{V_0} \right| E_{latt}, \quad (4)$$

$$\Delta E_D = 6E_{surf}V_{mol} \left( \frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_0} \right), \quad (5)$$

$$\Delta E_{\varepsilon} = \frac{3}{2} E_Y (\varepsilon_i^2 - \varepsilon_0^2) V_{mol}, \quad (6)$$

где  $\Delta E_{\Sigma}$  – количество запасенной при механоактивации энергии (Дж/моль);  $V_i, V_0$  – объемы элементарной ячейки до и после механообработки соответственно ( $\text{м}^3$ );  $E_{latt}$  – энергия кристаллической решетки исходного материала (Дж/моль);  $E_{surf}$  – поверхностная энергия исходного материала (Дж/м<sup>2</sup>);  $V_{mol}$  – мольный объем исходного вещества ( $\text{м}^3/\text{моль}$ );  $D_i, D_0$  – размеры ОКР активированного и исходного материала (м);  $E_Y$  – модуль Юнга для исходного вещества (Па);  $\varepsilon_i, \varepsilon_0$  – среднеквадратичная микродеформация для активированного и исходного состояний соответственно, доли ед.;  $\Delta E_d$  – количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки (Дж/моль);  $\Delta E_D$  – количество энергии, связанной с изменением размеров ОКР (Дж/моль);  $\Delta E_{\varepsilon}$  – количество энергии, связанное с изменением доли микродеформаций (Дж/моль).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА (рис. 1), образец галенита представлен в основном  $\text{PbS}$  кубической сингонии (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) с параметрами элементарной ячейки (ЭЯ):  $a = 0.5929\text{ нм}$ ,  $V = 0.2085\text{ нм}^3$ . На дифрактограмме также выявлены рефлексы низкой интенсивности, относящиеся к сфалериту ( $\text{ZnS}$ ), что указывает на его незначительное содержание в образце. Размер ОКР определяли по изменению полуширины линии 111  $\text{PbS}$  по мере увеличения продолжительности помола. Согласно расчетам (рис. 2, табл. 1), в первые 22 мин помола наблюдается интенсивное снижение размера ОКР: с 87 до

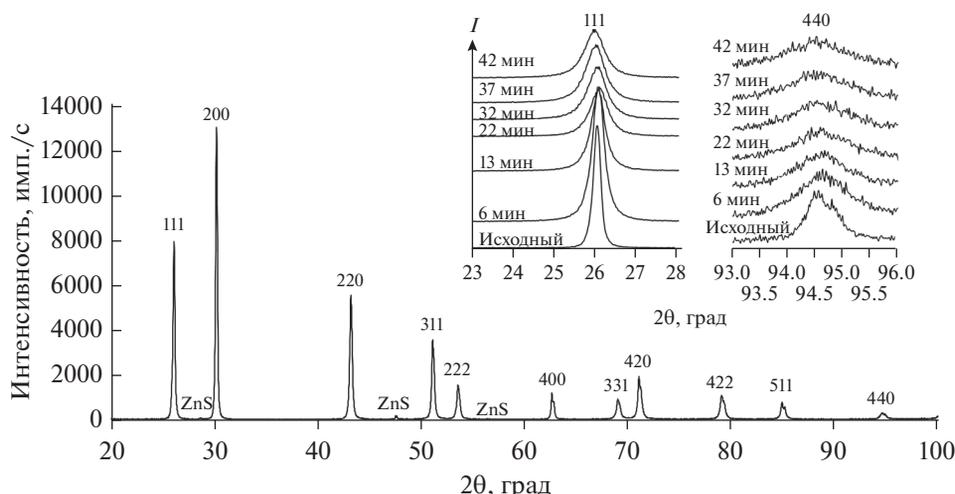


Рис. 1. Дифрактограмма галенита и дифракционные линии 111 и 440 образцов в ходе механоактивации продолжительностью от 6 до 42 мин.

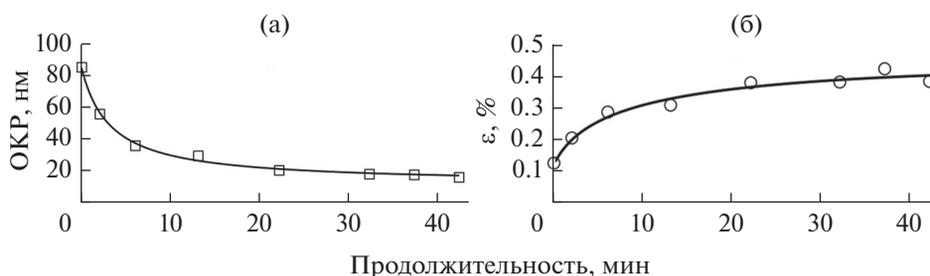


Рис. 2. Изменение размера ОКР (а) и величин микронапряжений (б) галенита в ходе механоактивации.

21 нм. С увеличением продолжительности помола до 42 мин средние размеры кристаллитов PbS уменьшились незначительно – до 17 нм. Что касается параметров ЭЯ, то продолжительность помола не более 22 мин практически не влияет на них, при этом величины микродеформаций возрастают от 0.12 до 0.37%. Дальнейшая механоактивация повышает значения параметров ЭЯ при слабом влиянии на деформацию кристаллитов.

В табл. 1 приведены результаты рентгенографического анализа исходного и активированных образцов галенита, а также оценка количества запасенной при механоактивации энергии. В расчетах по уравнениям (3)–(6) для галенита, по данным [24], приняты следующие значения:  $E_{surf} = 0.59 \text{ Дж/м}^2$ ,  $E_Y = 64.8 \times 10^9 \text{ Па}$ ,  $V_{mol} = 31.5 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ . Величина  $E_{latt}$ , рассчитанная по ме-

Таблица 1. Изменение значений параметров ЭЯ, размеров ОКР (D) и микродеформаций (ε), а также вкладов запасенной энергии ( $\Delta E_d, \Delta E_D, \Delta E_\epsilon, \Delta E_\Sigma$ ) в процессе механоактивации галенита

Продолжительность механоактивации, мин	Параметры элементарной ячейки		D, нм	ε, %	ΔE <sub>d</sub>	ΔE <sub>ε</sub>	ΔE <sub>D</sub>	ΔE <sub>Σ</sub>	
	a, нм	V, нм <sup>3</sup>			кДж/моль			кДж/моль	Дж/г
					ΔE <sub>d</sub>	ΔE <sub>ε</sub>	ΔE <sub>D</sub>	ΔE <sub>Σ</sub>	ΔE <sub>Σ</sub>
0	0.5929	0.2085	86.8	0.12	—	—	—	—	—
6	0.5930	0.2085	36.9	0.28	0.81	0.02	1.73	2.56	10.7
13	0.5930	0.2085	30.7	0.30	0.36	0.02	2.35	2.73	11.4
22	0.5930	0.2085	21.4	0.37	0.65	0.04	3.93	4.61	19.3
32	0.5933	0.2089	19.2	0.38	5.68	0.04	4.53	10.26	42.9
37	0.5936	0.2092	18.9	0.42	10.13	0.05	4.62	14.80	61.8
42	0.5937	0.2093	17.2	0.38	11.43	0.04	5.20	16.66	69.6

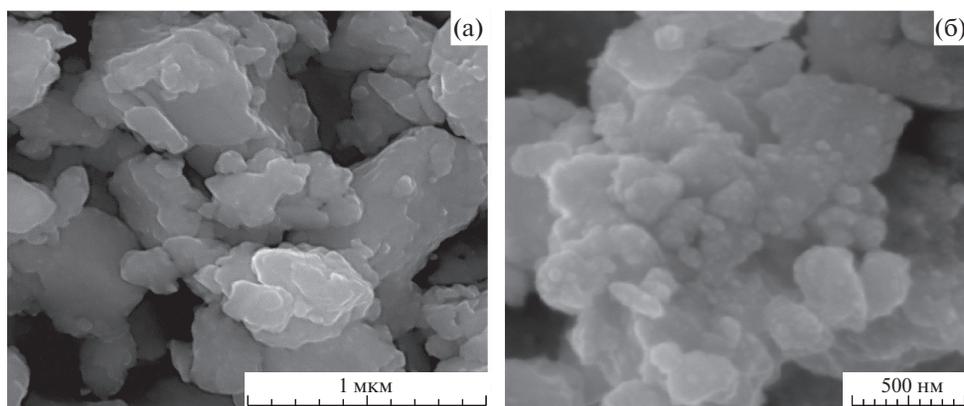


Рис. 3. Морфология частиц галенита, механоактивированного в течение 2 (а) и 42 мин (б).

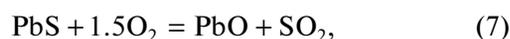
тоду Ферсмана [25], составила  $3.0 \times 10^6$  Дж/моль. Оценка энергосодержания галенита в процессе механоактивации показала, что с увеличением продолжительности измельчения количество запасенной энергии в нем возрастает. Наибольший вклад в первые минуты помола (до 22 мин) вносит энергия, связанная с изменением ОКР, в дальнейшем основное повышение энергосодержания в образце обусловлено изменением параметров ЭЯ кристаллической решетки. Вклад аккумулированной энергии, затраченной на создание микродеформаций, незначителен — не более 50 Дж/моль. Суммарное количество запасенной энергии после механоактивации галенита продолжительностью 42 мин составило 16.66 кДж/моль.

Согласно данным электронной микроскопии (рис. 3), механоактивация продолжительностью 2 мин привела к уменьшению размера частиц до  $<0.5$  мкм, а в течение 42 мин — до 103 нм. В целом при длительном измельчении размер частиц менялся в пределах 87–48 нм, образующиеся конгломераты имели размер до 310 нм. Состав частиц после механоактивации близок к стехиометрическому — PbS.

При нагреве ( $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в потоке воздуха начало окисления неактивированного галенита (крупность частиц менее 0.063 мм) зафиксировано при  $300^\circ\text{C}$ . Оно выразилось в повышении массы образца и появлении небольшого экзотермического эффекта с началом/максимумом при  $305/327^\circ\text{C}$ , сопровождающегося выделением  $\text{SO}_2$  (рис. 4). В интервале температур  $300\text{--}876^\circ\text{C}$  повышение массы составило 9.49%, причем ее наиболее интенсивное изменение имеет место выше  $770^\circ\text{C}$ . Дальнейший нагрев образца от 876 до  $1000^\circ\text{C}$  приводит к снижению его массы, сопровождающемуся выделением диоксида серы, что можно объяснить не только частичной возгонкой образовавшегося PbO, но и продолжением процесса окисления PbS. На кривой ДСК выявлены экзотермические эффекты с началом/максимумом  $490/584$  и  $774/851^\circ\text{C}$ , коррелирующие с выделением диоксида серы в газовую фазу. Интервал

$770\text{--}900^\circ\text{C}$  характеризуется образованием  $\text{SO}_2$  с максимумом при температуре, совпадающей с экстремумом экзотермического эффекта ( $851^\circ\text{C}$ ). Незначительное повышение ионного тока, характерного для  $\text{SO}_3$ , по-видимому, вызвано окислением диоксида серы. Результаты термического анализа показали, что при нагреве галенита в потоке воздуха возникают экзотермические эффекты, обусловленные реакциями окисления. Эндотермический эффект при  $914/947^\circ\text{C}$ , по данным [26], свидетельствует об образовании жидкой фазы в соответствии с диаграммой плавкости системы  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4\text{--}2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ .

При нагреве галенита в кислородсодержащей среде могут протекать следующие реакции [27, 28]:



Исходя из термодинамических расчетов эти реакции при нагреве сульфида свинца на воздухе термодинамически вероятны, однако константы равновесия ( $K$ ) реакций (7) и (8) значительно ниже, чем реакции (9), особенно в области низких температур (рис. 5). Полученные данные указывают на большую термодинамическую вероятность образования  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  в исследованной области температур в сравнении с  $\text{PbSO}_4$  и PbO.

Продуктами окисления галенита в зависимости от температуры [23–27], могут быть  $\text{PbSO}_4$  ( $300^\circ\text{C}$ ),  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  ( $600^\circ\text{C}$ ),  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  ( $800^\circ\text{C}$ ),  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  ( $900^\circ\text{C}$ ) и PbO с небольшим количеством  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  и  $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  ( $1000^\circ\text{C}$ ). Однако, как установлено в настоящей работе, в условиях, обеспечивающих равнодоступность поверхности (малые навески) и удаление  $\text{SO}_2$  из реакционной зоны (поток газа), механизм и последовательность реакций несколько меняются, что связано с минимизацией взаимодействия галенита с сернистым газом. Так, в продуктах нагрева галенита до  $450^\circ\text{C}$  рентгенографически не определены другие

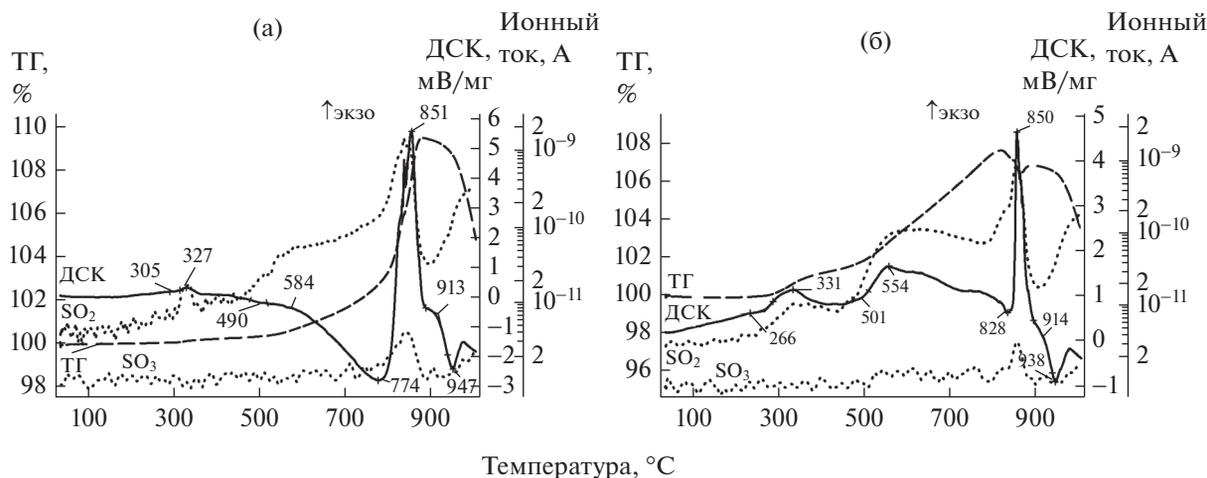


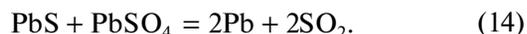
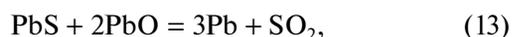
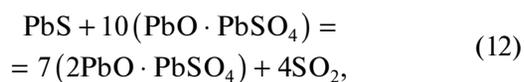
Рис. 4. Изменения массы (ТГ), теплового потока (ДСК) и ионных токов для атомных масс 64 (SO<sub>2</sub>) и 80 а. е. м. (SO<sub>3</sub>) при нагреве (20°С/мин) на воздухе исходного (а) и механоактивированного в течение 42 мин (б) образцов галенита.

фазы кроме исходного соединения. После нагрева до 750°С в потоке воздуха прибавь массы образца составила 2.07%, при этом в полученных продуктах, кроме галенита, выявлено около 4% PbO · PbSO<sub>4</sub> и 1% PbSO<sub>4</sub>.

Окисление механоактивированных (тонкодисперсных) образцов отличается от исходного галенита увеличением массы уже в интервале температур 250–550°С (рис. 4 и 6). Так, термообработка на воздухе механоактивированных в течение 2 мин образцов приводит к повышению массы на 0.78% (400°С), 2.36% (600°С) и 5.24% (800°С). Около 845°С происходит снижение (на 2.56%) массы, сопровождающееся выделением SO<sub>2</sub>. Дальнейший нагрев до 893°С ведет к увеличению массы и затем к ее снижению выше указанной температуры. Изменения массы при окислении образцов, подвергнутых механоактивации продолжительностью более 2 мин, идентичны, но более выражены. Снижение массы в области 810–860°С характерно для окисления всех активированных образцов, оно сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом и выделением SO<sub>2</sub> в газовую фазу.

РФА продуктов взаимодействия галенита с кислородом воздуха показал (рис. 7, табл. 2 и 3), что механоактивированные образцы на начальной стадии образуют в основном сульфат (500°С), а затем окисульфаты — PbO · PbSO<sub>4</sub> (750°С) и 2PbO · PbSO<sub>4</sub> (870°С). Образование окисульфатов в активированных образцах протекает при более низких температурах, чем в образцах, не подвергнутых такой обработке. Развитая реакционная поверхность у активированных образцов, формирование слоя окисульфатов, менее плотного в сравнении с галенитом, способствуют окислению PbS, что объясняет уменьшение массы в интервале 810–860°С. Наряду с этим, согласно данным [28–30], не исключено взаимодействие PbS с продук-

тами окисления по реакциям (10)–(14), приводящим к выделению SO<sub>2</sub>:



Нагрев образцов выше 980°С сопровождается выделением SO<sub>2</sub> и уменьшением массы, что характерно для процессов разложения сульфатов

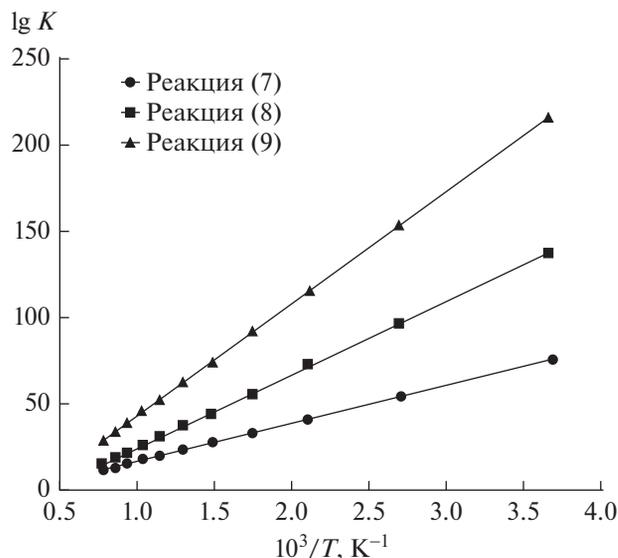


Рис. 5. Температурные зависимости констант равновесия (lg K) реакций (7)–(9) при окислении галенита.

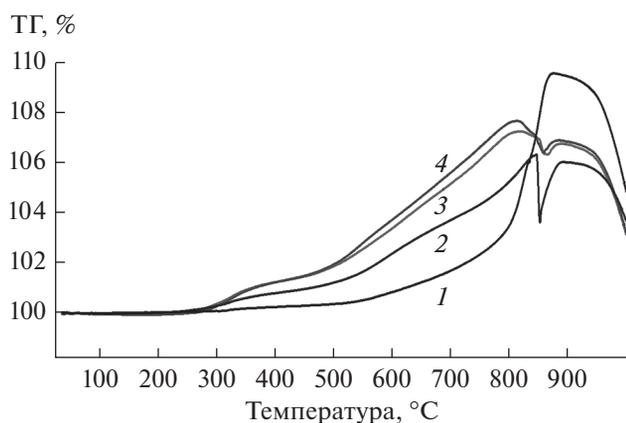
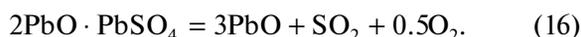
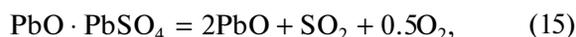


Рис. 6. Изменения массы (ТГ) при нагреве (20°C/мин) на воздухе образцов галенита до (1) и после механоактивации продолжительностью 2 (2), 22 (3) и 42 мин (4).



Результаты экспериментов показали, что окисление как механоактивированных, так и не подвергнутых активации образцов сопровождается как минимум тремя экзотермическими и одним эндотермическим эффектами. Сопоставление температур и теплот эффектов (табл. 4) свидетельствует о том, что механоактивация снижает (от 305 до 260°C) температуру начала первого экзотер-

мического эффекта, но значительно повышает его теплоту (от 14 до 110 Дж/г). Также повышаются теплоты второго (478–508°C) экзотермического эффекта. Имеет место небольшое снижение экстремумов температур для образцов, подвергнутых длительной механоактивации. Наибольшее влияние механоактивация оказывает на величину теплового эффекта с максимумом при 850–855°C, которая снижается в 2.6–3.9 раза. Влияние продолжительности механоактивации на температуры и теплоты эндотермического эффекта незначительно, что объясняет однотипность реакций на завершающей стадии процесса.

Таким образом, механоактивация влияет на процесс окисления галенита воздухом, в частности, смещает тепловыделение в область более низких температур. Полученные данные свидетельствуют о слабой зависимости теплот экзотермических эффектов механоактивации образцов при продолжительности свыше 22 мин, что, исходя из данных рентгенографических расчетов (табл. 2, 3), обусловлено в основном изменением размеров ОКР кристаллитов галенита на начальной стадии механоактивации. Запасенная при этом энергия вносит свой вклад в повышение величин теплот как первого, так и второго экзотермических эффектов при окислении галенита.

На основании изложенного предложен следующий механизм окисления механоактивированного галенита: первоначально происходит окисление

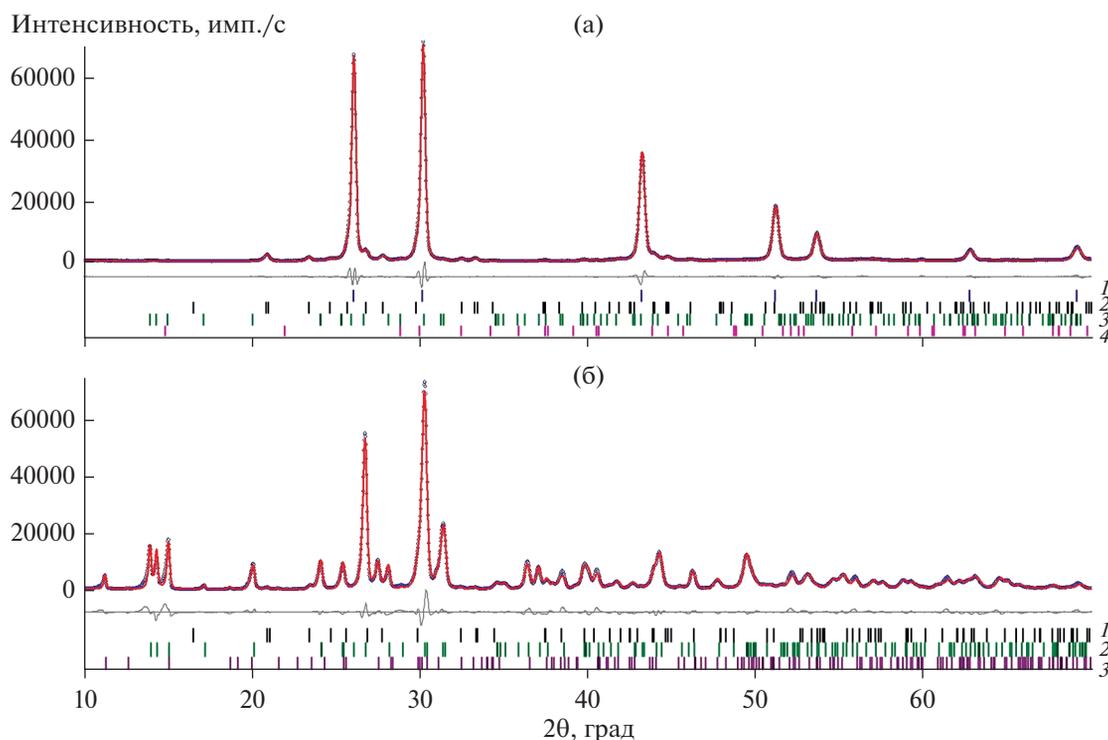


Рис. 7. Дифрактограммы продуктов нагрева от 35 до 500°C (а) и от 35 до 870°C (б) механоактивированного в течение 42 мин галенита в потоке (50 см<sup>3</sup>/мин) воздуха (номера фаз соответствуют их номерам в табл. 2 (а) и табл. 3 (б)).

**Таблица 2.** Фазовый состав и параметры ЭЯ продуктов окисления механоактивированного в течение 42 мин галенита при нагреве от 35 до 500°C на воздухе (рис. 7)

№	Название фазы	Пр. гр.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$ , град	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>	Содержание, мас. %	PDF-4
			нм						
1	Галенит PbS	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	0.5920	—	—	—	0.2075	81.2	04-004-4329
2	Англезит Pb(SO <sub>4</sub> )	<i>Pnma</i>	0.8448	0.5383	0.6927	—	0.3150	16.2	04-012-0280
3	Ланаркит Pb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )O	<i>C2/m</i>	1.3760	0.5689	0.7046	116.0	0.4958	1.6	04-015-4807
4	Массикот PbO	<i>Pbcm</i>	0.5953	0.5509	0.4798	—	0.1574	0.9	04-007-2183

**Таблица 3.** Фазовый состав и параметры ЭЯ продуктов окисления механоактивированного в течение 42 мин галенита при нагреве от 35 до 870°C на воздухе (рис. 7)

№	Фаза	Пр. гр.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$ , град	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>	Содержание, мас. %	PDF-4
			нм						
1	Англезит Pb(SO <sub>4</sub> )	<i>Pnma</i>	0.8421	0.5375	0.6949	—	0.3146	3.4	04-012-0280
2	Ланаркит Pb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )O	<i>C2/m</i>	1.3683	0.5673	0.7030	115.79	0.4914	77.1	04-015-4807
3	$\alpha$ -Pb <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )O <sub>2</sub>	<i>P21/m</i>	0.7150	0.5750	0.8009	102.28	0.3217	19.5	04-016-4406

**Таблица 4.** Влияние механоактивации на температуры и теплоты термических эффектов при окислении галенита в потоке воздуха

Продолжи- тельность активации, мин	<i>t</i> <sub>1</sub> , °C	$\Delta Q_1$ , Дж/г	<i>t</i> <sub>2</sub> , °C	$\Delta Q_2$ , Дж/г	<i>t</i> <sub>3</sub> , °C	$\Delta Q_3$ , Дж/г	<i>t</i> <sub>4</sub> , °C	$\Delta Q_4$ , Дж/г
	экзотермические эффекты						эндотермичес- кий эффект	
0	305/327	—14	490/584	—87	770/851	—957	913/947	114
2	307/331	—10	508/580	—140	797/852	—367	890/927	110
6	244/331	—99	487/581	—235	838/856	—257	913/935	77
13	255/328	—103	492/569	—266	829/863	—309	910/937	91
17	262/337	—85	492/577	—320	832/854	—308	914/943	100
22	260/331	—96	493/564	—259	831/855	—258	910/940	94
32	261/331	—109	478/563	—239	831/855	—251	912/940	83
42	266/331	—102	498/554	—297	828/850	—266	914/938	97

поверхности PbS с образованием пленки оксида (PbO); диффузия кислорода через эту пленку ведет к образованию сульфатов и окисульфатов как продуктов взаимодействия PbSO<sub>4</sub> и PbO; при температурах выше стабильности PbSO<sub>4</sub> происходит его распад с выделением SO<sub>2</sub>. Уменьшение массы в области 810–860°C, по-видимому, обусловлено взаимодействием PbSO<sub>4</sub> и PbO · PbSO<sub>4</sub> с галени- том. Высокая дисперсность частиц механоактиви- рованного слоя сульфида и отвод газов позволили исключить образование металлического свинца.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механоактивация галенита в планетарной мельнице сопровождается образованием дис- персных частиц размером 50–100 нм. Запасенная

при механоактивации энергия на начальном этапе обусловлена в основном изменением размеров ОКР, а с увеличением продолжительности измель- чения существенный вклад вносит изменение па- раметров ЭЯ.

Высокотемпературное окисление механоак- тивированного галенита при нагреве до 1000°C в потоке воздуха протекает в несколько стадий, со- пряженных с формированием оксидного поверх- ного слоя, сульфатов и окисульфатов с после- дующим их разложением. Высокая дисперсность отдельных частиц галенита и отвод газов из реакци- онной зоны обеспечили проведение процесса окис- ления без образования металлического свинца.

Определены температуры и теплоты образова- ния отдельных составляющих процесса окисления галенита воздухом в исходном и активированном

состояниях. При окислении галенита механоактивация смещает тепловыделение в область более низких температур. Для механоактивированных образцов характерны экзотермические эффекты образования сульфата (85–109 Дж/г), оксисульфатов (140–320 Дж/г), активного взаимодействия сульфата и оксисульфатов с галенитом и его окисления кислородом воздуха (251–367 Дж/г), а также эндотермический эффект (до 110 Дж/г), отвечающий плавлению образовавшихся продуктов.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования “Урал-М”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марченко Н.В., Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М.* Металлургия тяжелых цветных металлов: электрон. уч. пособие. Красноярск: ИПК СФУ, 2009. 394 с.
2. *Кулебакин В.Г.* Превращение сульфидов при активировании. Новосибирск: Наука, 1983. 209 с.
3. *Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н.* Активация минералов при измельчении. М.: Недра. 208 с.
4. *Литвинцев В.С., Мельникова Т.Н., Ятлукова Н.Г., Литвинова Н.М.* Механоактивация в процессах рудоподготовки // Горный журн. 2006. № 6. С. 95–96.
5. *Hu Hui-ping, Chen Qi-yuan, Yin Zhou-lan, He Yue-hui, Huang Bai-yun.* Mechanism of Mechanical Activation for Sulfide Ores // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007. V. 17. P. 205.  
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60073-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60073-9)
6. *Baláz P.* Extractive Metallurgy of Activated Minerals. Kosice: Elsevier, 2000.
7. *Хамхаи А., Медведев А.С., Крылова Л.Н.* Изменения фаз минералов при переработке сульфидного медного концентрата // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 1. С. 35–40.  
<https://doi.org/10.3103/S1067821207010075>
8. *Baláz P.* Influence of Solid State Properties on Ferric Chloride Leaching of Mechanically Activated Galena // Hydrometallurgy. 1996. V. 40. № 3. P. 359–368.  
[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00011-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00011-5)
9. *Godočiková E., Baláz P., Bastil Z., Barabec L.* Spectroscopic Study of the Surface Oxidation of Mechanically Activated Sulphides // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 200. P. 36–47.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00609-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00609-8)
10. *Tian L., Zhang T.A., Liu Y., Lv G.Z., Tang J.J.* Oxidative Acid Leaching of Mechanically Activated Sphalerite // Can. Metall. Q. 2017. V. 57. № 1. P. 59–69.  
<https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1367884>
11. *Hu H.P., Chen Q., Yin Z., Zhang P., Ye L.* The Thermal Behavior of Mechanically Activated Galena by Thermogravimetry Analysis // Metall. Mater. Trans. A. 2003. V. 34. № 13. P. 793–797.  
<https://doi.org/10.1007/s11661-003-0114-0>
12. *Baláz P., Baláz M., Achimovičová M., Vujňáková Z., Dutková E.* Chalcogenide Mechanochemistry in Materials Science: Insight into Synthesis and Applications (a Review) // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 11851–11890.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1174-7>
13. *Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Дорогина Г.А., Упоров С.А., Пряничников С.В.* Структура и физические свойства природных сфалеритов и галенита Дальнегогорского месторождения в области температур 4–300 К // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 8. С. 1242–1253.  
<https://doi.org/10.1016/j.rgg.2017.07.010>
14. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD. 2019.
15. DIFFRAC. EVA V5 Bruker AXS 2010–2018.
16. *Laugier J., Checkcell Bochu B.* LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. ENSP Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46, 38042 Saint Martin d’Heres, France. 2004.  
<http://www.ccp14.ac.in/tutorial/lmgp/>
17. *Rietveld H.M.* Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. P. 151–152.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
18. DIFFRAC<sup>Plus</sup>. TOPAS Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbrückenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
19. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
20. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database HSC. Version 6.2.8.
21. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Росторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСиС, 1994. 328 с.
22. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. 2. М.: Изд-во МГУ, 1978. 278 с.
23. *Богатырева Е.В., Ермилов А.Г.* Оценка эффективности механоактивации лопаритового концентрата // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 9. С. 1115–1121.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168511090032>
24. *Зуев В.В.* Конституция, свойства минералов и строение земли (энергетические аспекты). СПб: Наука, 2005. 402 с.
25. *Ферсман А.Е.* Избранные труды. Т. 4. М.: АН СССР, 1958. 588 с.
26. *Morgan D.J., Warne S.St.J., Warrington S.B., Nancarrow P.H.A.* Thermal Decomposition Reactions of Caledonite and their Products // Mineral. Mag. 1986. V. 50. P. 521–526.  
<https://doi.org/10.1180/minmag.1986.050.357.16>
27. *Abdel-Rehim A.M.* Thermal and XRD Analysis of Egyptian Galena // J. Therm. Anal. Cal. 2006. V. 86. № 2. P. 393–401.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-005-6785-6>
28. *Ajersch F., Benlyamani M.* Thermogravimetric Identification and Analysis of Reaction Products During Oxidation of Solid or Liquid Sulfides // Thermochim. Acta. 1989. V. 143. P. 221–237.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)85061-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)85061-0)
29. *Malinowski C.* Analysis of the Chemical Reaction between PbSO<sub>4</sub> and PbS // Thermochim. Acta. 1987. V. 119. P. 329–336.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)80269-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)80269-1)
30. *Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А.* Окисление нанокристаллического сульфида свинца на воздухе // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 12. С. 1951–1957.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611120448>